



HAL
open science

Réflexions pour une approche intégrée de la prévention des risques chimiques

Hubert Monnier

► **To cite this version:**

Hubert Monnier. Réflexions pour une approche intégrée de la prévention des risques chimiques. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2022. tel-03924050

HAL Id: tel-03924050

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03924050>

Submitted on 5 Jan 2023

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.

Université de Lorraine



Ecole doctorale SIMPPE

Sciences et Ingénierie des Molécules, des Produits, des Procédés, et de l'Energie

Habilitation à diriger des Recherches

soutenue par

Hubert MONNIER

Responsable d'études INRS

Institut National de Recherches et de Sécurité

Réflexions pour une approche intégrée de la prévention des risques chimiques

le 2 décembre 2022 à l'ENSIC, Nancy

Composition du Jury :

Rapporteurs

Christophe GOURDON, Professeur à l'Université de Toulouse, ENSIACET, LGC, Toulouse

Isabelle POLAERT, Maître de Conférences HDR, Université de Normandie, INSA, LSPC, Rouen

Valérie TSCHAMBER, Professeur à l'Université de Haute Alsace, IRJBD, Mulhouse

Examineurs

Annabelle COUVERT Professeur, ENSC, Rennes

Laurent FALK (parrain scientifique) DR CNRS, LRGP CNRS, Nancy

Louis LAURENT, Directeur des études et recherches à INRS, Vandœuvre-lès-Nancy

Marie-Hélène MANERO, Professeur à l'Université de Toulouse, IUT, LGC, Toulouse (Présidente)

Invité

Michel LEBRUN, Ingénieur Conseil, CARSAT Auvergne, Clermont-Ferrand

Remerciements

Cette Habilitation à Diriger des Recherches est l'expression d'une vraie curiosité pour la prévention, comme valeur produite, dont je ne suis pas initialement familier. Comprendre les besoins, les disparités selon les métiers et les entreprises, observer ce savant mélange de détresse et de ténacité chez les opérateurs et analyser la viabilité et les limites d'une réponse scientifique et technique apportée, a nécessité de se plonger dans l'histoire de la prévention et de rappeler certaines bases du *chemical engineering*.

Le plaisir a été d'engager une recherche, du terrain à la proposition de solutions de prévention, avec la volonté constante de réduire le risque chimique et de façon générale d'espérer apporter du bien-être à des salariés qui en ont grand besoin.

Ce travail représente à peu de choses près 26 ans d'une carrière de chercheur et d'enseignant-chercheur menée à Nancy. 26 années riches et bien remplies, qui sont passées très vite. 26 années qui m'ont donné l'occasion de rencontrer et de côtoyer des collègues, des amis et parfois plus que je tiens tout particulièrement à remercier aujourd'hui. Car ce travail doit beaucoup à tous ceux avec qui j'ai partagé mes idées, mes doutes, mes projets, ma vie.

D'abord mes parents pour leur accompagnement et leur confiance car il en a fallu, j'imagine, lorsque son gosse rentre en LEP à 16 ans pour tenter de décrocher un BEP... Et puis Anne-Marie et Henri, peut-être mes seconds parents, pour avoir accepté de me prendre, avec eux, en thèse et pour m'avoir donné ce goût de la recherche et de l'enseignement. J'ai une pensée profonde pour eux deux.

Ensuite, les collègues que l'on retrouve dans la seconde partie du manuscrit à travers toutes les interactions, tous les échanges de points de vue, tout le temps agréablement passé. Je pense notamment à mes très chers collègues du LRGP, Daniel, Emilien, François, Jean-François, Thibaut, Steve, ainsi que la dreamteam, avec PAQ, Razak, Roda et à l'équipe des chimistes de l'ANR NOA, Gerald, Guillaume, Jean-Louis et Michaël. Enfin, que la ribambelle d'étudiants, Abdoulaye, Ayoub, Cloé, Duy, Fatima, Florian, Florine, Giannis, Neïla, Tsilla, Réda,... trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude pour tout le travail qu'ils ont fourni.

La modeste ambition de ce travail a été de montrer à travers deux exemples de risques chimiques, une réalité et, à défaut de proposer des réponses, d'interroger le lecteur et l'auditeur. Je remercie vivement Christophe Gourdon, Isabelle Polaert et Valérie Tschamber pour avoir accepté de rapporter sur ce travail. Chacun d'eux a apporté par sa thématique de recherche un éclairage particulier et une émotion propre à notre histoire commune. J'adresse également un remerciement sincère aux autres membres de mon jury Annabelle Couvert, Louis Laurent, Michel Lebrun et à notre Présidente, Marie-Hélène Manero. Je tiens aussi plus particulièrement à remercier Laurent Falk, mon parrain scientifique, pour sa confiance et tous ses conseils avisés au cours de ces 26 années. Tous ont permis, par leurs questions et leurs interrogations, des échanges nourris le jour de la soutenance et peut-être une prise de conscience de la part des auditeurs d'une sorte d'urgence à améliorer les conditions de travail des salariés d'une manière ou d'une autre.

Je souhaite remercier très chaleureusement Lien Wioland ma marraine INRS, pour les échanges et ses conseils en analyse comportementale, mon meilleur ami Jérôme Rebelle et ma Nathalie pour leur ouverture d'esprit, leurs remarques constructives, les relectures du manuscrit et la correction de l'exposé. Et puis ce travail s'est également nourri des projets collectifs et des échanges scientifiques noués, depuis longtemps déjà, avec mes camarades de l'INRS, merci tout particulièrement au p'tit Mathieu, Juliette, Cathoche, la grande Stéphanie et Frambois.

Sur un plan plus personnel, sans s'en rendre compte, la relation avec ceux qui me sont proches, au quotidien, m'a permis de maintenir cet équilibre tant nécessaire, notamment lors des soirées Barami ou « Mich-Mich ». Merci à vous les « gros », à votre humour et à votre esprit, Dominique, Ghislain, Jean-Yves, Romain, et plus particulièrement Augustin pour ces soirées rugby, ainsi qu'à leur compagne et bambins. Aussi, passer du temps à cavalier dans nos montagnes ou à participer à des entraînements du « Mossad » a aussi été une source de plaisir quoiqu'on en pense. Un grand merci à Delphine, Fabien, Gérard (mon préféré), Jérôme, Jérôme, Marie, Marion, Nicolas, Stéphane, et Xavier. Je ferai tout pour que cela continue.

Enfin, et surtout, merci à mes proches, mon épouse Nathalie et mes deux filles, Emma et Louise qui font de ma vie une fierté et un bonheur.

à Anne-Marie, à Jean-Luc

Table des matières

Curriculum Vitae.....	1
Activités d'enseignement.....	5
Responsabilités administratives et scientifiques.....	7
Encadrements effectués et programmes de recherche adossés.....	9
Formations suivies.....	12
Production scientifique.....	13
Activités de recherche.....	18
La séparation.....	20
La réaction.....	37
Conclusions et perspectives.....	45
Résumé du projet de recherche.....	48
Projet de recherche.....	57
1 Introduction.....	59
1.1 Réflexion n°1 : « le confinement des procédés ».....	62
1.2 Réflexion n°2 : « Les nouveaux procédés et les nouveaux produits ».....	63
1.3 Réflexion n°3 : « La conception d'outils ou de méthodologies ».....	64
1.4 Conclusion.....	65
2 Savoir.....	67
2.1 Phénomènes de transports.....	68
2.2 Notion d'étape limitante.....	69
2.3 Transport en phase continue.....	72
2.3.1 Application de la DTS numérique aux réacteurs à haute température.....	73
2.3.2 Règles à respecter en lit fixe.....	75
2.3.3 Le lit fluidisé en dernier recours.....	77
2.4 Transfert externe.....	77
2.4.1 Détermination des conductances au transfert.....	78
2.4.2 Evaluation du flux maximal – application à la cémentation.....	80
2.4.3 L'enjeu de la limitation – cas du capteur passif NO _x	83
2.5 Transfert interne.....	85
2.5.1 Le modèle pseudo homogène.....	85
2.5.2 La migration et les limites des modèles diffusifs.....	87
2.6 Adsorption gaz-solide.....	89

2.6.1	L'équilibre thermodynamique	91
2.6.2	La dynamique.....	104
2.7	Loi de vitesse surfacique et verrous technologiques	114
2.7.1	Le critère de Thiele.....	115
2.7.2	L'efficacité du réacteur.....	117
2.7.3	Le nombre de Biot.....	119
2.8	Modélisation moléculaire	123
2.9	Conclusion et perspectives	130
3	Savoir-faire.....	131
3.1	Proposer une prévention collective	132
3.2	Maintenir une protection individuelle.....	137
3.3	Privilégier la protection des salariés à celle de l'environnement.....	141
3.4	Développer un partenariat robuste.....	143
4	Faire	147
4.1	Modéliser.....	147
4.1.1	Modélisation moléculaire : le criblage.....	149
4.1.2	Sensibilité des paramètres : notions	151
4.1.3	Modèle cinétique : prise en compte des suies	152
4.2	Expérimenter.....	156
4.2.1	Déterminer la loi cinétique de cémentation gazeuse basse pression.....	156
4.2.2	Hypothèses et modèle de réacteur.....	158
4.2.3	Conditions géométriques et écoulement.....	158
4.2.4	Réacteur parfaitement agité	162
4.2.5	Aspect thermique	162
4.2.6	Effet de la raréfaction	164
4.3	Structurer ou synthétiser un matériau adsorbant.....	166
4.4	Développer un capteur passif sélectif	170
5	Faire-Savoir.....	173
5.1	Histoire de la prévention des risques professionnels	173
5.2	Contrats, responsabilités et orientations de la prévention	180
5.2.1	Le risque.....	180
5.2.2	Le contrat au 19 ^{ème} siècle.....	181
5.2.3	La « responsabilité sans faute » (fin 19 ^{ème} début 20 ^{ème} siècle).....	181
5.2.4	Vers une vision élargie de la prévention (fin du 20 ^{ème} siècle)	182
5.2.5	Conclusion.....	183

5.3	L'humain au centre.....	183
5.3.1	Développer une culture de la prévention.....	184
5.3.2	Le comportement, définition.....	185
5.3.3	Modifier le comportement en entreprise.....	187
5.4	Enseigner la prévention des risques.....	188
5.4.1	L'enseignement secondaire.....	189
5.4.2	L'enseignement supérieur.....	189
5.4.3	La formation en alternance.....	190
5.5	Imaginer la prévention comme une « valeur ».....	190
5.6	Conclusion.....	191
6	Conclusion.....	193
7	Annexes.....	195
7.1	ANNEXE 1 : La cémentation gazeuse basse pression.....	195
7.2	ANNEXE 2 : Liste des 16 HAP de l'EPA US et leur classification par le CIRC.....	198
7.3	ANNEXE 3 : Les suies - Généralités.....	201
7.4	ANNEXE 4 : Les oxydes d'azote.....	204
7.5	ANNEXE 5 : Problématique et Fonctionnement du moteur diesel.....	206
7.6	ANNEXE 6 : Diffusivité moléculaire.....	210
7.7	ANNEXE 7 : Limite d'explosivité et de détonation de l'acétylène.....	214
7.8	ANNEXE 8 : Profil de concentration en NO _x aux abords d'un capteur passif.....	216
7.9	ANNEXE 9 : Equilibre, constantes et loi de vitesse d'adsorption et de désorption.....	218
7.10	ANNEXE 10 : Enthalpie d'adsorption en fonction de la chaleur isostérique.....	223
7.11	ANNEXE 11 : Interpolation d'une isotherme par le modèle de Langmuir.....	227
7.12	ANNEXE 12 : Calcul de la concentration en eau dans un échappement diesel.....	229
7.13	ANNEXE 13 : Adsorption et réaction chimique – lois de vitesse.....	231
7.14	ANNEXE 14 : Démonstration des termes du bilan matière.....	235
7.15	ANNEXE 15: Mise en place des équations bilan en présence du transfert en macro et meso pores	238
7.16	ANNEXE 16 : Le lit fluidisé, en dernier recours.....	239
7.17	ANNEXE 17: Modélisation d'un four de cémentation gazeuse basse pression.....	240
7.18	ANNEXE 18 : Mécanismes de formation de NO, NO ₂ et HNO ₃ au sein d'une faujasite NaY	243
7.19	ANNEXE 19 : Résumé du projet ANR NOA.....	244
7.20	ANNEXE 20 : Neuf principes généraux de la prévention inscrits dans le code du travail français	245
7.21	ANNEXE 21 : Substituer un produit et un procédé.....	246

7.22	ANNEXE 22 : Fiabilité d'un électrofiltre pour traiter les HAP en cémentation gazeuse basse pression.....	249
7.23	ANNEXE 23 : Analyse de sensibilité - Méthode de criblage de Morris.....	251
7.24	ANNEXE 24 : Hypothèse du réacteur piston – nombre de Péclet, Pe	252
7.25	ANNEXE 25 : Plan du réacteur à lit fixe pour étudier la réaction de surface en cémentation gazeuse basse pression.....	254
7.26	ANNEXE 26 : Synthèse de la NiY et de la NiX – échange du cation compensateur de charge.....	257
8	Liste des annexes.....	263
9	Liste des figures.....	265
10	Liste des tableaux.....	273

MONNIER Hubert

Responsable d'études INRS

Né le 28 octobre 1967 à Sarcelles (95)

Nationalité Française

Marié

Deux enfants

Adresse professionnelle :

Institut National de Recherche et de Sécurité

1, rue du Morvan, CS 60027

54 519 Vandœuvre-lès-Nancy

☎ 03 83 50 20 66

hubert.monnier@inrs.fr



Situation actuelle

Depuis mai 2012

Responsable d'études à l'INRS¹, département IP², laboratoire PROCEP³. Sujets : Réduction à la source des HAP⁴ lors des opérations de pyrolyse - Typographie des secteurs et procédés générant des HAP – Émissions des moteurs diesel.

Expériences professionnelles (Figure 1)

De septembre 1999 à avril 2012

Maître de Conférences 62^{ème} section à l'IUT Nancy-Brabois, département Génie Chimique - Génie des Procédés, Université Henri Poincaré. Laboratoire d'accueil : le LRGP⁵ groupe PRISM⁶.

Sujets de recherche : Procédés propres et sûrs de traitement de COV⁷ par absorption sélective. Intensification des procédés de séparation. Distillation microstructurée. Rationalisation Energétique.

Enseignements dispensés : Chimie organique et générale, thermochimie, thermodynamique, opérations unitaires, transferts de matière et de chaleur, séchage, air humide, opérations solide fluide, séparations. Nature (CM, TD, TP). Volume horaire annuel moyen : 192+90 heures ETD. Niveau : L1, L2 et L3.

Année universitaire 1998/1999

ATER⁸ au département de Génie Chimique - Génie des Procédés de l'IUT⁹ Nancy-Brabois, Université Nancy 1 et au LSGC¹⁰, Sujets : Etude des effets des ultrasons sur le broyage d'une suspension solide-liquide et étude d'un évaporateur à film ruisselant sur ailettes spiralées.

¹ INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité

² IP : Ingénierie des Procédés

³ PROCEP : PROCédé et Épuration des Polluants

⁴ HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

⁵ LRGP: Laboratoire Réactions Génie des Procédés UPR 6811 puis UMR 7274 depuis 2011

⁶ PRISM : Procédés Photoniques, Réacteurs Intensifiés et Systèmes Microstructurés

⁷ COV : Composés Organiques Volatils

⁸ ATER : Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche

⁹ IUT : Institut Universitaire de Technologie

¹⁰ LSGC : Laboratoire des Sciences du Génie Chimique - CNRS, Nancy

De février 1998 à Juin 1998

Post-doctorat : Contrat Industriel Rhône-Poulenc effectué au LGC ¹¹ dans les équipes « Cristallisation » et « Réacteurs et Réactions Polyphasiques » sous la direction de B. Biscans et de H. Delmas. Sujet : Etude des effets des ultrasons sur la cristallisation de l'acide adipique (Figure 1).

Formation initiale

Décembre 1997

Doctorat en Génie des Procédés à l'INP ¹² de Toulouse. Thèse réalisée au LGC dans l'équipe « Réacteurs et Réactions Polyphasiques » sous la direction de A-M. Wilhelm et de H. Delmas. Sujet : Etude des effets des ultrasons sur le micromélange.

1993/1994

DEA Génie des Procédés à l'INP de Toulouse sous la direction de M. Poux et J. Bertrand. Sujet : développement d'un capteur optique pour la caractérisation de mélange de poudres.

1991/93

Licence et Maîtrise ès Sciences Physique à l'Université Paul Sabatier, Toulouse.

Activités extra-professionnelles

Course à pied (trail moyenne et longue distance), VTT, snowboard, ski, télémark, randonnée, surf

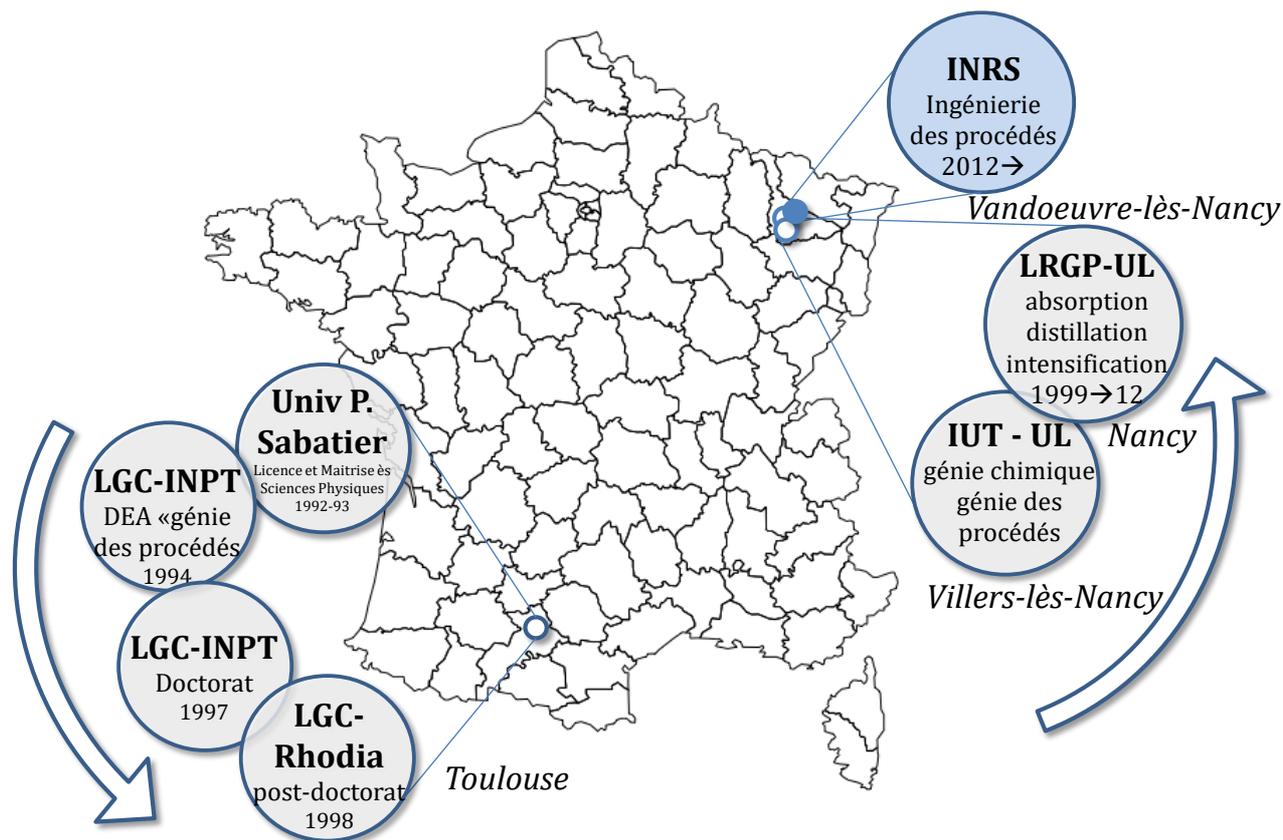


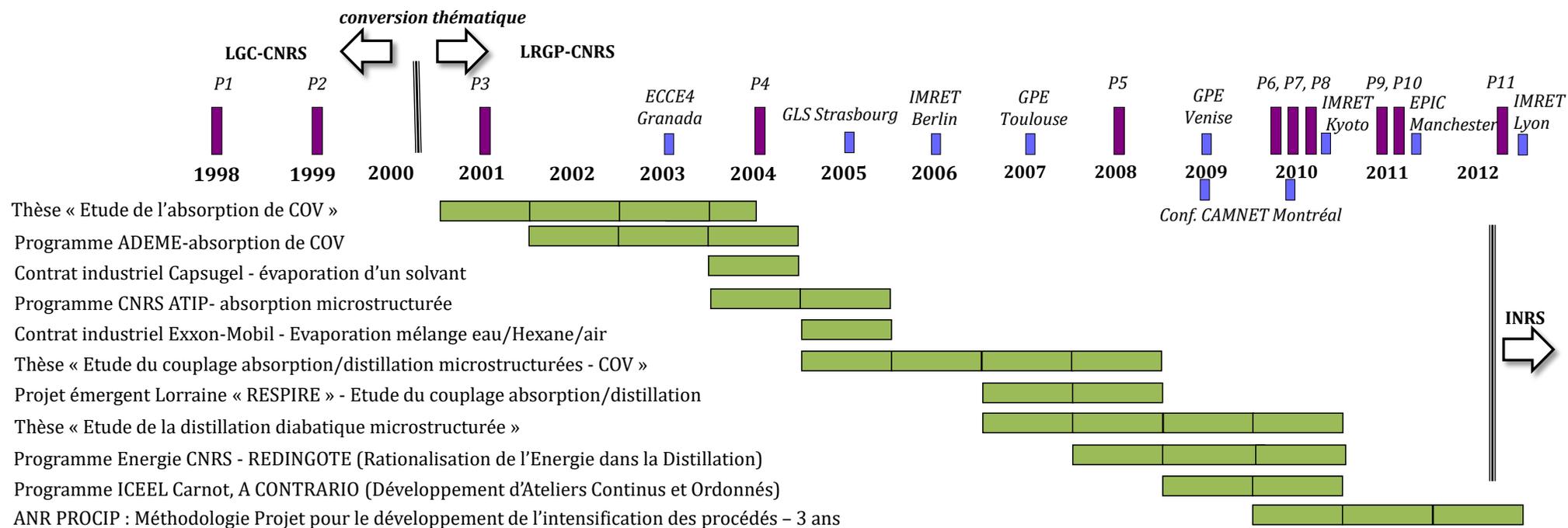
Figure 1 : Parcours universitaire et professionnel, 1994 → 2022

¹¹ LGC : Laboratoire de Génie Chimique - CNRS, Toulouse

¹² INP : Institut National Polytechnique

Résumé des activités de recherche

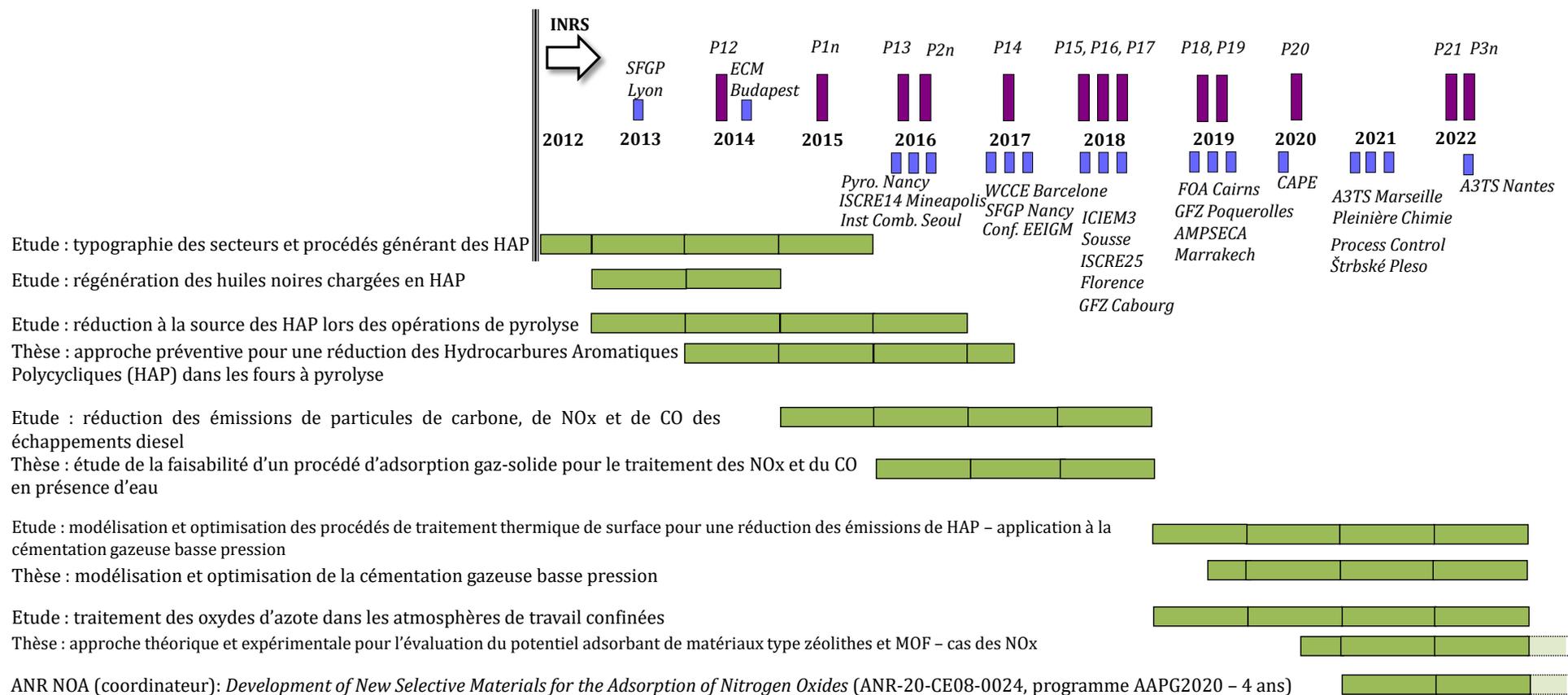
A l'Université en tant que Maître de conférences



CAMNET : CANada Centre for Mineral Energy and Technology; ECCE : European Congress of Chemical Engineering; ECM : European Combustion Meeting; EEIGM : École Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, Nancy; EPIC : European Process Intensification Conference; GLS : Gas Liquid Solid congress; IMRET : International Conference on Microreaction Technology; GPE : International Congress on Green Process Engineering. P1 : Publication numéro une

- publications
- communications

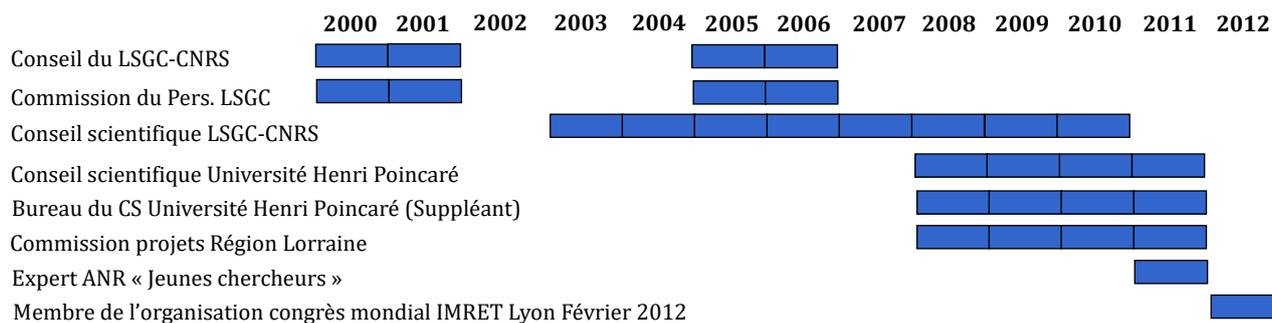
A l'INRS depuis mai 2012



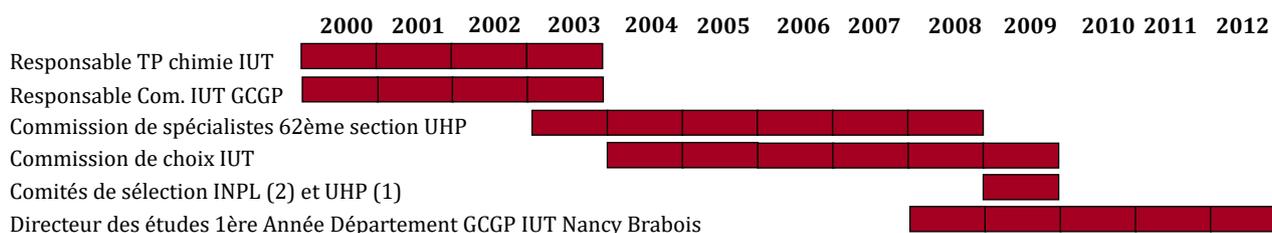
P1n : Publication(numéro)nationale; ISCRE : International Symposium on Chemical Reaction Engineering; SFGP : Société Française de Génie des Procédés; WCCE : World Congress of Chemical Engineering; ICIEM : International Conference on Integrated Environmental Management for Sustainable Development; GFZ : Congrès Français des Zéolithes; FOA : Fundamental Of Adsorption; EEIGM : École Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux

■ publications
■ communications

Résumé des animations scientifiques jusqu'à 2012



Résumé des responsabilités administratives jusqu'à 2012



Activités d'enseignement

L'enseignement de Génie Chimique - Génie des Procédés à l'IUT de Nancy-Brabois doit fournir aux étudiants de DUT¹³ des connaissances scientifiques et technologiques sur la conception, le dimensionnement, la conduite et le contrôle d'unités pilotes ou industrielles de transformations de la matière et de l'énergie. De 1999 à 2012, les enseignements que j'ai dispensés en première année sont la thermodynamique, les échanges thermiques, les séparations solide-fluide, les bilans, ainsi que les techniques graphiques. En deuxième année, les thèmes abordés ont concerné les opérations unitaires de séparation.

Mon service d'enseignement a comporté des travaux pratiques (TP), des travaux dirigés (TD) et des cours magistraux (CM) en chimie, génie chimique et génie des procédés. Le volume horaire annuel moyen des enseignements effectués représentait 192+90 heures par an (HETD¹⁴). Le public était constitué d'étudiants de premier cycle et d'industriels dans le cadre de la formation continue (Figure 2). Six cours ont été préparés (exposé, photocopié, exercices) en :

- chimie organique - grands procédés pour des étudiants de seconde année,
- thermochimie et cinétique chimique pour les étudiants de 1^{ère} année,
- transfert de matière pour les étudiants d'année spéciale (\approx 2^{nde} année),
- absorption et extraction pour des industriels dans le cadre de la formation continue,
- air humide et séchage (2^{nde} année),
- distillation (Licence Professionnelle).

¹³ DUT : Diplôme Universitaire Technologique

¹⁴ HETD : Heures Equivalentes en Travaux Dirigés

En dehors de la responsabilité des cours (et donc de l'enseignement), j'ai intégré d'autres équipes pédagogiques pour dispenser des enseignements sous forme de TP¹⁵ et de TD¹⁶. Ci-dessous la liste des enseignements dispensés classés par nature et renseignés par le public concerné.

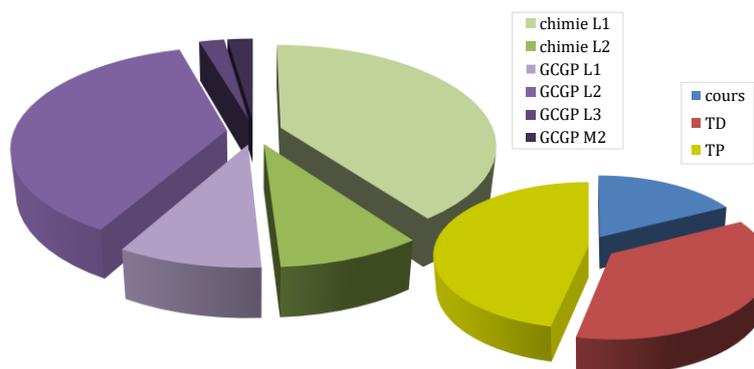


Figure 2 : Proportion en heures de la nature, du niveaux et du type d'enseignements dispensé, moyennés sur 13 ans (GCGP : Génie Chimique et Génie des Procédés)

Génie Chimique et Génie des Procédés

Il s'agit de 2/3 du volume horaire dispensé par an.

- Air humide, séchage : Cours et TD 2^{nde} année DUT (L2¹⁷),
[diagramme de l'air humide, humidification, séchage, notion d'hygroscopie, d'activité, évaporation, brouillard, capteurs, technologie]
- Transfert de matière : Cours, TD et TP 2^{nde} année DUT et formation continue (L2 et Industriels),
[absorption, extraction, mélange binaire, équilibre, diagramme triangulaire, technologie des colonnes]
- Thermodynamique : TD et TP 1^{ère} année DUT (L1),
[1^{er} et 2nd principe de la thermodynamique, changement d'état de la matière, enthalpies, capacité calorifique, chaleur, travail, équilibre, pompes à chaleur]
- Transfert de chaleur : TD et TP 1^{ère} année DUT (L1),
[notion de résistance thermique, coefficient d'échange, couche laminaire, échangeurs, changement d'état, condenseur]
- Distillation : Cours, TD et TP 2^{nde} année DUT et Licence Pro. (L2 et L3),
[distillation continue d'un mélange binaire : méthode de Mac Cabe et Thiele et de Ponchon Savarit, distillation discontinue, distillations des azéotropes et d'un mélange multi-composants]
- Techniques séparatives : TD et TP 2^{nde} année DUT (L2),
[absorption, désorption, adsorption (cycle, régénération), séparation par membranes, coagulation, floculation]
- Opérations solide - fluide : TD et TP 1^{ère} année DUT (L1),

¹⁵ TP : Travaux Pratiques

¹⁶ TD : Travaux Dirigés

¹⁷ L2 : Licence deuxième année

[dimension, forme, masse volumique réelle, surface spécifique, échantillonnage, analyse granulométrique, porosité, masse volumique apparente, écoulement à travers les milieux poreux, perte de charge, perméabilité, résistance, filtration, décantation, centrifugation, fluidisation]

- Schéma de procédé : TD et TP 1^{ère} année DUT (L1),

[initiation au dessin industriel : normalisation, lecture et réalisation de dessins et des schémas d'appareils de génie chimique. Représentation schématique en génie chimique : symboles et montages type, schémas d'installations. Notions d'isométrie appliquée à la représentation de tuyauteries]

Chimie

Il s'agit d'1/3 du volume horaire dispensé par an.

- Thermochimie et cinétique : Cours, TD et TP 1^{ère} année DUT (L1),

[principes de la thermodynamique et leurs applications, équilibre chimique, réactions homogènes, hétérogènes, vitesse de réaction, loi d'Arrhenius, énergie d'activation]

- Grands procédés : Cours et TD 2^{nde} année DUT (L2),

[engrais, chlore et soude, verres, acides, ammoniac, pétrole, gaz industriels]

- Chimie organique : Cours, TD et TP 2^{nde} année DUT (L2),

[application à l'étude des principales familles de composés organiques : hydrocarbures, dérivés halogénés, alcools, composés carbonylés, amines, polymères]

- Analytique : TD et TP 1^{ère} année DUT (L1),

[l'atome, la classification périodique, la molécule, liaisons chimiques et interactions, lois générales qualitatives et quantitatives, équilibres acido-basiques, précipitation, équilibres d'oxydo-réduction, équilibres de complexation].

Responsabilités administratives et scientifiques

Directeur des études

- Etablissement : IUT Nancy-Brabois, Département Génie Chimique – Génie des Procédés
- Public : étudiants de première année - semestres 1 et 2
- Durée : quatre ans - de 2008 à 2012
- Nombre d'étudiants : 100 (fluctuant selon les années)

Objectifs : Il s'agissait d'accompagner l'étudiant durant sa première année d'enseignement supérieur afin qu'il réussisse à s'intégrer et à obtenir les résultats suffisants pour valider ses deux premiers semestres. Pour cela, des actions ont été mises en œuvre :

Septembre : Semaine de sensibilisation dès le premier jour de la rentrée. Au programme : visites d'entreprises comme Solvay, Novacarb, IFBM, STEP de Malzéville, Separex avec exposés des procédés et *debriefing* suite à la visite. Tests de niveau en maths et en anglais. Conférences sur le Génie des Procédés.

En cours d'année : Récolte des notes auprès des enseignants (contrôle continu), calculs des moyennes. Préparation des Jurys semestriels. Contrôle de l'assiduité des étudiants. Convocations, discussions. Gestion des problèmes internes à l'IUT et parfois personnels (problèmes familiaux, d'argent, etc.). Aide

quant à leur choix d'études et de métiers futurs.

Février : Jury du semestre 1.

Mars : Participation à la journée "*rencontre avec des industriels, anciens étudiants*". Exposés, discussions. Préparation de leur Projet Personnel Professionnel. Choix d'options pour leur seconde année. Réorientation pour certains.

Juin : Jury du semestre 2.

Commission de spécialistes 62^{ème} section

Etablissement : Université Henri Poincaré, Nancy - Discipline : Génie des Procédés et Energétique - Durée : de 2003 à 2008.

Comités de sélection 62^{ème} section (trois comités)

Etablissement : Université Henri Poincaré, Nancy IUT Nancy Brabois - Poste : maître de conférences - Profil : Génie des Procédés et Energétique - Date : juin 2009.

Etablissement : INPL (ENSIC), Nancy - Poste : maître de conférences - Profil : Génie des Procédés (enseignement) et microprocédés / cristallisation (recherche) - Date : juin 2009.

Etablissement : INPL (ENSIC), Nancy - Poste : maître de conférences - Profil : Génie des Procédés (enseignement) et traitement de l'eau/pile à combustible (recherche) - Date : juin 2009.

Responsabilités au sein du groupe Génie des Procédés Microstructurés (7 permanents, ~ 6 doctorants) - LSGC UPR 6811 CNRS

Responsable « finances », 2002 – 2009 : achat d'équipements, fonctionnement, gestion des projets, signature.

Correspondant CPER MEPP13 (Contrat de Projet Etat Région – Pôle 13 - Matériaux Energie Procédés Propres), 2003-2009. Co-responsable avec Denis Roizard de l'organisation des journées « Recherches et Echanges CPER MEPP13 » en 2008 et en 2009. Au programme dix conférences sur les activités de recherche effectuées par les membres du CPER MEPP13 afin de faire émerger de nouvelles collaborations.

Conseil scientifique du LSGC

Membre nommé par le Directeur du LSGC, Michel Sardin, de 2005 à 2008. Il s'agissait principalement d'étudier les propositions d'allocations ministérielles, oraux, classement, proposition au conseil du laboratoire, d'auditionner les candidats aux postes de Chargé de Recherches CNRS et de Maître de Conférences, de débattre sur l'avenir de certaines activités scientifiques telles que la polymérisation, l'eau, l'énergie, etc. et de préparer la fusion des quatre laboratoires : LSGC, DCPR, LTMP et GEMICO pour former le LRGP.

Conseil scientifique de l'Université Henri Poincaré

Elu collègue C de septembre 2008 à décembre 2011. En dehors des discussions et des débats lors des séances, différentes expertises ont été effectuées :

- Projets région (membre de la commission conjointe INPL-UHP),
- Rapporteur et avancement des maîtres de conférences : Hors Classe,
- « Validation d'acquis » des maîtres de conférences stagiaires.

Expertises scientifiques

- Expert ANR 2018-2021
- Expert ANSES depuis 2019
- Rapporteur ANR : Jeunes Chercheuses, Jeunes Chercheurs (JCJC), Projet de recherche collaborative internationale (PRCI) depuis 2013
- "Reviews" effectuées pour *Chemical Engineering & Technology*, *Chemical Engineering & Processing - Process Intensification*, *AiChE*, *Fuel*
- Membre du comité d'organisation d'IMRET¹⁸ 12, Lyon
- Membre du comité scientifique « Conférences INRS » 2022, Nancy
- Participation au jury de thèse de R. De Lima Leite, « Influence des ultrasons sur la cinétique de réactions radicalaires », ENSIGC-INP Toulouse, soutenance 10 octobre 2000
- Participation au jury d'HdR de M. Badawi « Modélisation *ab initio* de matériaux pour des applications en adsorption, catalyse et flottation », soutenance 7 octobre 2009

Comités de suivi de thèse

Thèse UL-LRGP (CNRS) de Guillaume Henry, 2017-2019. Sujet : « Etude expérimentale et dimensionnement d'un vaporisateur à milli-canaux ». Directeur de la thèse : Jean-Marc Commenge, co-directrice : Alexandra Gigante.

ANR NOA (ANR-20-CE08-0024), PRC 48 mois (2021-2024). Développement de nouveaux matériaux sélectifs pour l'adsorption du NO et du NO₂. Cinq partenaires : INRS, ICGM Montpellier, LPCT Nancy, IS2M Mulhouse, LRGP Nancy. Coordinateur : **Monnier H.**, INRS (ANNEXE 19)

Encadrements effectués et programmes de recherche adossés

L'encadrement d'étudiants s'est effectué à quatre niveaux différents :

- Projet tuteuré en IUT - niveau L2,
- Projet de fin d'études ENSIC - niveau M2,
- Master - niveau M2,
- Doctorat.

Les projets tuteurés en IUT - niveau L2 ont lieu de novembre à mars. Les étudiants travaillent en groupe de quatre sur un sujet posé par l'enseignant responsable. Un rapport et une soutenance sont effectués devant un jury. Deux à trois projets sont posés chaque année. Il s'agit le plus souvent de calculs et de dimensionnement de procédés faisant appel à de la mécanique des fluides (dimensionnement de canalisations, pertes de charge, pompes, etc.), de l'énergétique et du transfert de chaleur et/ou de matière. Mes sujets ont porté sur la distillation, l'absorption et les pompes à chaleur.

Les projets de fin d'études ENSIC - niveau Master2 permettent à l'étudiant de s'immerger dans le monde de la recherche académique pendant trois - quatre mois. Au programme, expériences, calculs et parfois simulation, voire modélisation. Neuf projets ont été encadrés :

- Claire Saulais, juin 2000. Sujet : « Etude du broyage par ultrasons - Application à l'acide adipique » Encadrants : H. Monnier et V. Renaudin.

¹⁸ IMRET 12 : The 12th International Conferences on Microreaction Technology, Lyon February 20-22, 2012

- Stéphane Jouenne, juin 2002. Sujet: « Etude de l'influence des ultrasons sur les particules mises en suspension » Encadrants : H. Monnier et V. Renaudin.
- Damien Paquier, juin 2003. Sujet: « Etude d'un absorbeur microstructuré - Application au traitement des COV ». Encadrants : H. Monnier, L. Falk et S. Rode-Rouat.
- Alice Niclou, juin 2003. Sujet: « Mise en œuvre de l'absorption d'un COV dans une colonne pilote à garnissage structuré, type EX Sulzer® ». Encadrants : R. Hadjoudj et H. Monnier.
- Aurélie Barriol, juin 2004. Sujet: « Simulation numérique de l'absorption d'un composé organique volatil par un solvant dans un procédé microstructuré ». Encadrants : H. Monnier et L. Falk.
- Neila Mhiri, juin 2004. Sujet: « Modélisation et simulation d'une chambre flash pour la séparation d'un mélange binaire de TCE-DEHA ». Encadrants : H. Monnier, L. Falk et D. Alonso.
- Cécile Bertrand, juin 2007. Sujet: « Etude de la structure du distributeur de gaz dans un microprocédé d'absorption gaz/liquide ». Encadrants : N. Mhiri, H. Monnier et L. Falk.
- Aurianne Jacquemond, juin 2008. Sujet: « Détermination expérimentale des courbes de bulle et de rosée d'un mélange à haute volatilité relative PCE-DEHA ». Encadrants : H. Monnier et L. Falk.
- Matthieu Flin, septembre 2010. Sujet: « Extraction liquide-liquide en microprocédés ». Encadrants : J.M. Commenge, H. Monnier et L. Falk.
- Michel Caroline, septembre 2012. Sujet: « Dimensionnement d'un microcoalesceur/microséparateur ». Encadrants : H. Monnier et T. Roques-Carmes.

Les Masters M2

- Stéphane Jouenne, ENSIC, 2002. Sujet: « Etude de l'influence des ultrasons sur les particules mises en suspension ». Encadrants : H. Monnier et V. Renaudin.
- Neila Mhiri, ENSIC, 2004. Sujet: « Simulation d'un procédé couplant l'absorption et la distillation pour le traitement d'un effluent gazeux (COV/air) ». Encadrants : H. Monnier, L. Falk et D. Alonso.
- Matthieu Flin, ENSIC, 2010. Sujet: « Extraction liquide-liquide en microprocédés ». Encadrants : J.M. Commenge, H. Monnier et L. Falk. Programme ICEEL Carnot - A CONTRARIO¹⁹. 2009.
- Michel Caroline, ENSIC, 2012. Sujet: « Dimensionnement d'un microcoalesceur/microséparateur ». Encadrants : H. Monnier et T. Roques-Carmes.
- Minh Duy Le, ENSIC, 2016. Sujet: « Validation expérimentale du modèle de pyrolyse d'acétylène à basse pression et à haute température ». Encadrants : T. Bensabath et H. Monnier.
- Fatima Matmoros Marin, ENSIC, 2018. Sujet: « Développement d'un modèle de couplage transfert de matière-chaleur-réaction chimique en milieu diphasique gaz-solide. Application à la cémentation gazeuse basse pression » Encadrants : H. Monnier, R. Latifi, R. Bounaceur et P-A. Glaude
- Florine Delachaux, Polytech'Annecy-Chambéry, 2015. Sujet: « Modélisation et simulation des phénomènes d'adsorption gaz solide de NO₂, NO et CO sur lit de zéolithes ». Encadrant : H. Monnier

¹⁹ A CONTRARIO : Atelier Continu Ordonné et Novateur de TRAnsferents et Réactions Intensifiés et Optimisés

- Miao Jiawen, ENSI Chimie Rennes, 2017. Sujet : régénération de zéolithes chargées en NO_x et CO. Encadrants : Marie-Thérèse Lecler et Cécile Vallières et H. Monnier
- Ayoub Daouli, Université Sultan Moulay Slimane (Maroc) et UL, 2019 « Adsorption de NO_x, CO, H₂O et CO₂ sur des cations divalents isolés dans la zéolithe faujasite ». Encadrants : M. Badawi et H. Monnier

Autres encadrements d'étudiants

- Justine Padova, 2nde année CPP UL, 2015 (six semaines). Sujet : « Réalisation et exploitation de profils de température dans un four à pyrolyse sur le banc d'essais HAPPY END ». Encadrants : H. Monnier et T. Bensabath
- Dorian Peclet, FIGIM (Mines des Nancy), L3 Sujet : « Etude de la génération d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans un four de cémentation gazeuse basse pression ». Encadrants : Fatima Matmoros Marin et H. Monnier.

Encadrements de thèses

Huit encadrements de thèses m'ont permis, depuis 1999, de suivre l'évolution de ces étudiants pendant leurs travaux. La durée moyenne des thèses soutenues était de quatre ans. A chaque fois, l'étudiant a poursuivi par un poste d'ATER (½ ou entier) à l'ENSIC ou à l'IUT de Nancy Brabois. Actuellement, tous les Docteurs ont trouvé un emploi. L'objectif de l'encadrement est de générer une recherche de qualité afin de la valoriser par des publications au niveau international, mais il permet aussi d'apporter des compétences scientifiques et techniques au doctorant afin qu'il puisse développer son projet professionnel d'après thèse.

Thèses co-dirigées - INPL/UL : 8 (5 avec une ACT) :

- Réda Hadjoudj, allocation ministère, 2000, soutenance effectuée le 12 juillet 2004. Sujet : « Procédé propre pour le traitement de composés organiques volatils par absorption sélective ». Directeur de thèse : C. Roizard, co-encadrants : F. Lopicque et H. Monnier (pas d'ACT demandée). Programme ADEME (Nr. 02 74 037) - 3 ans : 1999-2002. Société concernée : La SOCREMATIC.
- Neïla Mhiri, bourse ADEME - Région Lorraine, 2004, soutenance effectuée le 26 juin 2009. Sujet : « Etude d'un procédé microstructuré propre et sûr couplant l'absorption et la distillation pour le traitement de Composés Organiques Volatils ». Directeur de thèse : L. Falk, co-Directeur : H. Monnier (1^{ère} ACT). Programme ATIP CNRS "Jeunes Chercheurs" - 2 ans : 2004 - 2006. « Projets émergents » région Lorraine - 2 ans : 2006 - 2007.
- Abdoulaye Kane, allocation ministère, 2006, soutenance effectuée le 10 décembre 2010. Sujet : « Etude d'un distillateur micro structuré - Intensification des transferts de chaleur et de matière ». Directeur de thèse : L. Falk, co-Directeurs : H. Monnier (2nde ACT) et T. Cachot. Montréal - contact : Professeur Mikhail Sorin. 2009-2010.
- Jordanna Pinot, contrat ANR CNRS 2011, soutenance effectuée le 5 novembre 2015. Sujet : « Caractérisation du micro mélange dans un réacteur intensifié par voie chimique ». Directeur de la thèse : L. Falk, co-Directeurs : H. Monnier (3^{ème} ACT de 2011 à 2013) et J.-M. Commenge. ANR PROCIP : « Méthodologie Projet pour le développement de l'intensification des procédés », 2010-15. Collaborations industrielles : Bluestar Silicones France, Rhodia, Processium. Collaborations universitaires : LGC-CNRS Toulouse.
- Tsilla Bensabath, financement INRS, 2014, soutenance effectuée le 19 juin 2017. Sujet : « Approche préventive pour une réduction des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

(HAP) dans les fours à pyrolyse – Application à la cémentation gazeuse à basse pression ». Thèse Univ. de Lorraine, juin 2017. Directeur de thèse : P-A Glaude, co-Directeur : H. Monnier (4ème ACT).

- Florine Delachaux, financement INRS, 2015, soutenance effectuée le 19 décembre 2018. Sujet : « Etude de la faisabilité d'un procédé d'adsorption gaz solide pour le traitement des NO_x et CO en présence d'eau - Applications aux émissions de moteurs Diesel en espaces confinés ». Directeur de thèse : C. Vallières, co-Directeur : H. Monnier (5ème ACT).
- Fatima Matmoros Marin, financement INRS, 2019. Sujet : « Modélisation et optimisation de la cémentation gazeuse basse pression ». Directeur de thèse : A. Latifi, co-Directeur : P-A. Glaude.
- Giannis Karamanis, financement INRS, 2020. Sujet : « Approche théorique et expérimentale pour l'évaluation du potentiel adsorbant de matériaux type zéolithes et MOF – cas des NO_x ». Directeur de thèse : M. Badawi.

Formations suivies

Treize stages de formation m'ont été dispensés depuis 2011. Ces formations m'ont été proposées par le CNRS et l'INRS.

F1. « Cohésion d'équipe ». Février 2011 ; une journée. AFPI. Association de formation professionnelle de l'industrie.

F2. « Accompagner et encadrer un doctorant ». Juin 2011 - deux journées. ASCEO Conseil & Formation pour la recherche et l'industrie.

F3. « Formation nouveaux embauchés INRS ». Avril et mai 2013 – deux semaines. INRS

F4. « Formation Ansys - Introduction à Fluent® ». Novembre 2013 – deux journées et ½. Ansys.

F5. « Immersion dans une CARSAT²⁰ ». Novembre 2013 – deux journées. INRS

F6. « Formation Ansys – Design Modeler® et Meshing® ». Novembre 2014 – deux journées à l'INRS.

F7. « Les mots du diplomate ». Novembre 2016 - deux journées à l'INRS.

F8. « Gaz et azote liquide » par la société Air Liquide - deux journées à l'INRS, Octobre 2017.

F9. « Formation innovante sur les bonnes pratiques en métrologie » Novembre 2017, une journée à INRS.

F10. « Anglais technique et scientifique - Parlé». Depuis 2013

F11. « Adsorption gazeuse et applications : caractérisation des matériaux et séparation ou stockage des gaz » MADIREL CNRS. Octobre 2018

F12. « Formateur occasionnel : des techniques pour animer des groupes en formation » Berbachi-Formation, septembre 2019, deux journées INRS

F13. « Animer une équipe projet transverse », octobre 2021, trois journées INRS

²⁰ CARSAT : Caisse d'Assurance Retraite et de la Santé au Travail

Publications dans des revues internationales avec comité de lecture : 21

P21. Daouli, A., Hessou, E-P., **Monnier, H.**, Dziurla, M-A., Hasnaoui, A., Maurin, G., Badawi ; M., 2022.

Adsorption of NO, NO₂ and H₂O over divalent cations in faujasite zeolite: A Density Functional Theory screening approach. *Physical Chemistry Chemical Physics*. [Doi.org/10.1039/D2CP00553K](https://doi.org/10.1039/D2CP00553K).

P20. Matamoros Marin, F., Glaude, P-A., Bounaceur, R., **Monnier, H.**, Latifi, A. M., 2020. Modelling and Simulation of Low Pressure Carburizing Furnaces. *Computer Aided Chemical Engineering*, Vol. 48, 361-366. [DOI.org/10.1016/B978-0-12-823377-1.50061-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823377-1.50061-6)

P19. Bensabath, T., Le, M. D., **Monnier, H.**, Glaude, P-A., 2019. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) formation during acetylene pyrolysis in tubular reactor under low pressure carburizing conditions. *Chemical Engineering Science*. Vol. 202, 20, 84-94. [DOI.org/10.1016/j.ces.2019.03.030](https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.03.030)

P18. Bensabath, T., **Monnier, H.**, Glaude, P-A., 2019. Acetylene pyrolysis in a jet-stirred-reactor for low pressure gas carburizing process - Experiments, kinetic modeling and mixing intensity investigations by CFD simulation. *Chemical Engineering Science*. Vol. 195, 810-819. [DOI: 10.1016/j.ces.2018.10.028](https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.10.028)

P17. Bensabath, T., **Monnier, H.**, Glaude, P-A., Bardin-Monnier N., 2019 Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon formation during acetylene pyrolysis in a jet-stirred-reactor and numerical investigations of Residence Time Distribution using CFD simulations. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 377, 120244, 120244. [DOI: 10.1016/j.cej.2018.10.181](https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.181)

P16. Delachaux, F., Vallières, C., **Monnier, H.**, Lecler M.-T. 2018. Experimental study of NO and NO₂ adsorption on a fresh or dried NaY zeolite: influence of the gas composition by breakthrough curves measurements. *Adsorption*. [DOI.org/10.1007/s10450-018-9989-3](https://doi.org/10.1007/s10450-018-9989-3)

P15. Hessou, E. P., Kanhounon, B. W., Rocca, D., **Monnier, H.**, Vallières, C., Lebègue, S., Badawi, M. 2018. Adsorption of NO, NO₂, CO, H₂O and CO₂ over isolated monovalent cations in faujasite zeolite: a periodic DFT investigation. *Theoretical Chemistry Accounts*. [DOI.org/10.1007/s00214-018-2373-2](https://doi.org/10.1007/s00214-018-2373-2)

P14. Champmartin, C., Jeandel, F., and **Monnier, H.**, 2017, Maintenance of Low-Pressure Carburising Furnaces: A Source of PAH Exposure. *Annals of Work Exposures and Health*, 1-12. [DOI: 10.1093/annweh/wxw024](https://doi.org/10.1093/annweh/wxw024).

P13. Bensabath, T., **Monnier, H.**, Glaude, P-A., 2016, Detailed kinetic modeling of the formation of toxic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) coming from pyrolysis in low-pressure gas carburizing conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 122, 342-354. [DOI: 10.1016/j.jaap.2016.09.007](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.09.007).

P12. Carmes, T.-R., **Monnier, H.**, Portha, J.-F., Marchal, P., Falk, L., 2014, Influence of the plate-type micro-separator dimensions on the efficiency of demulsification of oil-in-water emulsion. *Chemical Engineering Research & Design*, Vol.92, No.11, 2758-2769. [DOI: 10.1016/j.cherd.2014.02.001](https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.02.001).

P11. **Monnier, H.**, Portha, J.-F., Kane, A., Falk, L., 2012, Intensification of heat transfer during evaporation of a falling liquid film in vertical microchannels-Experimental investigations. *Chemical Engineering Science*, Volume 75, 152-166. [DOI: 10.1016/j.ces.2012.03.008](https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.03.008).

P10. Mhiri, N, **Monnier, H.**, Falk, L, 2011, Intensification of G/L absorption in microstructured falling film. Application to the treatment of chlorinated VOC's. Part III - Influence of gas thickness channel on mass transfer. *Chemical Engineering Science*, Volume 66, Pages 5989-6001. [DOI:](https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.03.008)

10.1016/j.ces.2011.08.021.

P9. **Monnier, H.**, Falk, L., 2011, Intensification of G/L absorption in microstructured falling film. Application to the treatment of chlorinated VOC's. Part II – Modeling and geometric optimisation. *Chemical Engineering Science*, 66, 2475-2490. DOI: 10.1016/j.ces.2011.01.016.

P8. Kane, A, **Monnier, H.**, Tondeur D., Falk, L., 2011, Capability of a falling film microstructured contactor for the separation of binary mixtures. *Chemical Engineering Journal*, 167, 455-467. DOI: 10.1016/j.cej.2010.09.090.

P7. **Monnier, H.**, Mhiri, N., Falk, L., 2010, Falling liquid film stability in micro gas/liquid absorption. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49, 953-957. DOI: 10.1016/j.cep.2010.05.001.

P6. **Monnier, H.**, Falk, L., Lapicque, F., Hadjoudj, R., Roizard, C., 2010. Intensification of G/L absorption in microstructured falling film. Application to the treatment of chlorinated VOC's. Part I: Comparison between structured and microstructured packings in absorption devices. *Chemical Engineering Science*, 65, 6425-6434. DOI: 10.1016/j.ces.2010.09.027.

P5. Hadjoudj, R., **Monnier, H.**, Roizard, C., Lapicque, F., 2008, Measurements of diffusivity of chlorinated VOCs in heavy absorption solvents using a laminar falling film contactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47, 1478-1483. DOI: 10.1016/j.cep.2007.04.014.

P4. Hadjoudj, R., **Monnier, H.**, Roizard, C., Lapicque, F., 2004, Absorption of chlorinated VOCs in high-boiling solvents: determination of Henry's law constants and infinite dilution activity coefficients, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 2238-2246. DOI: 10.1021/ie0304006.

P3. **Monnier, H.**, Wilhelm, A-M., Delmas, H., 2000, Effect of Ultrasound on Micromixing in Flow cell *Chemical Engineering Science*, 55, 4009-4020. DOI: 10.1016/S0009-2509(00)00067-1.

P2. **Monnier, H.**, Wilhelm, A-M., Delmas, H., 1999. Influence of ultrasound on mixing on the molecular scale for water and viscous liquids, *Ultrasonics Sonochemistry*, 6 67-74. DOI: 10.1016/S1350-4177(98)00034-0.

P1. **Monnier H.**, Wilhelm, A-M., Delmas, H., 1999, Effect of Power Ultrasound on Micromixing in a semi-batch reactor, *Chemical Engineering Science*, 54, 2953-2961. DOI: 10.1016/S0009-2509(98)00335-2.

Publications dans des revues nationales : 3

P3n. Fatima Matamoros Marina, Hubert Monnier, Tsilla Bensabath, Mathieu Marchal, Pierre-Alexandre Glaude, Roda Bounaceur, Abderrazak M. Latifi, Nathalie Bardin-Monnier. Traitements thermiques et thermochimiques - Risque HAP en cémentation gazeuse basse pression : évaluation des expositions, modélisation et optimisation du procédé. *Traitements & Matériaux* 475 Mars-Avril 2022 | 39

P2n. Champmartin, C., Jeandel, F., Monnier, H. - 2015, Traitements thermiques : recommandations pour limiter l'exposition aux HAP. HST n°239 - juin 2015 / Rubrique « Notes techniques ».

P1n. Bémer, D., Monnier, H., Lecler, M-T., 2016, Contrôle de la concentration en particules à l'émission des engins non routiers à moteur diesel équipés d'un filtre à particules. HST n°244 - septembre 2016 / Rubrique « Notes techniques ».

Conférences invitées : 4

Conférences invitées par le Professeur Sorin M. de CAMNET, Montréal, Canada. Titre : « Intensification et structuration de la distillation », octobre 2009, novembre 2010.

Conférences invitées par les Professeurs D. Barth et M-O. Simonnot de l'EEIGM, Nancy. Intervention auprès des étudiants 4A. Titre : « Exposition aux HAP lors d'opérations de traitements thermiques - cémentation gazeuse basse pression, densification au carbone et cokéfaction », novembre 2017 → 2021

Communications internationales avec actes et comité de lecture : 11

CA12. Matamoros Marin, F., Latifi, A.M., Glaude, P.-A., Bounaceur, R., Monnier, H. Dynamic optimization of low-pressure carburizing furnaces. Proceedings of the 2021 23rd International Conference on Process Control, 2021, virtuel conference, Štrbské Pleso, Slovaquie 72–77, 9447496

CA11. Bensabath, T., Monnier, H., Champmartin, C., Glaude, P.-A. Modeling of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Formation during Hydrocarbon Pyrolysis. ECM 2015, 7ème European Combustion Meeting. Budapest, 30 mars - 2 avril 2015.

CA10. Kane, A., Monnier, H., Alonso, D., Cachot, T., Falk, L., Intensification of a microstructured falling film distillation process. IMRET (International Conferences on Microreaction Technology). Kyoto Japon, March 2010. Oral Conference.

CA9. Kane, A., Monnier, H., Cachot, T., Falk, L., Diabatic distillation Microstructured. EPIC (European Process International Conference). Venise June, 2009. Poster.

CA8. Mhiri, N., Monnier, H., Falk, L., Conception of a micro-unit according to the numbering-up concept for voc treatment. EPIC (European Process International Conference.) Venise Italy, June, 2009. Poster.

CA7. Monnier, H., Mhiri, N., Falk, L., Liquid film stability in micro absorption gas/liquid. EPIC (European Process International Conference). Venise Italy, June, 2009. Oral Conference.

CA6. Mhiri, N., Monnier, H., and Falk, L., Microstructured clean process design: application for VOC treatment, Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 94 - GREEN Process Toulouse France, April 2007. Oral Conference.

CA5. Mhiri, N., Monnier, H., and Falk, L., Influence of gas cavity thickness on mass transfer in the falling film microreactor. Application to the treatment of chlorinated VOC's, IMRET9, Berlin Allemagne, Septembre 2006. Poster.

CA4. Monnier, H., Wilhelm A-M., and Delmas H., Effect of Power Ultrasound on Micromixing, ISCRE 15, Newport Beach California, USA, 480-481, 13-16 September 1998. Poster.

CA3. Monnier Hubert, Wilhelm Anne-Marie and Delmas Henri, Effect of power and frequency ultrasound on micromixing, 6th Meeting of European Society of Sonochemistry (ESS6), Rostock-Warnemüde, Germany, 10-14 May 1998. Poster.

CA2. Monnier, H., Wilhelm, A-M., and Delmas H., Effets des ultrasons sur le micromélange, COMAGEP2, Djerba-Gabes, Tunisie, 253-259, 22-27 Avril 1996. Poster.

CA1. Monnier, H., Wilhelm, A-M., and Delmas H., Ultrasonic mixing: preliminary results, Fifth World Congress of Chemical Engineering, San Diego, California-USA, Hosted by AIChE, 3, 214-219, 14-18 July 1996. Oral conference.

Communications internationales sans acte : 21

C21. Florine Delachaux, Cécile Vallières, Hubert Monnier. Adsorption of NO and NO2 on zeolite Na Y: influence of oxygen and water in the diesel exhaust gas. FOA 26-34 May 2019 Cairns Australia

C20. Florine Delachaux, Hubert Monnier, Etienne Hessou, Cécile Vallières, Michaël Badawi, Assessment of dispersion-corrected DFT methods based on isosteric heats determined by isotherm models for three faujasite Y. FOA 26-34 May 2019 Cairns Australia

- C19. Florine Delachaux, Cécile Vallières, Hubert Monnier. Removal of NO_x from diesel exhaust by adsorption on NaY zeolite - Influence of water vapor and temperature. FOA 26-34 May 2019 Cairns Australia
- C18. E. P. Hessou, G. W. Kanhounon F. Delachaux, C. Vallières, H. Monnier, M. Badawi. Cationic screening for the selective adsorption by faujasite zeolite of NO_x and CO emitted by diesel engines in a confined working environment. The 3rd ICIEM 2018, International Conference on Integrated Environmental Management for Sustainable Development, Sousse (Tunisie) 2-5 mai 2018. Oral.
- C17. Etienne Hessou, Florine Delachaux, Cécile Vallières, Hubert Monnier, Michael Badawi. Cationic screening for the selective adsorption by faujasite zeolite of NO_x and CO emitted by diesel engines in a confined working environment. 34th GFZ International congress - congrès GFZ (groupe Français des Zéolithes) - Cabourg (France) du 26 au 29 mars 2018 (ouvert à l'international). Poster.
- C16. Bensabath, T., Monnier, H., and Glaude, P.-A. Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) formation during acetylene pyrolysis in a perfectly stirred jet reactor - Application to the low pressure gas carburizing processes. ISCRE 25, Florence, Italy, May 20-23, 2018. Oral Conference.
- C15. Bensabath, T., Le, M.-D., Kunz-Iffli, J., Nicot, T., Monnier, H., and Glaude P.-A., Experimental and modeling study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) formation during acetylene pyrolysis in low pressure gas carburizing conditions. WCCE10, Barcelone, 1 – 5 October. Oral Conference.
- C14. Monnier, H., Bensabath, T., Glaude P.-A., Modelling nozzle outlet flow in a perfectly agitated jet reactor. WCCE10, Barcelone, 1 – 5 October. Poster.
- C13. Delachaux, F., Vallieres, C., Monnier, H., Study of adsorption isotherms for adsorbing NO_x and CO on MFI-ZSM-5 and MOR zeolites. WCCE10, Barcelone, 1 – 5 October. Oral Conference.
- C12. Delachaux, F., Monnier, H., Bémer, D., Lecler, M.-T., Study of the flow of a gas through geometries of the granular bed type. WCCE10, Barcelone, 1 – 5 October. Poster.
- C11. Delachaux, F., Vallieres, C., Monnier, H., Study of an adsorption process by measuring breakthrough fronts, for treating NO_x and CO - application to diesel exhausts of non-road mobile machinery. WCCE10, Barcelone, 1 – 5 October. Poster.
- C10. Bensabath, T., Monnier, H., and Glaude, P.-A., A modeling study of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) formed during the pyrolysis of hydrocarbons - application to low-pressure gas carburizing processes. ISCRE 24, Minneapolis, USA, June 12-15, 2016. Oral Conference.
- C9. Bensabath, T., Monnier, H., and Glaude, P.-A., Kinetic modeling of formation of PAHs during hydrocarbon pyrolysis in gas carburizing conditions. 36th International Symposium on Combustion Seoul, Korea, Monday, 1 August 2016. Poster.
- C8. Bensabath, T., Monnier, H., and Glaude, P.-A., Study of the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from hydrocarbon pyrolysis in low-pressure gas carburizing conditions. 21st International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, Nancy, 9-11 may 2016. Poster.
- C7. Monnier, H., Genin, G., Portha, J.F., and Falk, L. Effect of micro structured fins on a falling film micro exchanger. IMRET (International Conferences on Microreaction Technology), Lyon 20-22 February 2012. Poster.
- C6. Monnier, H., Genin, G., Portha, J.F., and Falk, L. Optimal design of a microstructured falling film heat exchanger. EPIC (European Process International Conference), Manchester June 2011. Poster.
- C5. Commenge, J.M., Monnier, H., and Falk, L. Mass Transfer Intensification in Liquid-Liquid Extraction Process. EPIC (European Process International Conference), Manchester June 2011. Poster.

C4. Portha, J.F., Kane, A., Monnier, H., and Falk, L. Intensification of evaporation in vertical microchannels. EPIC (European Process International Conference), Manchester June 2011. Poster.

C3. Falk, L., Commenge J.M., Monnier, H. Mass transfer intensification in micro contactors for extraction process. IMRET (International Conferences on Microreaction Technology) Kyoto, March 2010. Poster.

C2. Hadjoudj, R., Monnier, H., Rode, S., Lapicque, F., Falk, L., and Roizard C., Absorption of Chlorinated VOCs - Comparison between a structured and a micro structured packed. GLS7 Strasbourg, France, Septembre 2005. Poster.

C1. Monnier, H., Wilhelm, A.-M., and Delmas, H., Effects of ultrasound on micromixing in batch and continuous reactors. Applications of Power Ultrasound in Physical and Chemical Processing. Toulouse, France, 6-7 May 1999. Poster.

Communications nationales avec comité de lecture : 20

C20. Bensabath, T., Matamoros Marin, F., Monnier, H., Glaude, P-A., Bounaceur, R., Latifi, A. Bardin-Monnier, N. Étude de la formation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques lors de la pyrolyse de l'acétylène dans un réacteur agité. Expériences, modélisation et simulations CFD. Congrès A3TS Marseille du 2 au 3 juin 2021. Oral

C19. Matamoros Marin, F., Bensabath, T., Monnier, H., Glaude, P-A., Bounaceur, R., Latifi, A. Bardin-Monnier, N. Réduction des HAP et des suies en cémentation gazeuse basse pression. Modélisation, simulations et optimisation des cycles. Congrès A3TS Marseille du 2 au 3 juin 2021. Oral

C18. Matamoros Marin, F., Bensabath, T., Monnier, H., Glaude, P-A., Bounaceur, R., Latifi, A. Bardin-Monnier, N. Réduction des HAP et des suies en cémentation gazeuse basse pression. Une modélisation pour un pilotage du procédé Pleinière Chimie, INRS-CARSAT, distanciel, 18-19 octobre 2021. Oral.

C17. Monnier, H., Karamanis, G., Marchal, M., Daouli, A., Badawi, M., Traitement des NOx des échappements diesel - méthodologie mise en œuvre. Pleinière Chimie, INRS-CARSAT, distanciel, 18-19 octobre 2021. Oral.

C16. Matamoros Marin, F., Glaude, P-A., Bounaceur, R., Monnier, H., Latifi, A. M. Modeling and simulation of low pressure carburizing of steel Computer Aided Process Engineering FORUM 2019 Liège en Belgique, du 24 au 26 novembre 2019. Oral

C15. A. Daouli, E.P. Hessou, A. Hasnaoui, H. Monnier, M. Badawi, Adsorption of NOx, CO, H2O and CO2 over isolated divalent cations in Faujasite Zeolite. 3ème International Conference on Advanced Materials for Photonics, Sensing and Energy Applications - Université de Marrakech - Marrakech (Maroc) – 30 octobre -1er Novembre 2019. Oral

C14. Delachaux, F., Vallières, C., Monnier, H., Etude de la faisabilité de l'utilisation de zéolithe pour le traitement des NOx et CO en présence de vapeur d'eau - Application aux émissions de moteurs diesel en espaces confinés. SFGP 16, Nancy du 11 au 13 Juillet 2017. Oral.

C13. Delachaux, F., Monnier, H., Bémer, D., Lecler, M-T., Etude de l'écoulement d'un gaz à travers des géométries type lit granulaire. SFGP 16, Nancy du 11 au 13 Juillet 2017. Oral.

C12. Delachaux, F., Vallières, C., Monnier, H., Etude d'un procédé d'adsorption par des mesures de fronts de percée pour le traitement des NOx et du CO – application à l'échappement diesel des engins non routiers. SFGP 16, Nancy du 11 au 13 Juillet 2017. Oral.

C11. Bensabath, T., Le, M-D., Kunz-Iffli, J., Nicot, T., Monnier, H., Glaude P-A., Etude expérimentale et modélisation de la formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) lors de la pyrolyse

d'acétylène dans des conditions de cémentation gazeuse à basse pression. SFGP 16, Nancy du 11 au 13 Juillet 2017. Oral.

C10. Bensabath, T., Monnier, H., Glaude, P.-A., Modélisation de l'écoulement en sortie de tuyères du réacteur à jets dit parfaitement agité. SFGP 16, Nancy du 11 au 13 Juillet 2017. Poster.

C9. Monnier, H., Champmartin, C., Jeandel, F., Evaluation de l'exposition aux HAP lors de la maintenance des fours de cémentation basse pression. SFGP 16, Nancy du 11 au 13 Juillet 2017. Poster.

C8. Monnier, H., Champmartin, C., Jeandel, F., Evaluation de l'exposition aux HAP lors de la maintenance des fours de densification au carbone. SFGP 16, Nancy du 11 au 13 Juillet 2017. Oral.

C7. Hessou, E., Kanhounon, W. G., Vallières, C., Monnier, H., Badawi, M., Criblage cationique pour l'adsorption sélective par la zéolithe faujasite de NO_x et de CO émis par des moteurs diesel en milieu de travail confiné, 11^{ème} Rencontre des Chimistes Théoriciens du Grand Est, Besançon, 8-9 Juin 2017. Oral.

C6. Bensabath, T., Monnier, H., Champmartin, C., Glaude, P.-A., Modélisation de la formation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques lors de la pyrolyse d'hydrocarbures. 35^{ème} édition du Colloque Annuel du Groupe Français de Cinétique et Photochimie. Nancy les 22-23 juin 2015. Oral.

C5. Monnier, H., Champmartin, C., Silvente, E., Réduction des HAP à la source dans les fours à pyrolyse en cémentation gazeuse. Récents Progrès en Génie des Procédés Ed. SFGP Paris France. Lyon 8-11 Octobre 2013. Poster.

C4. Pinot, J., Falk, L., Commenge, J.-M., Monnier, H., Caractérisation du micromélange par la réaction test iodure/iodate en milieu visqueux. Récents Progrès en Génie des Procédés Ed. SFGP Paris France. Lyon 8-11 Octobre 2013. Poster.

C3. Kane, A., Monnier, H., Alonso, D., Cachot, T., Falk, L., Etude de faisabilité de la distillation microstructurée à film tombant pour la conception d'un microdistillateur diabatique structurée. SFGP Marseille, Septembre 2009. Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 98 - 2009 - 2-910239-72-1, Ed. SFGP, Paris. Oral.

C2. Mhiri, N., Alonso, D., Monnier, H., Falk L., Couplage absorption-distillation pour un procédé microstructuré : Application au traitement des COV, Récents Progrès en Génie des Procédés, Toulouse, septembre 2005. Poster.

C1. Mhiri, N., Monnier, H., Falk, L., Etude d'un microabsorbeur Gaz/Liquide à film tombant, Récents Progrès en Génie Chimique, Saint Etienne, Octobre 2007. Poster.

Activités de Recherche

Introduction

A la suite de mon doctorat, j'ai choisi de m'orienter vers une activité originale tournée vers l'intensification des réactions chimiques et des opérations de séparation avec l'objectif d'étudier la faisabilité et la viabilité de procédés plus propres et plus sûrs. Ces activités se sont toutes déroulées dans le cadre de programmes de recherche du type CNRS Energie, région Lorraine, ADEME, ANR ou d'études INRS. Certaines de ces recherches ont été orientées « objet » principalement sur la protection de l'environnement (cas du traitement des COV par absorption microstructurée et importance de la génération d'un film liquide stable – **P10²¹, P9, P6**) ou bien elles ont été axées « concept » comme l'étude

²¹ Publications personnelles listées et numérotées § Production scientifique, page 13.

de la gestion de profils thermiques contrôlés (gradients thermiques et étagements de température pour la microdistillation- **P11**) ou l'influence de matériaux hydrophobes et hydrophiles pour la séparation de phases organique et minérale (**P12**). Depuis mai 2012, mon statut de responsable d'études à l'INRS m'a amené à changer d'orientation et à m'intéresser aux risques chimiques en milieu professionnel. Cependant, différents laboratoires nationaux et internationaux, dont la thématique prioritaire était le développement de microréacteurs, ont depuis diversifié leurs recherches vers l'intensification des opérations de séparation^{22,23,24,25,26,27}. Ces études proviennent d'une idée, l'idée ayant germé au début des années 2000 dans la communauté du génie des procédés qui était de produire différemment. Il s'agissait de travailler avec plus de sécurité pour les populations, consommer moins d'énergie et de matière et réduire les coûts de production. Le projet IMPULSE (réponse au programme européen du 6^{ème} PCRD, 2005) constitue une bonne illustration. Il reposait sur deux principes : l'intensification – « faire plus avec moins » de transport, moins de solvants, moins de stock et la miniaturisation - « faire mieux en plus petit », plus compact, plus précis^{28,29,30,31,32,33}. Au même moment, le concept de chimie verte voyait le jour^{34,35}. A partir de cette période, les recherches en génie des procédés ne pouvaient plus ignorer les notions de développement durable et de respect de l'environnement. L'utilisation de la règle des 3P³⁶ «*People, Profit, Planet*»³⁷ était de mise : en aval du procédé, les études s'intéressaient au traitement des eaux, traitement des sols, à l'épuration des gaz, etc. en amont elles abordaient les questions de la gestion énergétique, de la fabrication de polymères biologiques, des réactions plus sûres, du passage du réacteur *batch* au continu, etc. En parallèle des études universitaires, les professionnels de la prévention (CARSAT, INRS) ont cherché des solutions pour réduire l'exposition professionnelle aux risques chimiques en privilégiant la réduction des émissions à la source. Les problématiques de développement durable et d'expositions professionnelles peuvent ainsi être rapprochées. Les solutions apportées sont souvent comparables, mais parfois aussi antinomiques. L'étude de la réduction des HAP à la source lors d'opération de cémentation gazeuse basse pression (**P13-14** et **P17-19-20**) pourra

²² Lokhat, D., Domah, A.K., Padayachee, K., Baboolal, A., Ramjugernath, D. (2016) Gas-liquid mass transfer in a falling film microreactor: Effect of reactor orientation on liquid-side mass transfer coefficient, *Chemical Engineering Science*, Vol. 155, 22, 38-44

²³ Rawashdeh, M., Cantu-Perez, A., Ziegenbalg, D., Löb, P., Gavriilidis, A., Hessel, V., Schönfeld, F. (2012) Microstructure-based intensification of a falling film microreactor through optimal film setting with realistic profiles and in-channel induced mixing, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 179, 1, 318-329

²⁴ Anton, A. K., Sarko, O. (2014) A review on process intensification in internally heat-integrated distillation columns, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. Vol. 86, 125-144

²⁵ Jordens, J., Bamps, B., Gielen, B., Braeken, L., Van Gerven, T. (2016) The effects of ultrasound on micromixing *Ultrasonics Sonochemistry, Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 32, 68-78

²⁶ Gondrexon, N., Cheze, L., Jin, Y., Legay, M., Tissot, Q., Hengl, N., Baup, S., Boldo, P., Pignon, F., Talansier, E. (2015) Intensification of heat and mass transfer by ultrasound: Application to heat exchangers and membrane separation processes, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 25, 40-50

²⁷ Reay, D., Ramshaw, C., Harvey A. (2013) Chapter 6 – Intensification of Separation Processes, *Process Intensification (Second edition) Engineering for Efficiency, Sustainability and Flexibility - A volume in Isotopes in Organic Chemistry*, Ed. Butterworth Heinemann, 205-249

²⁸ Hessel, V., Ehrfeld, W., Golbig, K., Haverkamp, V., Löwe, H., Storz, M., Wille, C., Guber, A., Jähnisch, K., Baerns, M. (2000) Gas/liquid microreactors for direct fluorination of aromatic compounds using elemental fluorine. In Ehrfeld, W. (Ed.) *Microreaction Technology: 3rd International Conference on Microreaction Technology*, proceedings of IMRET3, Springer-Verlag, Berlin, 526-540

²⁹ Stankiewicz, A., & Moulijn, A.J. (2000) Process intensification: transforming chemical engineering, *Chem. Eng. Prog.*, 96, 22-34

³⁰ Stankiewicz, A., & Moulijn, A.J. (2004) Re-engineering the Chemical Processing Plant, *Process Intensification*, Marcel Dekker, Inc., New York

³¹ Moulijn, J.A., Stankiewicz, A., Grievink, J., Górak, A. (2008) Process intensification and process systems engineering: A friendly symbiosis, *Computers and Chemical Engineering*, 32, 3-11

³² Falk, L. (2012) The place of intensified processes in the plant of future. J.P. Dal Pont (Ed.), *Process Engineering and Industrial Management*, ISTE & Wiley, London, 401-430

³³ Wirth T. (2013) *Microréacteurs in Organic Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons Inc., USA

³⁴ Anastas, P-T., Warner, J-C. (1998) *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York

³⁵ Anastas, P-T., and Zimmerman, J-B. (2003) Design Through the 12 Principles of Green Engineering. Sustainability requires objectives at the molecular, product, process, and system levels. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 37 (5), 94A-101A

³⁶ 3P : Définition issue du Livre Vert de la Commission des Communautés Européennes du 18 juillet 2001.

³⁷ LIVRE VERT (2001) Promouvoir un cadre européen pour la responsabilité sociale des entreprises Commission des Communautés Européennes, Bruxelles

permettre à la fois de réduire le risque chimique encouru par les opérateurs lors d'opérations de nettoyage et de maintenance, mais aussi de diminuer, d'une part, la génération de polluants dans l'environnement et, d'autre part, la consommation d'hydrocarbures. *A contrario*, ventiler des ateliers de menuiserie afin de réduire la concentration en particules dans l'atmosphère de travail se fera au détriment de la perte énergétique occasionnée si rien n'est fait pour conserver les calories évacuées via les flux d'air chargés en particules.

Mes activités de recherche à l'Université et à l'INRS se sont développées autour de l'intensification des procédés pour l'environnement, au sens large du terme. Elles ont porté sur les deux disciplines de base du génie des procédés, à savoir **la séparation et la réaction chimique**. Essentielles et complémentaires à la fois, elles permettent, ensemble, d'accroître les performances d'un procédé.

La séparation

Les opérations de séparation sont nombreuses et nécessaires pour l'ingénieur chimiste qui souhaite obtenir un produit caractérisé par une certaine pureté. L'absorption, la distillation, l'extraction, la filtration et l'adsorption sont *a priori* les plus utilisées dans l'industrie de par leur histoire et les volumes qu'elles peuvent traiter. Ainsi, il nous a paru important d'étudier l'intensification de ces techniques de purification qui sont, la plupart du temps, couplées à un réacteur ou intégrées à un procédé déjà intensifié.

Absorption gaz-liquide et microprocédé

L'absorption gaz liquide a, dans un premier temps, été abordée avec comme « objet » l'épuration de gaz effluents chargés de composés organiques volatils (COV³⁸) chlorés. Il s'agissait d'étudier, en alternative à des techniques plus courantes telles que l'incinération ou l'adsorption sur charbon actif, la mise en œuvre d'un procédé propre par absorption régénérative dans un solvant sélectif approprié de faible tension de vapeur (solvant lourd). Dans un premier temps, la démarche a été de définir les critères pour choisir les molécules modèles de COV chlorés à étudier et la méthodologie de présélection des solvants lourds les mieux appropriés pour une absorption régénérative.

Ensuite, les paramètres de base qui permettent de dimensionner, simuler et extrapoler des contacteurs gaz-liquide industriels ont été déterminés expérimentalement et validés par des modèles thermodynamiques. Il s'agit des solubilités, des COV dans les solvants, traduites par les constantes de Henry, des diffusivités des composés organiques dissous dans les solvants et des cinétiques de transfert de matière, exprimées par les coefficients de transfert partiels dans les deux phases en présence. Cette première phase, thermodynamique et cinétique, a permis de mener une étude de faisabilité du procédé. Elle a comporté deux volets concernant les pertes de charge et les efficacités d'absorption des trois COV chlorés, observées avec le solvant DEHA (Di(2-EthylHexyl) Adipate le plus approprié des trois solvants, eu égard à ses capacités d'absorption, à sa viscosité relativement peu élevée et à sa moindre toxicité) dans une petite colonne de laboratoire (54 mm de diamètre, 1 m de hauteur) équipée d'un garnissage structuré en toile d'acier inoxydable de type Sulzer EX® (Photo Figure 3). Les conclusions ont été que l'efficacité d'absorption des trois COV est supérieure à 95 % et indépendante du rapport d'absorption $L/\alpha G$ pour un COV donné. Les hauteurs d'unité de transfert globales côté gaz HUT_{gaz} sont comprises entre 0,2 et 0,4 m et les coefficients volumétriques de transfert K_{Ga} , relativement indépendants du débit liquide, croissent avec la vitesse superficielle du gaz. Moyennant l'estimation préalable des aires interfaciales spécifiques effectives a_{eff} au moyen de deux corrélations différentes, les résultats expérimentaux des K_G globaux ont été comparés aux valeurs des coefficients partiels de transfert k_G

³⁸ COV : composé organique volatil

estimées par deux relations empiriques exprimées sous forme adimensionnelle, ce qui a impliqué de négliger toute résistance au transfert de matière en phase liquide. Ce travail a été effectué avec R. Hadjoudj doctorant et co-encadré à 20% dans le cadre du programme ADEME (Nr. 02 74 037). Il a donné lieu à trois publications internationales (P4-6).

Suite à ce travail, il nous a semblé opportun, dans l'équipe, d'étudier l'intensification de l'opération d'absorption pour miniaturiser le procédé. En effet certaines applications, lorsque les volumes à traiter le permettent, peuvent trouver un intérêt dans l'utilisation de procédés de petite taille. Pour cela un procédé microstructuré de traitement de gaz par absorption de COV dans un liquide de lavage adapté, suivie d'une distillation du couple COV- liquide de lavage afin de régénérer ce dernier dans le procédé a été développé. L'objectif a été de mieux comprendre le fonctionnement de l'écoulement et des transferts dans le micro-absorbeur à film tombant (Figure 3) et de proposer une géométrie optimale du contacteur. Ce travail a été mené en deux étapes : dans un premier temps une étude expérimentale de l'absorption du perchloroéthylène (PCE) par un film tombant de di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) (P4 et P5) dans un microabsorbeur à film tombant de laboratoire a été effectuée. Ensuite la conception d'une unité industrielle de traitement de gaz a été envisagée. Le procédé d'absorption microstructuré, élaboré par extrapolation de l'appareil de laboratoire, a été couplé à un dispositif de distillation.

Le microabsorbeur fonctionne sur le principe du film tombant : il met en contact continu, un film liquide très mince avec une phase gazeuse. Cette configuration est particulièrement adaptée pour le système COV/solvant choisi, compte tenu de la grande solubilité du PCE dans le DEHA (faible constante de Henry-P4). Cette caractéristique prévoit une limitation du transfert de matière, majoritairement localisée du côté de la phase gaz. Ce procédé a été conçu à l'atelier du LRGP à partir du microréacteur de l'IMM³⁹. Les écoulements du gaz et du liquide dans le microabsorbeur ont été caractérisés. Du fait des très faibles vitesses employées et des petites dimensions du procédé, les régimes établis sont laminaires lisses.

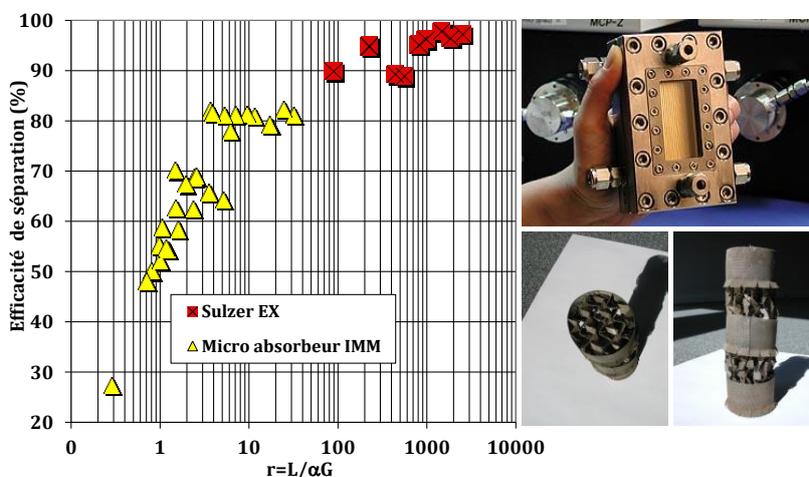


Figure 3 : Influence du rapport d'absorption, r , sur l'efficacité de deux procédés : une colonne chargée en garnissage Sulzer EX® et le micro absorbeur de l'IMM - L et G sont les débits volumiques du liquide et de gaz respectivement - α la constante de Henry adimensionnelle - Couple PCE/DEHA- $T=30^{\circ}\text{C}$, $P=101,3\text{kPa}$

Le modèle d'écoulement considéré pour représenter les deux phases est le modèle *piston*. Ce dernier a permis le calcul du coefficient de transfert de matière, côté gaz. Les expériences effectuées, ont servi à identifier les paramètres influant sur le transfert de matière et à déterminer les conditions conduisant aux meilleures efficacités, à l'économie du liquide et à une meilleure compacité. Les paramètres

³⁹ IMM : Institute für Mikrotechnik Mainz GmbH (Mayence, Allemagne)

opérateurs étudiés ont été : la composition du gaz à l'entrée du microabsorbant, le débit de gaz et de liquide, l'épaisseur de la veine de gaz, les dimensions des microcanaux, l'inclinaison du microabsorbant, le mode de contact gaz/liquide et le *design* des distributeurs de gaz.

Les résultats ont montré la faisabilité de l'absorption du PCE par le DEHA dans le microabsorbant à film tombant, avec des efficacités comparables à celles des procédés classiques (Figure 3). D'ailleurs la comparaison des performances du microprocédé avec celles d'une colonne à garnissages (Recherches de R. Hadjoudj, première thèse co-encadrée) a révélé qu'elles étaient du même ordre de grandeur. Le fonctionnement du microprocédé est plus avantageux car il utilise des faibles rapports d'absorption ($L/\alpha G$) comparé à la colonne (Enveloppe Soleau n°189398).

La résistance au transfert de matière pour le système PCE/DEHA se situe majoritairement du côté de la phase gazeuse. Une limitation du transfert, côté liquide, a également été détectée pour les très faibles débits de liquide. Dans ce domaine, le coefficient de transfert de matière, côté gaz, augmente avec le débit de liquide jusqu'à sa stabilisation. L'efficacité se comporte de façon identique (Figure 4).

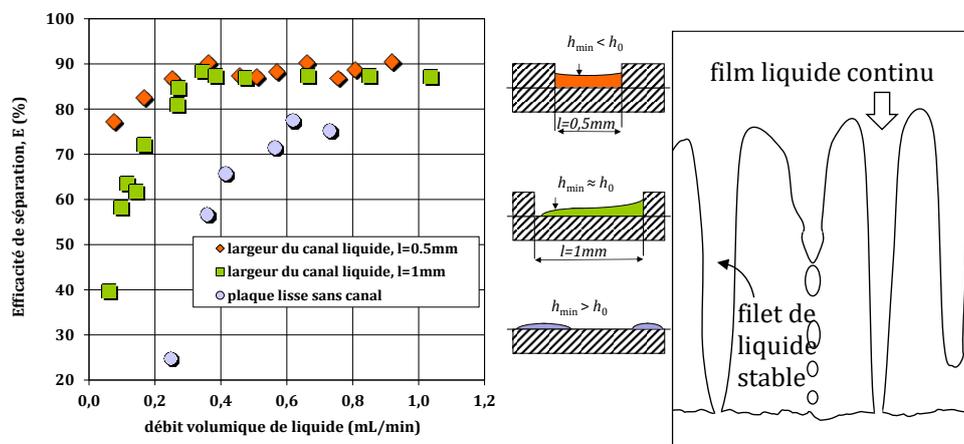


Figure 4 : Efficacité de séparation en fonction du débit de liquide pour deux supports structurés et un lisse - Importance de la stabilité du film liquide : $h_0 > h_{min}$. - schéma d'un film continu et d'un filet de liquide stables

Ce comportement indique une maldistribution du liquide dans les microcanaux aux très faibles débits et la présence de zones sèches entraînant une diminution de l'aire interfaciale (Dessin de la Figure 4). La hauteur minimale peut s'obtenir en minimisant l'expression de l'énergie d'un filet de liquide avec sa hauteur h (P7). Par conséquent, un débit supérieur ou égal à 0,35mL/min, dans notre cas de figure, est requis pour s'affranchir de la résistance du liquide et pour s'assurer que les microcanaux soient totalement mouillés.

L'étude de l'effet de la microstructuration a mis en évidence l'intérêt des microcanaux par rapport à une plaque lisse. Pour un même débit de liquide, les efficacités sont nettement meilleures dans le cas des plaques microstructurées. Ensuite quatre plaques microstructurées de différentes profondeurs et largeurs des microcanaux ont été étudiées. Les résultats ont révélé que plus les microcanaux sont étroits, meilleure est la distribution et plus l'efficacité est élevée. Un critère de choix des dimensions des microcanaux a été établi. Il s'agit du rapport entre la largeur et la profondeur des microcanaux. Les meilleures performances ont été obtenues lorsque ce dernier est faible.

Enfin, pour diminuer la résistance de la phase gazeuse, la variation de l'épaisseur de la veine gazeuse est étudiée. Les expériences montrent une intensification importante du transfert de matière et une amélioration de l'efficacité lorsque la veine gazeuse est réduite. En effet, la distance de diffusion des molécules de COV diminue, ce qui abaisse le temps de transfert devant le temps de passage. Le nombre

d'unités de transfert augmente. L'épaisseur de la veine gazeuse est un paramètre clé : sa réduction intensifie le transfert et permet de gagner en compacité. Une efficacité maximale de 97% est obtenue pour une épaisseur de 2 mm et un débit de gaz de 91 NmL/min. Le transfert de matière dans la phase gazeuse a été caractérisé en considérant 22 expériences sélectionnées à partir de l'étude de la variation de l'épaisseur de la veine de gaz et du débit de gaz. Une corrélation empirique mettant en relation le nombre de Sherwood en fonction du nombre de Reynolds, du nombre de Schmidt et de l'épaisseur de la veine gazeuse est établie. Elle s'écarte des corrélations habituelles déterminées pour les systèmes de grandes tailles et de nature turbulente et également de la corrélation obtenue dans le microréacteur de l'IMM. Ceci provient du régime laminaire lisse du gaz, en raison des très faibles débits de gaz employés. En effet, le nombre de Sherwood tend vers une valeur limite caractéristique d'un régime laminaire lisse située aux alentours de 4,6. La corrélation caractérise ainsi le régime laminaire lisse dans le microabsorbeur à film tombant et s'approche d'un modèle théorique établi par Schuster et al. en 2008 dans des conditions opératoires similaires⁴⁰.

Un pilote de traitement d'effluents adapté aux PME/PMI a ensuite été développé. Il est constitué d'un couplage absorption/distillation. Un absorbeur à film tombant microstructuré a été dimensionné par extrapolation du microabsorbeur de laboratoire, rendue possible grâce à la caractérisation du transfert de matière dans ce dernier. Une méthode simple et rapide basée sur le concept du nombre d'unités de transfert a été développée. L'unité d'absorption est composée de plaques industrielles dupliquées mettant en contact le gaz et liquide et ayant des dimensions plus grandes que l'appareil de laboratoire. Les contraintes prises en compte pour la conception ont été (i) un faible rapport d'absorption, (ii) une unité peu volumineuse et compacte et (iii) une minimisation de la maldistribution. Ces contraintes sont satisfaites avec des débits de gaz maximum par plaque et une largeur de plaque optimisée. En tenant en compte de la nécessité d'obtenir de très hautes puretés de la vapeur et du liquide pour limiter les pertes en solvant et s'approcher des normes environnementales de l'air traité, la température de l'étage théorique et sa pression ont été choisies respectivement à 93°C et 3,6 mbar. La chambre *flash* pour le traitement de 1,41 m³/h de liquide est dimensionnée selon une méthode classique. Cette technique de séparation (par voie thermique) est bien adaptée aux couples dont la différence de volatilité est importante. Seul inconvénient : le non-respect des normes, même pour des effluents dilués. La solution est un passage une seconde fois de l'air pollué dans l'absorbeur. L'unité globale de traitement dimensionnée est hybride, efficace, de faible volume, facile à mettre en œuvre et s'adapte aux espaces disponibles des PME/PMI.

Les résultats obtenus ont montré qu'il était possible, en structurant le support liquide de l'adsorbeur et en diminuant la section de passage de la phase gazeuse, d'intensifier le transfert de matière et de miniaturiser l'installation de près d'un facteur cinq par rapport à un système mettant en œuvre un garnissage classique. Du côté de la régénération, un étage de distillation a suffi grâce à la différence de volatilité entre le COV et le solvant. La fin de ce travail a alors été le moment propice pour proposer une étude sur la structuration de la distillation.

Elle a été menée avec N. Mhiri doctorante et co-dirigée à 50% dans le cadre d'un programme ATIP CNRS « Jeunes Chercheurs » et d'un « Projets émergents » de la région Lorraine (P7, P9 et P10).

Intensification du transfert thermique et distillation

La distillation est l'opération de séparation d'une part la plus utilisée en milieu industriel et d'autre part la plus énergivore. En effet, sur ce dernier point, la distillation constitue une source importante de

⁴⁰ Schuster, A., Sefiane, K., Ponton, J. (2008) Multiphase mass transport in mini/micro-channels microreactor, Chemical Engineering Research and Design, Vol. 86, Issue 5, 527-534

dégradations entropiques. Cependant les consommations énergétiques qui en découlent peuvent être minimisées en répartissant les flux d'énergies dans le volume plutôt qu'aux bornes du système (exemple de la distillation diabatique). Mais la réalisation et la gestion de profils thermiques contrôlés (gradients thermiques et étagements de température) dans les appareils sont difficiles à réaliser pour des raisons techniques, physiques et de coûts (batterie d'échangeurs, gestion des fluides, conductivité thermique des matériaux).

En premier lieu un micro-contacteur à film tombant a été conçu. Sa caractérisation et l'étude de faisabilité de la distillation d'un mélange binaire ont été effectuées. Le travail a donc concerné le développement d'un nouveau procédé de séparation alliant à la fois les technologies des films tombants d'une part et des micro-canaux d'autre part. L'appareil conçu a fonctionné suivant le principe du film tombant qui permet de mettre en contact un film liquide très mince avec une phase vapeur formée *in situ* dans la chambre vapeur (Figure 5). Sa conception s'inspire du microréacteur à film tombant de l'IMM (Figure 3) et de l'étude précédente sur l'absorption microstructurée.

L'aire interfaciale de transfert thermique est comprise entre $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$ et $126 \text{ m}^2/\text{m}^3$, celle de transfert de matière se situe entre $60 \text{ m}^2/\text{m}^3$ et $95 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Il est apparu à travers l'analyse de l'évolution de l'aire de transfert thermique, à profondeurs égales, que l'aire interfaciale de transfert thermique diminue quand la largeur du canal augmente, autrement dit plus le canal est plat (tend vers une plaque lisse) moins le transfert thermique est efficace. Il existe donc un effet d'ailettes des microcanaux.

Ensuite la démarche de caractérisation du micro-contacteur a consisté en l'utilisation d'un corps pur test (l'éthanol) afin d'étudier les aspects de transferts thermiques spécifique au système. Différents régimes d'ébullition ont été identifiés. Les résultats expérimentaux d'ébullition de l'éthanol pur mettent en lumière principalement deux phénomènes (Figure 5).

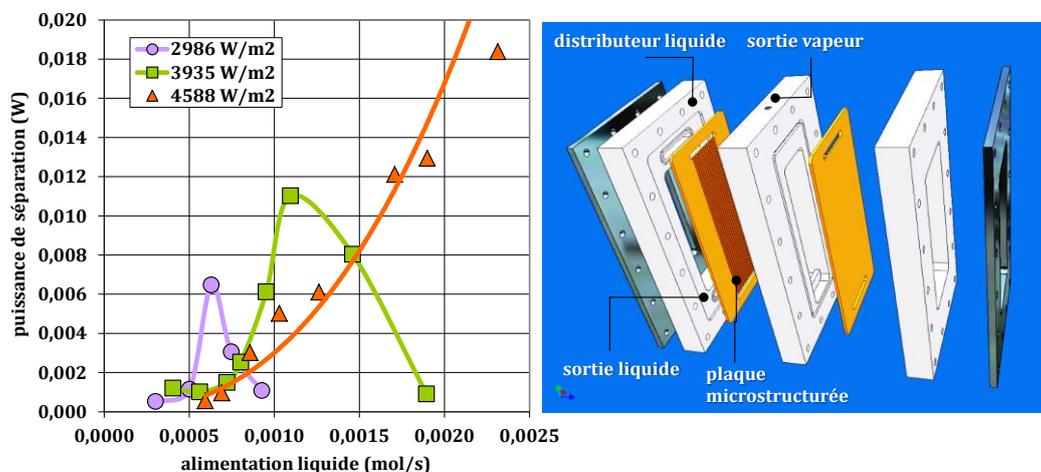


Figure 5 : Evolution de la puissance de séparation en fonction du débit d'alimentation, optimum fonction de la puissance fournie - Exemple de microstructuration d'une plaque en laiton utilisée lors de l'étude de la distillation diabatique - le liquide provient de derrière la plaque grise, un engorgement est généré afin de l'obliger à s'écouler dans les canaux - Ensemble conçu au LRGP-CNRS-UL

D'une part, les zones sèches semblent se manifester aux flux de chauffe élevés, ce qui a pour effet la diminution du coefficient de transfert de chaleur. D'autre part pour ces flux, l'ébullition nucléée est pleinement développée. Une amélioration des transferts thermiques est constatée. Pourtant, les coefficients de transfert thermiques restent faibles. Une étude bibliographique approfondie a permis de mieux comprendre les phénomènes rencontrés :

- ❖ les temps de séjour du film tombant dans le micro-contacteur sont si faibles ($<10s$) que le temps de contact liquide /paroi est très court. Le film liquide est alors très peu chauffé, ce qui implique une augmentation de la différence de température avec la paroi ($\Delta\theta$ augmente). De ce fait d'après le formalisme déterminant le coefficient d'échange, une forte augmentation de $\Delta\theta$ peut être à l'origine des valeurs du coefficient de transfert de chaleur.
- ❖ la vapeur formée *in-situ* dans le micro-contacteur engendre une convection naturelle prédominante par rapport à la convection forcée.
- ❖ Il apparaît un point de fonctionnement optimal dépendant du débit de liquide à traiter et de la puissance fournie (Figure 5).

Des expériences de visualisation de l'écoulement en film à partir d'une caméra Infra Rouge ont été effectuées par notre partenaire RAPSODEE⁴¹ des Mines d'Albi Carmaux (Groupe Energétique et Environnement). L'écoulement d'un film liquide sur une plaque verticale est délicat à mettre en place, car il existe un compromis entre l'obtention d'un écoulement large et stable et l'application d'un débit assez faible permettant de conserver un écoulement assez mince. En effet, un écoulement trop important tend à « écraser » le gradient thermique dans le fluide en mouvement (Figure 6a), et le fluide s'écoule avec une température uniforme. Un débit plus faible entraîne par contre un écoulement instable (Figure 6b).

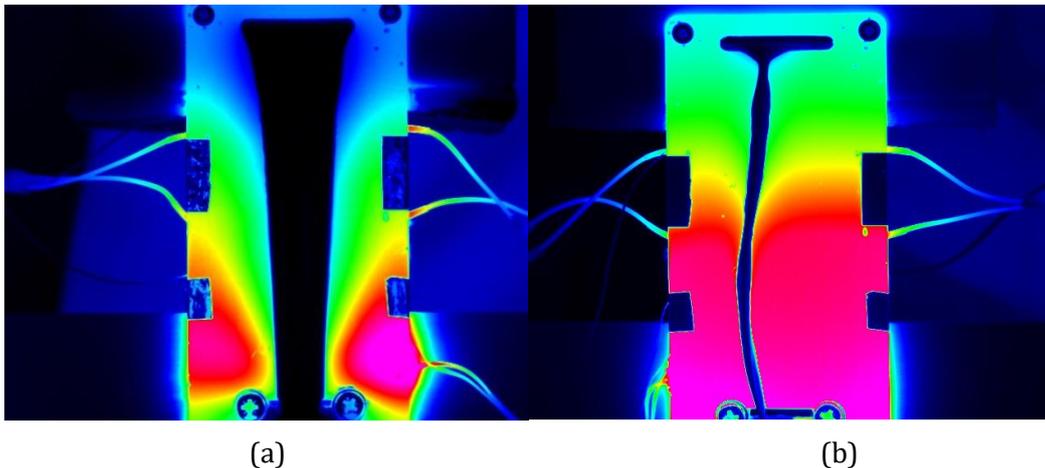


Figure 6 : Ecoulement en film liquide (eau) sur plaque chauffée,
(a) débit important 5 mL/s, (b) débit plus faible

Lorsque le débit d'eau a diminué, la qualité du transfert s'est améliorée du fait de la faible épaisseur du fluide et du contact avec la plaque. Les deux expériences précédentes ont démontré qu'entre un débit insuffisant provoquant un écoulement aléatoire et un débit trop important ne permettant pas de mesures, il peut exister une solution intermédiaire améliorant le contact, la viscosité et l'échange de chaleur. L'ajout de détergent à l'eau peut diminuer les effets de tension superficielle (avec la plaque) et faciliter l'écoulement. Pour un débit de 1,18 mL/s un écoulement laminaire plus large (plus de 2 cm) a été observé et le gradient de la plaque induit a été très correct. Sur la Figure 6a, un gradient thermique à la surface de l'écoulement a été observé. Les températures sur la plaque se sont échelonnées de 61 à 86°C et le gradient induit au sein du liquide (eau et additif) s'est étendu de 22 à 26°C pour 14cm soit un gradient moyen de 0,3°C/cm. Pour obtenir un contrôle plus fin des transferts, il a été nécessaire d'opérer localement avec une distribution de résistances électriques chauffantes et de thermo-éléments Peltier.

⁴¹ RAPSODEE : Recherche d'Albi en Procédés des Solides Divisés, de l'Énergie et de l'Environnement - UMR CNRS 5302

Enfin le potentiel du microcontacteur vis-à-vis de la séparation d'un mélange binaire constitué d'éthanol et de *n*-propanol a été évalué. En fonction du débit d'alimentation et de la pureté en produit souhaitée, il est important de ne pas apporter trop de chaleur au risque de se retrouver dans des conditions d'apparition de zones non propices à une bonne séparation. De la même manière, l'apport insuffisant de chaleur détériore également les performances de séparation. Des calculs effectués à partir de la puissance de séparation corroborent ces résultats en définissant un optimum favorable à une meilleure séparation. Des simulations CFD réalisées avec le logiciel Comsol® ont montré une influence de la structuration des plaques sur l'ébullition en micro-canaux (Figure 7). Dix structures ont été modélisées. A chaque fois la section de passage, $w_c \times d_c$, la vitesse initiale et donc le débit sont les mêmes et gardés constants. Seuls la circonférence du canal, soit $w_c + 2d_c$, et le rapport w_c/d_c varient. La moitié du canal est simulée pour une raison de symétrie. L'épaisseur de la plaque en acier est prise en compte : 20×2 mm. Le coefficient d'échange thermique admet un maximum. Il correspond au maximum du diamètre hydraulique et au minimum du périmètre mouillé. Notons que le diamètre hydraulique se définit à partir du périmètre mouillé. Aussi au maximum de sa valeur, K atteint les $3000 \text{ W/m}^2\text{°C}$, ce qui est très élevé pour un transfert "purent" diffusif : il y a diffusion de la chaleur dans l'acier et une convection quasi inexistante dans le liquide puisque la vitesse et le nombre de Reynolds sont très faibles. Ce travail de compréhension à travers la modélisation doit être poursuivi car il est au cœur de l'intensification des procédés, en particulier sur l'influence de la nature des matériaux utilisés en lien avec l'efficacité de séparation. La mouillabilité est une notion importante pour la génération d'un film stable. Un matériau plus hydrophobe que l'acier pourrait être étudié comme un polymère. Les coefficients de transferts thermiques seraient plus faibles et ils devraient faciliter la réalisation de profils thermiques contrôlés.

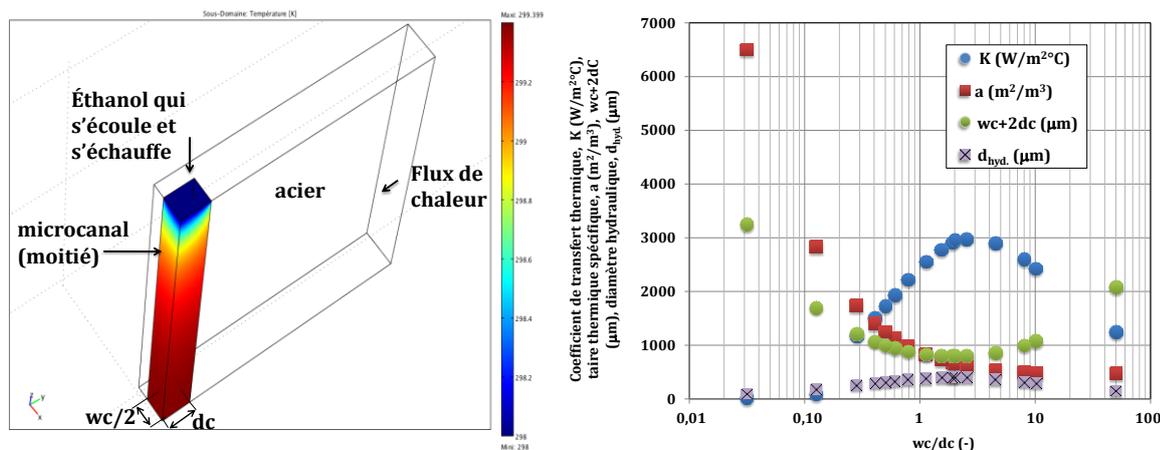


Figure 7 : Profil de température simulé au sein du canal de liquide (Comsol®) - Courbe d'évolution de K , a , le périmètre mouillé et d_{hyd} en fonction de w_c/d_c

Cette étude sur l'intensification de la distillation a été menée avec A. Kane, doctorant et co-dirigé à 50% dans le cadre du Programme Interdisciplinaire Energie CNRS, REDINGOTE⁴² en collaboration avec le laboratoire RAPSODEE et du programme d'échanges France-Québec Samuel Champlain, RECIPROCités⁴³ en partenariat avec le laboratoire CANMET (P8 et P11).

⁴² REDINGOTE : Rationalisation Energétique de la Distillation par l'INtensification et la Gestion Optimale des Transferts pour l'Environnement.

⁴³ RECIPROCités : Rationalisation Energétique et Calculée pour Intensifier des PROCédés par Albi, Nancy et Montréal.

Mes recherches se sont alors orientées vers l'étude de la nature du matériau sur l'efficacité de séparation. Pour cela une troisième opération de séparation isotherme a été étudiée. Elle a concerné **l'extraction liquide liquide**. Ce travail s'est déroulé en parallèle des études sur l'intensification de réactions chimiques et sur la faisabilité de procédé hybride couplant la réaction à la séparation. En effet, de nombreuses industries génèrent des molécules dans des ateliers discontinus composés majoritairement de réacteurs agités. Ces réacteurs présentent de nombreux inconvénients comme leur gestion thermique pour des réactions exothermiques, le risque d'emballement, une mauvaise sélectivité et parfois de faibles rendements. Les conséquences sont l'utilisation de quantités importantes de solvant qu'il faut ensuite séparer et recycler : un problème de sûreté des procédés ainsi que la formation de produits secondaires indésirables et néfastes pour l'environnement. Une alternative à ces procédés consiste à synthétiser les produits dans des procédés hybrides continus couplant la réaction et la séparation. Ces travaux se sont par conséquent focalisés sur d'une part la séparation de deux liquides non miscibles (Figure 8) et d'autre part sur la faisabilité de l'extraction liquide-liquide (Figure 9). Les expériences ont été menées en continu au sein de microréacteurs de géométries différentes.

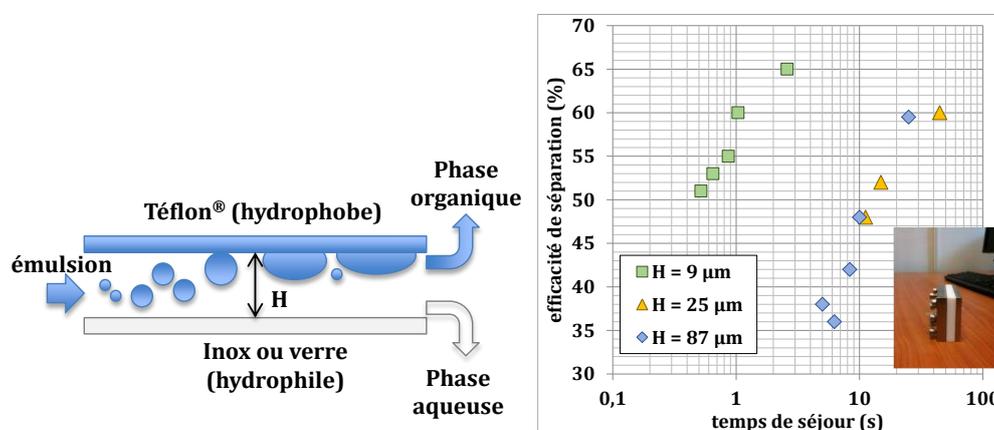


Figure 8 : Schéma et photo du coalesceur microstructuré pour l'étude de la séparation de deux liquides - Influence du temps de séjour et de l'espace inter-plaques (Téflon®-acier inox) sur l'efficacité de séparation

Elles ont montré l'importance du temps de séjour et de la profondeur du canal (espace entre la surface hydrophobe et hydrophile) sur l'efficacité de séparation. Cette dernière augmente avec le temps de séjour, et ce quel que soit le canal utilisé. Cependant, dans le cas où la taille des gouttelettes est inférieure à l'espace inter-plaque (▲, ◆), la séparation s'effectue par décantation (*écrémage*) sous l'effet des forces d'inertie. Au contraire, si la taille des gouttelettes est supérieure à celle de l'espace entre les deux surfaces, les forces de capillarité dominent (■) ; la coalescence est accélérée et la séparation est alors intensifiée (P12).

Les travaux effectués sur la faisabilité d'une intensification de l'extraction liquide-liquide ont porté sur la comparaison de fonctionnement de mélangeurs et d'extracteurs microstructurés déjà existants. L'objectif a été de montrer que la caractérisation d'une telle technologie pouvait s'effectuer quel que soit le système chimique utilisé. Des expériences ont été conduites avec un micromélangeur tangentiel (Figure 9 - Légende □). Le système ternaire utilisé a été : Eau - Acide Acétique - MIBC (Méthyle IsoButyle Cétone), où l'acide est le soluté, l'eau le diluant et la MIBC le solvant. Le coefficient de partition de l'acide dans les deux phases α^* à la sortie du mélangeur est relié à l'efficacité d'extraction (Éq. 1) et au nombre d'unités de transfert, NUT qui se définit aussi comme le rapport entre le temps caractéristique de transfert entre les deux phases et le temps de séjour dans le contacteur (Éq. 2).

$$E = \frac{(1 + \alpha^*)NUT}{\alpha^* + (1 + \alpha^*)NUT}$$

Éq. 1

$$NUT = \frac{t_{transfert}}{t_{séjour}}$$

Éq. 2

Par ailleurs, l'efficacité peut être déterminée à partir des concentrations en soluté à l'entrée et à la sortie des deux phases. Ainsi, puisque le temps de séjour est facilement calculable avec les débits et le volume interne du contacteur, il a été possible, pour chaque condition expérimentale, de caractériser les performances de l'extraction liquide-liquide en termes de temps caractéristique de transfert de matière (Figure 9).

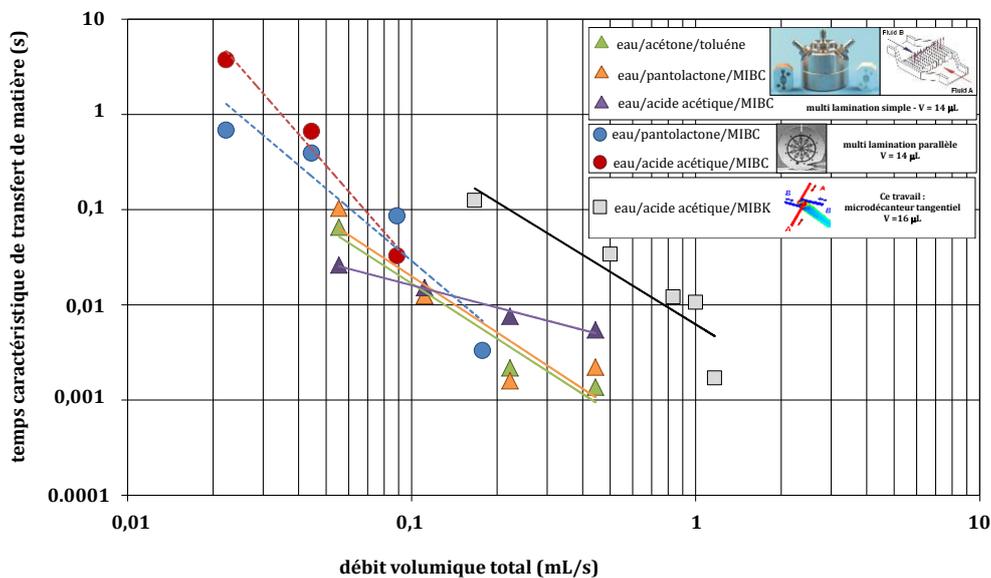


Figure 9 : Influence du débit volumique sur le temps caractéristique de transfert pour trois micro extracteurs et trois ternaires test⁴⁴ - $T=20^{\circ}\text{C}$ et $P=101,3\text{kPa}$

Pour un débit donné, le mélangeur tangentiel délivre un temps caractéristique de transfert de matière du même ordre de grandeur que les autres micromélangeurs rencontrés dans la littérature qui sont très efficaces, principalement grâce à la puissance dissipée qui diminue avec le volume. Sur le plan analytique, l'étude a montré que la comparaison est possible en utilisant un système chimique différent. L'objectif est par la suite d'utiliser les résultats obtenus sur la séparation des deux liquides pour coupler l'extraction et la séparation des phases. Ce travail a été partiellement financé par le CPER⁴⁵ région Lorraine et le programme ICEEL Carnot, A CONTRARIO⁴⁶.

La quatrième et la cinquième thématique concernent **la filtration et l'adsorption gaz solide**.

Elles ont été étudiées et utilisées pour la réduction de particules de suie, de NO_x et de CO dans les

⁴⁴ Benz, K., Jäckel, K-P., Regenauer, K-J., Schiewe, J., Drese, K., Ehrfeld, W., Hessel, V., and Löwe, H. (2001) Utilization of Micromixers for Extraction Processes, Chemical Engineering Technology, Vol. 24, 11-17.

⁴⁵ CPER : Contrat de Plan État-Région

⁴⁶ A CONTRARIO : Atelier Continu Ordonné et Novateur de TRAnsferents et Réactions Intensifiés et Optimisés

émissions de moteurs diesel en espaces confinés. En France près de 800 000 salariés sont potentiellement exposés aux fumées diesel, identifiées comme première source d'exposition à un produit cancérigène. La prévention de l'exposition à ce polluant dans les garages, les centres de contrôle technique automobile et plus généralement lors d'utilisation de véhicules non routiers est ainsi une des actions prioritaires de la Convention d'Objectifs et de Gestion de la CNAM-TS⁴⁷. L'objectif de cette étude s'est intégré dans cette problématique et a visé à examiner la faisabilité et la viabilité d'un traitement des gaz d'échappement de ces moteurs diesel en milieu professionnel, dans les espaces plutôt confinés, lorsque l'aspiration centralisée n'est pas adaptée. Plus généralement, il s'agit de réduire les émissions des particules de suie chargées en HAP par filtration et de gaz tels que les NO_x (NO et NO₂) et le CO par adsorption gaz solide à partir d'un filtre type lit granulaire chargé en zéolithes. L'appareil devra être léger, autonome, utilisable sur une journée et placé en sortie d'échappement lors de l'utilisation du véhicule. Sa régénération s'effectuera en dehors du fonctionnement du moteur et éventuellement des horaires de travail. Concrètement, l'étude s'est déclinée en quatre parties :

(1) filtration des particules solides, (2) adsorption des NO_x et du CO, (3) régénération du média et (4) structuration du procédé. Mon travail s'est principalement concentré sur les parties 2, 3 et 4. La partie 1 a fait l'objet de travaux effectués par mon collègue D. Bémer, responsable d'études à l'INRS.

Filtration des particules d'un échappement diesel

Les filtres à particules (FAP) qui équipent les engins non routiers sont susceptibles de connaître des avaries ayant pour conséquence une augmentation de la concentration en particules à l'émission. Les CARSAT souhaitent disposer d'un moyen de contrôle sur site du bon fonctionnement des FAP et de la qualité de l'air à l'émission des engins. Différents moyens de mesure de la concentration en particules sont actuellement disponibles et ont été testés en laboratoire et sur le terrain.

L'influence du conditionnement de l'aérosol (dilution à l'air ou thermo-dilution) sur la mesure de la concentration a montré toute la complexité de la mesure d'un aérosol de particule de suie. En effet, les particules de suies sont composées de carbone-suie (50 à 70%) et de carbone dit organique. Le carbone-suie se situe au centre de la particule de suie. Il est constitué uniquement d'atomes de carbone issus de la condensation (chimique) de HAP⁴⁸ et d'hydrocarbures imbrulés sous forme de plaquettes en structure hexagonale qui vont former ensemble les premiers nuclei de suie⁴⁹, sphériques de quelques nm de diamètre⁵⁰.

Ensuite les processus de coagulation et d'agglomération entre particules vont permettre d'une part la croissance des nuclei (Figure 10b) et d'autre part la formation d'agglomérats (Figure 10a)^{51,52}.

⁴⁷ CNAM-TS : Caisse Nationale d'Assurance Maladie de Travailleurs Salariés

⁴⁸ Wang, H. (2011) Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames, *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 33, 41-67

⁴⁹ Seinfeld, J.-H., & Pandis S.-N. (2006) *Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change*, Wiley Edition

⁵⁰ Betrancourt, C., Liu, F., Desgroux, P., Mercier, X., Faccinetto, A., Salamanca, M., Ruwe, L., Kohse-Höinghaus, K., Emmrich, D., Beyer, A., Götzhäuser A., & Tritscher, T. (2017) Investigation of the size of the incandescent incipient soot particles in premixed sooting and nucleation flames of n-butane using LII, HIM, and 1nm-SMPS, *Aerosol Science and Technology*, Vol. 51, (8), 916-935

⁵¹ Wang, H. (2011) Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames, *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 33, 41-67

⁵² Mouton, T., (2014). Analyse des processus de nucléation et de croissance des particules de suie dans les flammes par fluorescence induite par laser en jet froid appliquée aux hydrocarbures aromatiques polycycliques et par incandescence induite par laser. Thèse de Université de Lille 1 Sciences et Technologiques, (N° ordre 41609)

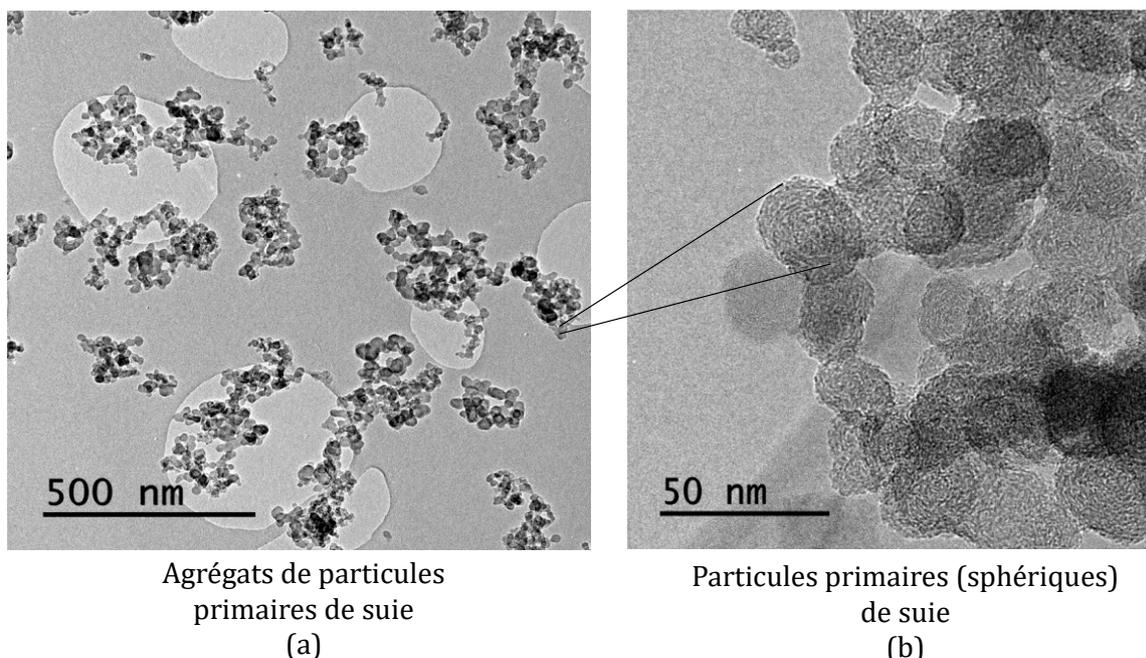


Figure 10 : Agrégats de particules primaires de suie - Photos MEB⁵³

Le carbone-organique correspond à l'enveloppe de carbone qui entoure le carbone-suie. Dans le cas de la combustion du diesel, le carbone-organique est composé d'un mélange complexe d'hydrocarbures imbrulés, oxygénés, plus ou moins volatils tels que les HAP. Ces molécules, parfois liquides ou gazeuses, ont tendance, en sortie d'échappement, à s'adsorber sur le carbone-suie, l'ensemble formant la suie. Cependant, si un FAP est utilisé, les particules de carbone-suie vont s'accumuler dans les structures à nids d'abeille alors que les composés liquides (et gazeux) seront évacués vers l'extérieur sous forme de gouttelettes⁵⁴. Le traitement des données suite à la mesure de l'aérosol peut être délicat car des gouttelettes d'hydrocarbures peuvent être confondues avec des nuclei de carbone-suie. Par ailleurs, si la caractérisation nécessite une dilution voire une thermodilution de l'échappement trop concentré en nombre de particules, la mesure peut modifier les états de certains composés par évaporation par exemple et ainsi fausser le résultat.

Toutefois, les essais effectués au Laboratoire de Contrôle des Gaz d'Echappement à Bienne (Suisse) avec P. Comte ont montré qu'il était possible de se passer de ce conditionnement dans un objectif de simple contrôle du fonctionnement d'un FAP, dans le cas où les concentrations particulières ne dépasseraient pas les limites de ces appareils (**P2n**).

Adsorption gaz solide des NO_x et du CO

Les lits constitués de matériaux adsorbants permettent de séparer efficacement des gaz. Il s'agit ici de retenir les NO_x et le CO des autres constituants gazeux avec la volonté d'éviter la présence de réactions chimiques catalytiques qui d'une part seraient peu efficaces lors de démarrages à froid assez fréquents et d'autre part pourraient entraîner l'apparition de produits nocifs, voire toxiques, pour l'Homme et son environnement. L'objectif a donc été de développer une approche alternative à la solution catalytique. Pour cela, une investigation poussée sur les matériaux de piégeage a été menée. Le choix s'est porté sur les zéolithes qui offrent d'une part, une importante surface d'échange et d'autre part, une porosité de

⁵³ MEB : Microscopie Electronique à Balayage

⁵⁴ Zheng Z., Johnson K.-C., Liu Z., et al., (2011) Investigation of solid particle number measurement: Existence and nature of sub-23 nm particles under PMP methodology, Journal of Aerosol Science, 42, 883-897

grain qui permet une adsorption et une sélectivité de gaz tels que les NO_x . La comparaison des efficacités avec des travaux de la littérature, similaires, menés avec des zéolithes en présence d'un catalyseur, a été effectuée. Cependant, les gaz d'échappement contiennent près de 10% d'eau. Or les zéolithes adsorbent l'eau en grande quantité. Ainsi pour le choix du matériau, la présence d'humidité a dû être prise en compte. Enfin outre la présence d'humidité, le monoxyde de carbone reste le verrou scientifique de cette étude car sa capture a toujours été très difficile à réaliser.

Un premier travail a été d'évaluer l'efficacité des zéolithes sur les polluants « seuls », dilués dans de l'azote (Figure 11) ainsi que l'influence de produits comme l'eau ou le dioxyde de carbone sur le matériau.

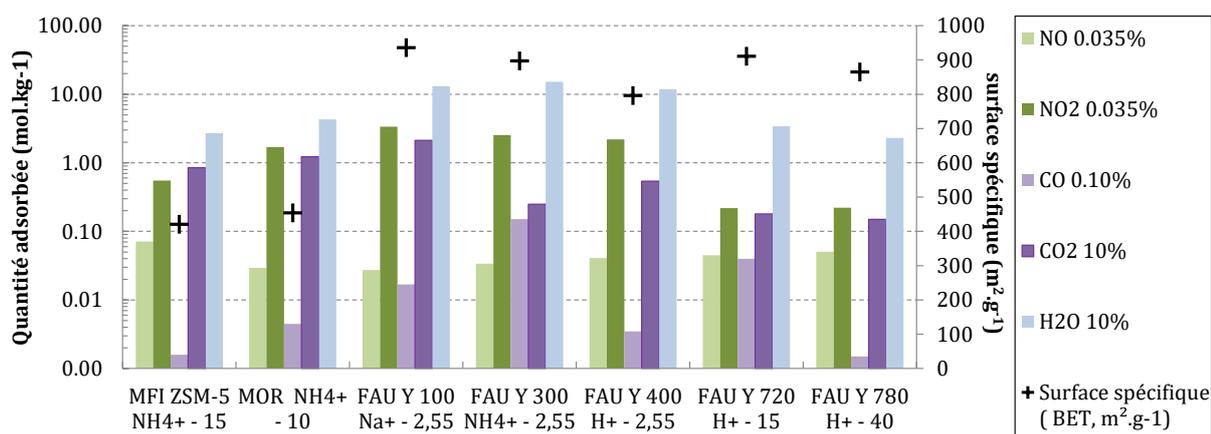


Figure 11 : Capacités d'adsorption des corps purs sur les sept zéolithes en fonction du cation compensateur de charge (H^+ , NH_4^+ , Na^+) et du rapport Si/Al – Surface spécifique en double axe

Des mesures d'isothermes d'adsorption ont été effectuées à partir d'une thermobalance. Les résultats ont été comparés à ceux déterminés à partir des fronts de percée obtenus avec des expériences menées en dynamique sur le banc d'essai REDINGOTE⁵⁵ couplé à un spectroscope Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR). Les quantités adsorbées et l'efficacité des zéolithes en fonction du temps et des conditions opératoires ont été déterminées. La modélisation des isothermes d'adsorption a ensuite été effectuée à partir, entre autres, du modèle de Langmuir.

Les zéolithes FAU Y100 et FAUY300 apparaissent les plus efficaces vis-à-vis de l'adsorption des NO_x mais leur affinité avec l'eau est très élevée du fait de leur rapport Si/Al très important caractérisant les zéolithes hydrophiles. *In fine*, si ce choix est arrêté, le procédé devra dans un premier temps évacuer l'eau afin d'éviter son passage sur le lit de zéolithes. Par ailleurs, des expériences ont été conduites en présence à la fois de NO et de NO_2 . Les résultats ont révélé la modification de la cinétique réactionnelle en phase gaz en présence de zéolithe. Ce travail montre toute la complexité de choisir un matériau parmi une centaine pour adsorber trois composés en présence de deux autres non souhaités (eau et CO_2). Il démontre la nécessité de l'utilisation de la modélisation comme une aide à la décision.

Notre partenaire, M. Badawi du LCPT⁵⁶, a étudié, à partir de méthodes de modélisation moléculaire, l'adsorption de CO_2 et d' N_2 sur les zéolithes de type Faujasite contenant les cations compensateurs de charge monovalente utilisée dans notre étude : H^+ , Na^+ et NH_4^+ (Figure 12).

⁵⁵ REDINGOTE : Réduction des Emissions Diesel par Intensification et Gestion Optimale des Transferts et des Ecoulements

⁵⁶ LPCT : Laboratoire Physique et Chimie Théoriques, Université de Lorraine - CNRS, France.

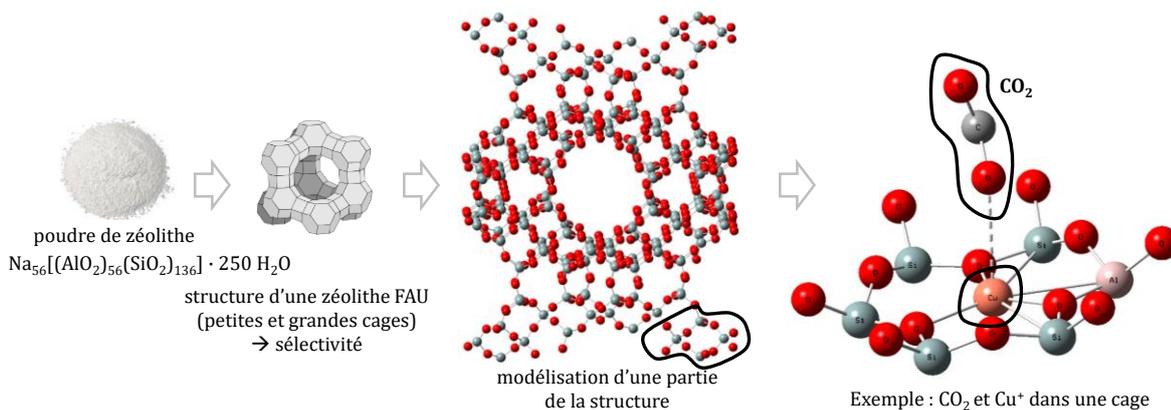


Figure 12: Schéma simplifié du modèle utilisé pour le calcul de modélisation moléculaire par DFT⁵⁷ - Exemple de la Faujasite Y avec Cu^+ en cation compensateur de charge et CO_2 en gaz à adsorber

Les calculs DFT ont permis de déterminer les énergies d'interaction des composés CO_2 et N_2 (chaleur isostérique, q_{st}) sur les différentes zéolithes (P15). Parallèlement, des expériences ont été menées pour déterminer les enthalpies d'adsorption des isothermes à différentes températures (303, 323 et 343 K). Les isothermes ont été obtenues avec un analyseur Micromeritics 3Flex.

Les chaleurs isostériques expérimentales ont été quantifiées d'une part en traçant les isostères d'adsorption et d'autre part en utilisant la méthode des moindres carrés non linéaires, basée sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt (L-M.), appliquée au modèle de Langmuir. Le coefficient de dilatation thermique ($\delta = -1/q_0(\partial q_0/\partial T)$ - ANNEXE 10) et l'énergie d'activation, E , ont été pris en compte (Figure 13).

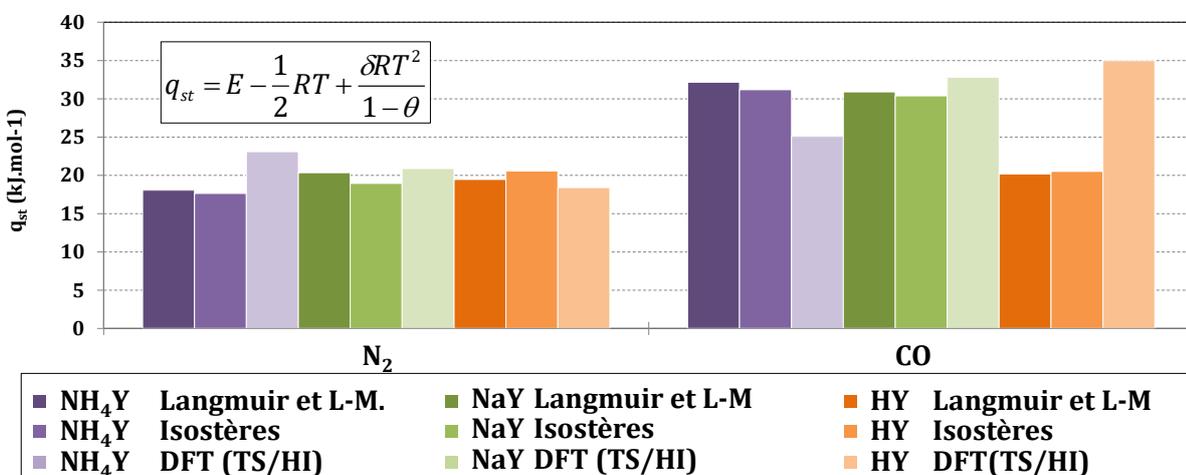


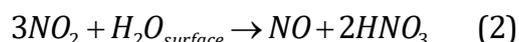
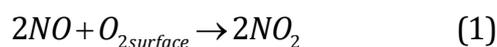
Figure 13 : Enthalpies d'adsorption (Expérience et modélisation DFT) en fonction de la Faujasite et du composé gazeux. Influence de l'ion compensateur et du rapport Si/Al

La comparaison des méthodes expérimentales a montré que la méthode L-M. était la plus précise. Parmi sept méthodes DFT+vdW testées, l'approche TS/Hi offre un meilleur accord avec les expériences grâce à sa capacité à prendre en compte le caractère ionique des zéolites cationiques (Figure 13). La méthodologie développée permet de prédire correctement les chaleurs d'adsorption isostériques. Elle sera utilisée pour effectuer des calculs prédictifs afin de trouver un adsorbant adapté à de nombreuses

⁵⁷ DFT : Density Functional Theory

applications de piégeage sélectif. Ce travail doit être poursuivi afin d'accroître nos connaissances lors de multiples adsorptions, NO_x et CO par exemple, et d'étudier les éventuels effets inhibiteurs de CO₂ et H₂O sur l'adsorption des autres composés. Par ailleurs, il sera nécessaire d'utiliser cet outil pour investiguer la co adsorption de NO_x, par exemple, et de la présence ou non de réaction chimique de surface au sein des cages de la zéolithe.

En effet, des expériences menées par F. Delachaux, Doctorante, en présence d'un mélange de polluants à capter ont montré la présence de réactions chimiques de surface. Ce résultat a été corroboré par des études de la littérature qui montrent en effet l'influence de l'O₂ adsorbé sur la zéolithe et de l'eau sur l'adsorption de NO et de NO₂^{58,59,60,61,62}. La Figure 13 montre les courbes de percée de CO, NO et NO₂ sur la zéolithe NaY (Faujasite Y100) en présence d'oxygène. La zéolithe n'a pas été préalablement calcinée. Ainsi, de l'eau est présente dans les cages du media. Deux réactions de surface ont alors lieu :



La présence de l'O₂ de surface conduit à une conversion d'une partie du NO en NO₂ (réaction 1). La capacité d'adsorption du NO₂ est supérieure à celle du NO (Figure 14) ce qui explique que le NO « perce » bien avant le NO₂. C'est la raison pour laquelle lorsque la concentration en NO est mesurée en sortie de zéolithe (courbe rouge), son palier se situe en deçà de sa concentration initiale (350 ppm - 0,5 <t(min)<10). Ensuite, le NO₂ réagit avec l'eau (réaction 2) formant ainsi du NO qui, en désorbant, accroît son palier en concentration au-delà de sa concentration initiale (20<t(min)<300min). Lorsque l'eau n'est plus en quantité suffisante pour réduire NO₂ à partir de l'équation 2, la concentration de NO décroît alors que le NO₂ qui « perce » atteint une concentration supérieure à sa concentration initiale. Ceci s'explique par la formation de NO₂ à partir de l'équation 1. Les spectres d'infrarouge ont montré l'absence d'HNO₃ en sortie de zéolithe ce qui montre que l'acide reste adsorbé (P16). En ce qui concerne le CO, il reste un composé difficile à adsorber.

La désorption de la zéolithe a ensuite été menée pour d'une part montrer qu'une régénération thermique est possible et d'autre part pour confirmer le mécanisme évoqué précédemment.

⁵⁸ Monticelli, O., Loenders, R., Jacobs, P.A., Martens, J.A., (1999) NO_x removal from exhaust gas from lean burn internal combustion engines through adsorption on FAU type zeolites cation exchanged with alkali metals and alkaline earth metals. Appl. Catal. B Environ. 215-220

⁵⁹ Sedlmair, C., Gil, B., Seshan, K., Jentys, A., Lercher, J.A., (2003) An in situ IR study of the NO_x adsorption/reduction mechanism on modified Y zeolites. Phys. Chem. Chem. Phys. 5, 1897-1905

⁶⁰ Szanyi, J., Hun Kwak, J., Moline, R.A., Peden, C.H.F., (2003) The adsorption of NO₂ and the NO + O₂ reaction on Na-Y, FAU: an in situ FTIR investigation. Phys. Chem. Chem. Phys. 5, 4045-4051

⁶¹ Szanyi, J., Hun Kwak, J., Peden, C.H.F., (2004) The Effect of Water on the Adsorption of NO₂ in Na- and Ba-Y, FAU Zeolites: A Combined FTIR and TPD Investigation. J. Phys. Chem. B. 108, 3746-3753

⁶² Szanyi, J., Hun Kwak, J., Burton, S., Rodriguez, J.A., Peden, C.H.F., (2006) Characterization of NO_x species in dehydrated and hydrated Na- and Ba-Y, FAU zeolites formed in NO₂ adsorption. J. Electron Spectros. Relat. Phenomena, 150, 164-170

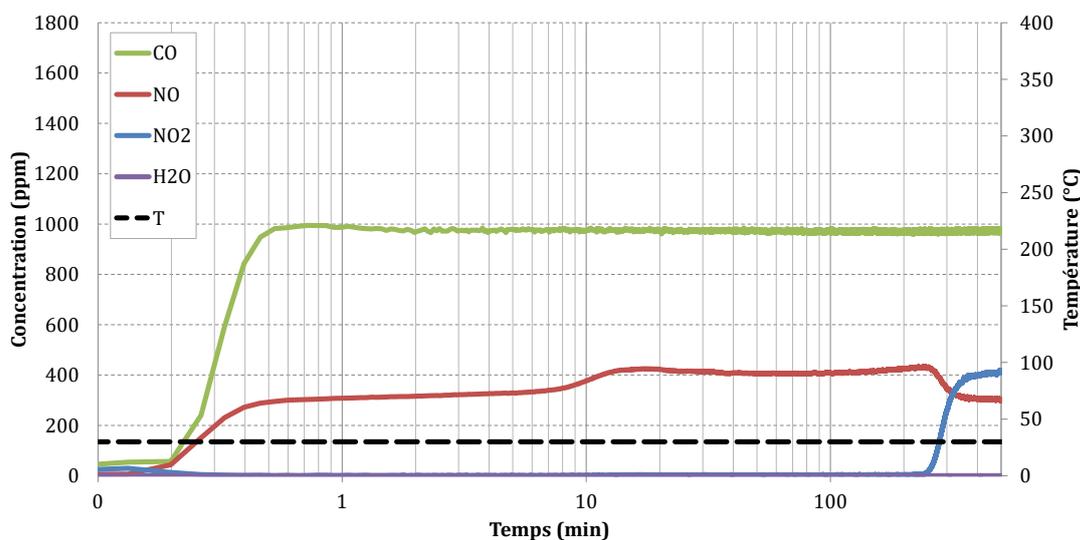


Figure 14 : Courbes de percée effectuées avec le banc d'essai REDINGOTE et un spectromètre infra rouge à transformée de Fourier placé en ligne - Concentrations de CO, NO et NO₂ à la sortie de la zéolithe NaY lors de l'adsorption de 350 ppm NO, 350 ppm NO₂, 1000 ppm de CO et 8,5% O₂ dilué dans N₂ à 30°C, 101,3 kPa

Régénération du média adsorbant

La régénération est nécessaire pour des raisons environnementale et économique dues au coût élevé des zéolithes. Plusieurs procédés sont envisageables : soit par extraction dans un solvant organique qu'il faudra par la suite traiter, soit par chauffage en présence d'urée à haute température (décomposition et désorption thermique) afin de générer du carbone à partir des composés organiques, de l'azote, de l'oxygène et éviter la formation de NO_x^{63,64,65}. Il s'agit alors de s'assurer de la tenue dans le temps des zéolithes à ces températures⁶⁶. Dans les deux cas, cette opération, qui a lieu en dehors des heures de travail et sur une autre zone de travail dédiée, n'a pas besoin d'être effectuée rapidement.

Les premières expériences ont été menées à partir d'un chauffage avec une rampe de température de 5°C/min et un palier à 400°C (Figure 15). L'exemple ci-dessous correspond à la zéolithe adsorbée de la Figure 13. L'objectif a été d'une part de s'assurer que la zéolithe pouvait être réutilisée et d'autre part de déterminer les espèces formées et les températures nécessaires à la désorption de chacune d'entre elles.

En première approximation, la Figure 15 montre l'absence de N₂O, de NH₃, de H₂O, et du CO dans le flux gazeux de sortie. Les deux produits azotés ne sont pas quantifiés car ils ne se forment pas au sein de la zéolithe NaY. Des expériences similaires ont été menées avec la zéolithe NH₄Y et ont montré l'inverse. En effet, la zéolithe NH₄Y est rarement utilisée en milieu industriel car son ion compensateur de charge n'est pas stable thermiquement. La réaction 3 a lieu transformant la zéolithe NH₄Y en zéolithe HY, avec

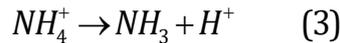
⁶³ Millet, C.N., Chédotal, R., Da Costa, P., (2009) Synthetic gas bench study of a 4-way catalytic converter: catalytic oxidation, NO_x storage/reduction and impact of soot loading and regeneration. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90, 339-346

⁶⁴ Smeekens, S., Heylen, S., Villani, K., Houthoofd, K., Godard, E., Tromp, M., et al., (2010) Reversible NO_x storage over Ru/NaY Zeolite. *Chem. Sci.*, 1, 763-771

⁶⁵ Epling, W.S., Yezerets, A., Currier, N.W., (2007) The effects of regeneration conditions on NO_x and NH₃ release from NO_x storage/reduction catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74, Issues 1-2, 117-129

⁶⁶ Klingstedt, F., Kalantar Neyestanaki, A., Lindfors, L.-E., Salmi, T., Heikkilä, T., Laine, E., (2003) An investigation of the activity and stability of Pd and Pd-Zr modified Y-zeolite catalysts for the removal of PAH, CO, CH₄ and NO_x emissions. *Applied Catalysis A: General*, 239, 229-240

un dégagement d'ammoniac et la formation de N_2O ⁶⁷.



L'absence d'eau s'explique par sa réaction avec le NO_2 . Quant au CO , il peut être désorbé car peu adsorbé tout comme le NO .

Enfin, la désorption thermique permet de régénérer la zéolite. La Figure 15 montre que les gaz désorbent dès que la température dépasse les $50^\circ C$. Cette dernière doit atteindre les $400^\circ C$ pour s'assurer que l'intégralité des espèces adsorbées soient désorbées. Les quantités desorbées, calculées ont montré une conservation de la matière de l'élément azote. Les cycles d'adsorption effectués par la suite ont confirmé la bonne stabilité de la zéolithe à ces températures par une efficacité d'adsorption quasiment inchangée.

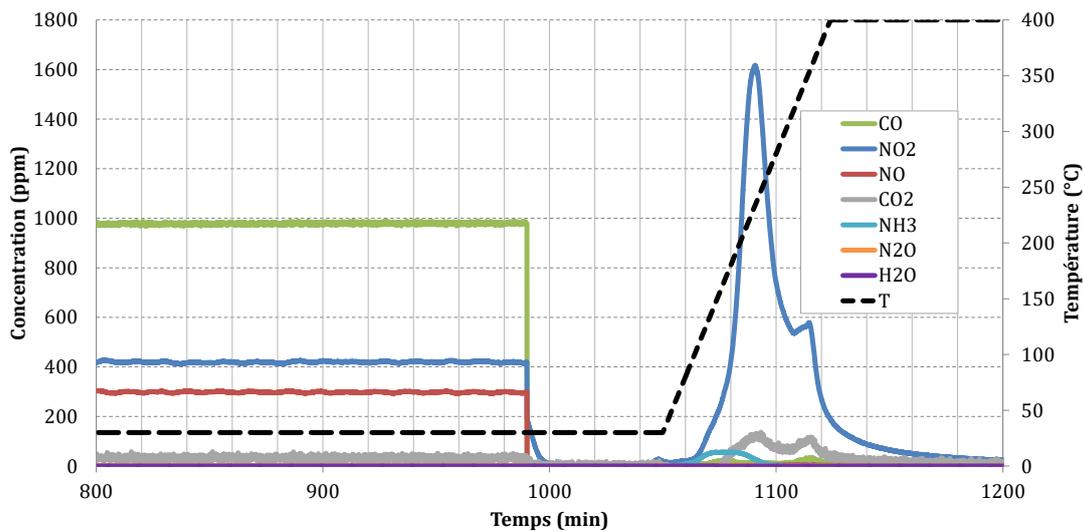


Figure 15 : Paliers des courbes de percée suivis d'une désorption thermique - Zéolithe NaY lors de l'adsorption de 350 ppm NO, 350 ppm NO_2 , 1000 ppm de CO et 8,5% O_2 dilué dans N_2 à $30^\circ C$, 101,3 kPa - Rampe de température de $5^\circ C/min$ - palier à $400^\circ C$

Ce type d'expérience devra être mené à chaque fois que des matériaux adsorbants ou des cations compensateurs de charge seront testés afin de s'assurer de la faisabilité de la régénération. Des calculs de DFT effectués avec des ions compensateurs de charge tels que Ag^+ et Cu^+ ont donné des résultats encourageants. Cependant, les énergies d'adsorption dépassent les 50 kJ/mol , ce qui signifierait un changement dans le mode « d'accroche » du polluant. On passerait de la physisorption à la chimisorption. La régénération sera alors d'autant plus difficile.

Structuration d'un lit granulaire

L'objectif est d'une part de filtrer les particules de l'échappement diesel à l'aide d'un lit granulaire et d'autre part de développer une structure suffisamment efficace, légère et compacte pour les entreprises concernées. Classiquement, un lit granulaire est de forme cylindrique, rempli d'un garnissage vrac. Le choix de la nature, de la forme et de la taille du garnissage dépend de l'efficacité souhaitée. Aussi, la section de passage du gaz et la longueur du lit sont fonction du débit à traiter et de la perte de charge occasionnée. Cependant, la structure interne du lit peut être différente (Figure 16). Il s'agit d'atteindre

⁶⁷ Cho, C.-P., Pyo, Y.D., Jang, J.Y., Kim, G.C., Shin, Y.J., (2017) NO_x reduction and N_2O emissions in a diesel engine exhaust using Fe-zeolite and vanadium based SCR catalysts. Applied Thermal Engineering, Vol.110, 18-24

des surfaces d'échange réelles élevées, de réduire la perte de charge occasionnée par l'encrassement au cours du temps et d'augmenter la durée d'utilisation du lit.

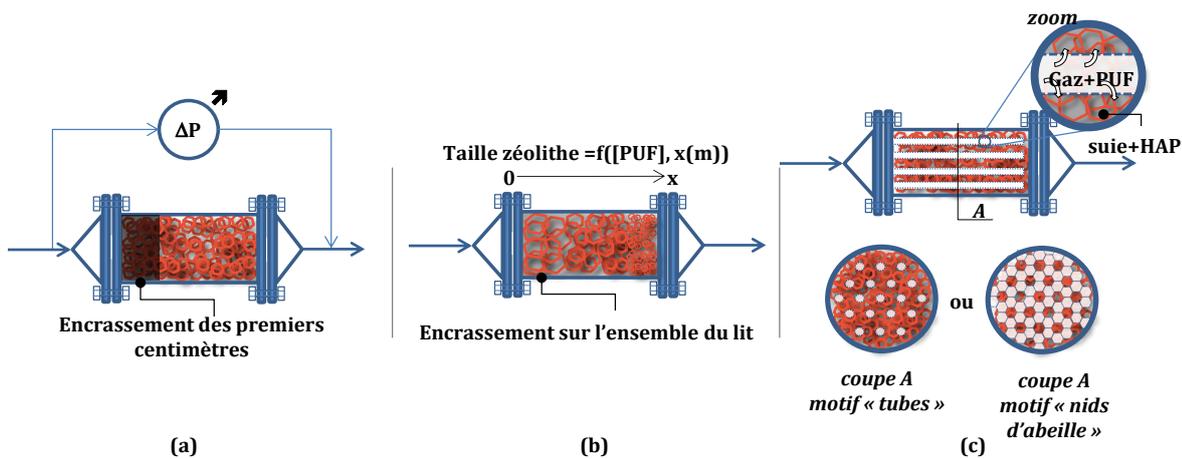


Figure 16 : Exemple de schémas simplifiés (a) d'un lit de zéolithe « classique », (b) d'un lit de zéolithe avec un gradient de taille, (c) d'un lit de zéolithes avec passage préférentiel pour les gaz

Concrètement, il s'agit d'intensifier les contacts pour effectuer une miniaturisation. Le principal travail a porté sur la distribution de l'effluent gazeux au sein du lit granulaire. Des expériences ont été menées pour étudier le comportement d'un lit granulaire vis-à-vis d'un aérosol gaz solide (Figure 17). Elles ont été menées avec un aérosol obtenu à partir d'un générateur de particules (Palas AGK 2000) permettant d'extraire les particules de sel mélangées à de l'air comprimé. L'utilisation du chlorure de sodium offre les avantages de ne pas générer un produit toxique, d'éviter de polluer l'air ambiant lors de la sortie de l'effluent gazeux partiellement traité et de caractériser la structure d'un lit granulaire. L'aérosol traverse le séparateur rempli de billes de même diamètre. Des électrovannes permettent d'obtenir des données en amont et en aval de la colonne. Deux appareils de comptage sont utilisés : un SMPS (Grimm Aerosol Technik CPC 5.400) qui fournit la concentration des particules dont le diamètre est compris entre 10 et 300 nm et un APS (TSI 332100) qui, lui, comptabilise les particules ayant un diamètre compris entre 0,3 et 20 µm. Avant d'être analysé, l'air est séché et passe par un diluteur (Palas VKL 100).

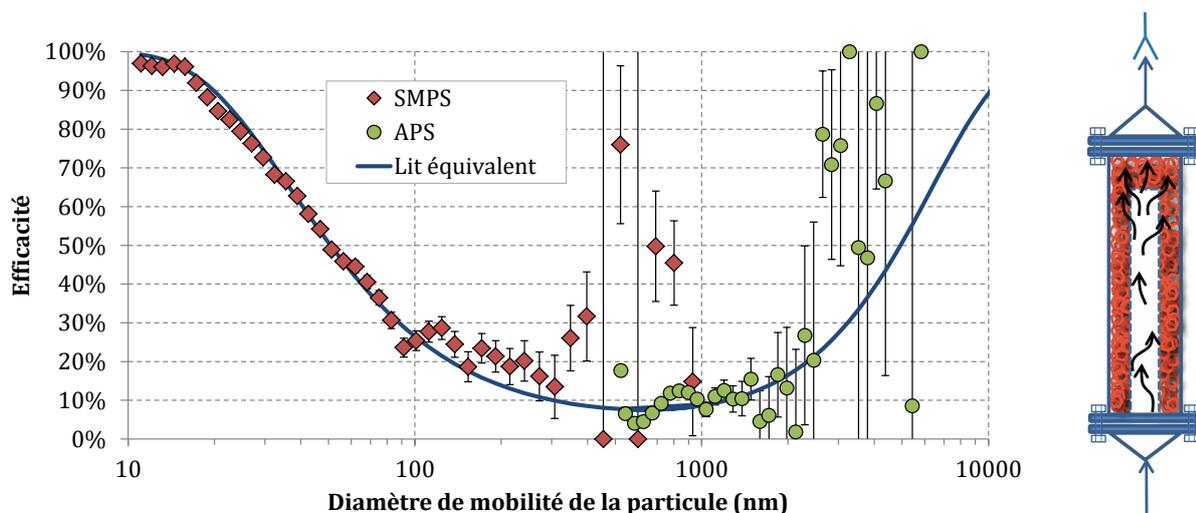


Figure 17 : Expériences - efficacité de collecte en fonction du diamètre des particules pour un exemple de configuration (diamètre de mobilité électrique)-
 $T=30^{\circ}\text{C}$, $P=101,3\text{ kPa}$: Hauteur équivalent : 4 cm

Des simulations CFD ont été réalisées pour comprendre les phénomènes mis en jeu (Figure 18). Plusieurs configurations ont été testées (tubes concentriques, *nids d'abeille*, etc.). Elles montrent pour la plupart la difficulté à mettre en œuvre un bon contact entre la phase gaz et le lit granulaire.

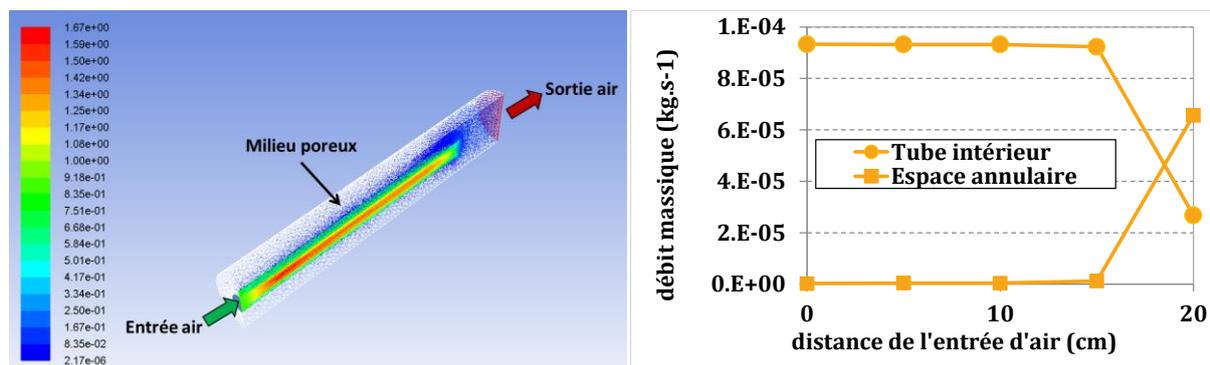


Figure 18 : Simulations CFD - Ecoulement gazeux pour un exemple de configuration
 $T=30^{\circ}\text{C}$, $P=101,3\text{ kPa}$

Les résultats expérimentaux ont corroboré ceux obtenus en CFD à savoir que seule une faible partie du lit granulaire est utilisée : seulement 20%. Nul besoin de calculs CFD pour atteindre ce résultat qui était prévisible. Mais les travaux de CFD ont ensuite permis de définir des configurations plus pertinentes telles que des structures en *nids d'abeille* utilisés actuellement dans les FAP des véhicules légers.

Par la suite, il s'agit de travailler avec des granulés de différentes tailles : des plus volumineux à l'entrée vers de plus petite⁶⁸ (Figure 16b). Le démontage du lit par couche radiale permettra d'évaluer l'efficacité de l'agencement des particules dans le lit. D'autres changements pourront être étudiés et validés expérimentalement en s'appuyant sur l'appauvrissement de l'effluent gazeux en particules au cours du temps et du parcours effectué dans le séparateur.

Ce travail a été réalisé en grande partie par F. Delachaux lors de son stage ingénieur 3A de Poly'tech Chambéry et durant son doctorat (co-dirigé à 50%). L'étude a été conduite avec l'aide de P. Comte du Laboratoire de Contrôle des Gaz d'Échappement à Bienne, Suisse pour les aspects particuliers, et de M. Thomas de l'IFP pour tout ce qui concerne la structure et le choix des zéolithes.

La réaction

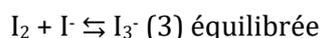
La réaction chimique a été abordée sous deux angles. En phase liquide homogène pour l'étude du micromélange et en phase gazeuse lors de la pyrolyse d'hydrocarbures.

Micromélange en milieu visqueux

Le micromélange se situe dans le contexte de l'intensification des procédés qui consiste, par le développement de méthodes, de techniques et d'appareils adaptés, à concevoir des procédés plus compacts, plus sûrs, plus propres, plus économiques et dont la capacité de production est plusieurs fois supérieure à celle d'un procédé conventionnel. En génie de la réaction chimique, une des étapes clés concerne le mélange des réactifs qui doit être réalisé avant l'étape de la réaction pour éviter des pertes en rendement suite à une mauvaise sélectivité, préjudiciables sur les plans financier et environnemental (pertes de produits, ajouts d'équipements pour séparer les sous-produits et consommation énergétique). Dit autrement, il n'est pas rare de rencontrer au sein d'un même réacteur une compétition

⁶⁸ Wingert, L., Bardin-Monnier, N., Charvet, A., Bémer, D., Thomas, D., (2017) Modeling of the deep granular bed clogging by nanoparticles, Separation and Purification Technology, Vol. 176, 384-394

entre différentes réactions chimiques. Certaines sont indispensables à la fabrication du produit souhaité, d'autres indésirables. Dans le cas où ces réactions sont rapides, l'agitation à petite échelle peut être sélective. En effet, le micromélange a une action déterminante sur le rendement des réactions telles que les combustions, les polymérisations, les neutralisations et les précipitations lorsqu'elles sont concurrencées par des réactions parasites. Dans l'industrie chimique, les réacteurs à fort micromélange, actuellement utilisés, sont munis d'une turbine Rusthon ou d'un système d'alimentation générant des jets de liquide. Depuis une dizaine d'années, les microréacteurs ont fait leur apparition, principalement, dans les laboratoires. La littérature abonde d'articles sur la caractérisation, les applications et les réacteurs relatifs au micromélange^{69,70,71,72,73,74,75,76} (P1-3). Mais la génération de micromélange en milieu visqueux pour, par exemple, les réactions de polymérisation, reste un enjeu scientifique et un défi industriel. L'objectif a donc été de mettre en œuvre une méthode de caractérisation du micromélange en milieu visqueux (ANR PROCIP⁷⁷). Parmi les différentes méthodes existantes, les méthodes chimiques sont particulièrement appréciées car elles permettent de quantifier le mélange à l'aide de réactions compétitives. Les réactions tests de Dushman (réactions iodure/iodate ci-dessous) ont donc été utilisées.



Cependant, si les systèmes chimiques existants sont bien adaptés à l'étude du mélange de produits faiblement visqueux, il n'y a pas de méthode simple et opérationnelle pour les fluides visqueux.

Pour pouvoir mener à bien les réactions tests iodure/iodate en milieu aqueux, il a été nécessaire d'ajouter aux solutions un viscosifiant qui n'interagissent pas avec le milieu réactionnel. Des échanges avec P. Marchal, IR⁷⁸HdR CNRS du LRGP, spécialiste des fluides rhéologiquement complexes, ont permis de fixer les conditions suivantes :

- ❖ avoir de préférence un comportement rhéologique newtonien,
- ❖ former avec l'eau des solutions de viscosité appréciable,
- ❖ être chimiquement inerte vis-à-vis des réactifs utilisés,
- ❖ ne pas perturber l'analyse des produits réactionnels,
- ❖ être stable dans le temps.

⁶⁹ Jordens, J., Bamps, B., Gielen, B., Braeken, L., Van Gerven, T., (2016) The effects of ultrasound on micromixing, *Ultrasonics Sonochemistry*, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 32, 68-78

⁷⁰ Pinot, J., Commenge, J.-M., Portha, J.-F., Falk, L., (2014) New protocol of the Villiermaux–Dushman reaction system to characterize micromixing effect in viscous media. *Chemical Engineering Science*, Vol. 118, 94-101

⁷¹ Krupa, K., Nunes, M.-I., Santos, R.J., Bourne, J.R., (2014) Characterization of micromixing in T-jet mixers, *Chemical Engineering Science*, Vol. 111, 48-55

⁷² Yang, K., Chu, G., Shao, L., Xiang, Y., Zhang, L., Chen, J., (2009) Micromixing Efficiency of Viscous Media in Micro-channel Reactor, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol. 17, Issue 4, 546-551

⁷³ Bourne, J. R., (2008) Comments on the iodide/iodate method for characterising micromixing. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 140, Issues 1–3, 638-641

⁷⁴ Guichardon, P., Falk, L., Villiermaux, J., (1997) Extension of a chemical method for the study of micromixing process in viscous media, *Chemical Engineering Science*, Vol. 52, Issue 24, 4649-4658

⁷⁵ Baldyga, J. & Bourne, J.R., 1990, The effect of micromixing on parallel reactions, *Chemical Engineering Science*, Vol. 45, Issue 4, 907-916

⁷⁶ Guichardon, P., Falk, L., Villiermaux, J., (2000) Characterisation of micromixing efficiency by the iodide–iodate reaction system. Part II: kinetic study, *Chemical Engineering Science*, Vol. 55, Issue 19, 4245-4253, 2000

⁷⁷ PROCIP : PROject Chart for Intensification Process – Projet ANR pour le développement de l'intensification des procédés

⁷⁸ IR : Ingénieur de Recherche

Plusieurs viscosifiants ont déjà été testés tels que la carboxyméthylcellulose (CMC), le saccharose, le polyéthylène glycol (PEG) et la glycérine⁷⁹. Cependant, selon leurs caractéristiques, certains ne sont pas adaptés voire sont incompatibles avec les réactions tests. En particulier, la viscosité ne doit pas dépendre du pH car les réactions tests impliquent des variations importantes de ce dernier. Aussi, il est parfois nécessaire de solubiliser le viscosifiant (cas de la glycérine) dans l'eau dans des proportions si importantes, afin d'atteindre la viscosité voulue, que les propriétés physico-chimiques du milieu modifient les valeurs des constantes d'équilibre ainsi que les cinétiques de réactions. C'est la raison pour laquelle, le polymère hydroxyéthylcellulose (HEC) a été choisi. Il s'agit d'un polymère non-ionique soluble dans l'eau qui se disperse facilement sans grumeau dans l'eau.

La viscosité des solutions eau/HEC pour différents pourcentages massiques en HEC a été mesurée à 20°C (rhéomètre rotatif ARES-G2 de la marque TA Instruments®). Les expériences ont montré un comportement rhéologique non newtonien et indépendant du temps : l'évolution de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement n'est pas une constante. La viscosité apparente, par contre, l'est en fonction du temps lorsque l'échantillon est soumis à un échelon de contrainte. Les solutions eau/HEC sont donc rhéofluidifiantes. A partir des mesures pour différents pourcentages en HEC, la viscosité a été modélisée par la loi suivante : $\eta = 1,32 \times (\% \text{HEC})^{3,88}$. Par ailleurs, puisqu'il y a une variation importante du pH lors de la mise en œuvre des réactions tests, l'influence du pH sur la viscosité a été vérifiée. Cette dernière ne varie quasiment pas en fonction du pH pour une solution à 2% en HEC. L'indépendance de la viscosité des solutions aqueuses d'HEC, vis-à-vis du pH dans la gamme 7 - 9,14, a donc été vérifiée. D'autres tests ont été menés pour valider le choix du viscosifiant : l'hydrolyse d'HEC en milieu acide ou encore la présence d'éventuelles réactions d'oxydation. L'étude spectrale UV visible et la détermination du coefficient d'extinction molaire ont aussi été menées à bien.

L'étape suivante a consisté à déterminer les cinétiques des réactions chimiques en présence de HEC. Pour ce faire, les valeurs des concentrations utilisées ont été relativement faibles afin que les réactions soient suffisamment lentes pour permettre une mesure en continu de la formation des ions triiodures (réaction 3) par spectrophotométrie UV-Visible. Un micromélangeur couplé à d'une cellule UV-Visible reliée à un spectrophotomètre a été utilisé. Notre choix s'est porté sur l'utilisation de micromélangeurs afin d'atteindre des temps de micromélange beaucoup plus faibles et ainsi pouvoir procéder à l'étude cinétique dans des conditions de concentrations proches de celles utilisées pour caractériser le micromélange.

En conclusion, la réaction test de Dushman a été adaptée à l'étude du micromélange au sein de milieu visqueux à partir de solutions de HEC et d'eau. Les conditions d'utilisation de la réaction de neutralisation (réaction 1) ont été modifiées afin d'obtenir une solution tampon de phosphate qui fournit un fonctionnement stable. Les solutions HEC-eau constituent un système intéressant qui peut être ensuite utilisé pour caractériser les milieux non newtoniens. Ce travail a été financé par le programme ANR PROCIP : « méthodologie projet pour le développement de l'intensification des procédés », en collaboration avec les industries Bluestar Silicones France, Rhodia, Processium et le laboratoire universitaire LGC-CNRS Toulouse (équipe Science et Technologie des Procédés Intensifiés – STPI).

⁷⁹ Guichardon, P., Falk, L., Villiermaux, J., (1997) Extension of a chemical method for the study of micromixing process in viscous media, Chemical Engineering Science, Vol. 52, Issue 24, 4649-4658

L'étude de la pyrolyse d'hydrocarbure gazeux s'inscrit dans la nécessité de réduire le risque chimique HAP⁸⁰ chez les travailleurs en charge d'opérations de nettoyage et de maintenance de fours. L'objectif est de diminuer le nombre de maladies professionnelles. Cette nécessité prend sa source en 1841 avec la loi sur la protection des enfants (loi du 22 mars 1841) relative au travail des enfants employés dans les manufactures, usines ou ateliers. Depuis, les actions pour la prévention des risques professionnels n'ont fait que croître. Actuellement, en France, ce sont 18 millions de salariés relevant du régime général de la sécurité sociale qui sont en permanence confrontés de près ou de loin à un possible accident du travail et/ou une éventuelle maladie professionnelle. C'est dans ce cadre que l'INRS intervient en lien avec d'autres acteurs de la prévention des risques professionnels pour tenter de réduire les risques encourus par les salariés tout en prenant en compte les contraintes industrielles, économiques et parfois même environnementales. Travailler autour du domaine de la prévention des risques professionnels principalement liés aux expositions de l'Homme aux substances toxiques peut être très proche des études menées dans les domaines de l'environnement et du développement durable. Des thématiques *a priori* très proches des priorités sociétales et environnementales et de mes activités passées. Et même si l'humain n'est pas toujours au centre de nos préoccupations à la différence de l'environnement, comme un paradoxe, les recherches menées pour préserver l'environnement impliquent par voie de conséquence l'humain (qui en fait partie). En particulier celui, qui se distingue au quotidien, est en contact avec des produits toxiques, nocifs, voire cancérogènes, et se trouve en première ligne lors des catastrophes majeures : le salarié. Pour ma part il s'agit d'une conséquence heureuse. De nombreuses recherches relatives à l'environnement appliquées en milieu industriel peuvent alors être utilisées pour développer la prévention. Pour y parvenir, il est nécessaire d'identifier, dans un premier temps, à travers des travaux de recherches souvent de « terrain », les risques professionnels encourus par les salariés, et dans un second temps de mener des études de génie des procédés pour traiter les polluants.

Depuis de nombreuses années, l'INRS étudie l'exposition professionnelle aux HAP. En effet, ces composés sont, d'une part, présents dans de nombreux secteurs industriels et d'autre part ils montrent une forte toxicité. Certains sont classés cancérogènes comme le benzo[a]pyrène (Figure 19).

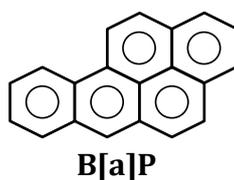


Figure 19 : Molécule de benzo[a]pyrène constitué de cinq cycles benzéniques condensés - Molécule cancérogène⁸¹

Dans les secteurs industriels de la cokerie, de l'industrie de l'aluminium, de l'électrometallurgie, de la fonderie, des travaux routiers et du créosotage, la présence d'HAP dans les produits mis en œuvre ou dans les fumées a naturellement conduit les hygiénistes à se pencher sur le risque HAP. Aussi, de nouveaux procédés comme la densification au carbone de disques de freins ou la cémentation basse pression se sont révélés des sources d'exposition insoupçonnées aux HAP. Des campagnes de mesures ont été menées sur différents sites industriels (cokerie, cémentation gazeuse, densification au carbone).

⁸⁰ HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

⁸¹ IARC-Monography, (2012) Monographs on Chemical agents and related occupations - A review of human carcinogens, Vol. 100F

Des prélèvements atmosphériques, du *biomonitoring*⁸², l'estimation de la contamination surfacique et la détermination de la teneur en HAP dans des dépôts susceptibles d'en contenir ont été effectués. La Figure 20 représente un procédé de cémentation gazeuse basse pression⁸³ et les résultats obtenus à partir de prélèvements au sein des ateliers. Des prélèvements atmosphériques en benzo(a)pyrène auprès de l'opérateur ont été reliés à ses analyses d'urine (*biomonitoring*) où la concentration en 3-OHB[a]P (un des métabolites du B[a]P) normalisée au taux de créatinine a été déterminée. La Figure 20 est découpée en trois zones par les deux courbes (en pointillées) qui représentent plus ou moins l'écart-type de la concentration du métabolite 3-OHB[a]P lorsque l'opérateur est uniquement exposé à une inhalation d'air chargé en B[a]P. La zone 1 montre que l'opérateur travaille dans un environnement très chargé en B[a]P mais qu'il est toutefois relativement bien protégé. La zone 2 montre que l'opérateur n'est pas seulement en contact avec du BaP atmosphérique mais qu'un contact cutané existe. La zone 3, bornée par les deux préconisations (150 ng de B[a]P/m³ dans l'air inspiré et 0,35 nmol de 3-OHB[a]P/mol de créatinine dans les urines), caractérise des conditions d'hygiène au travail acceptables.

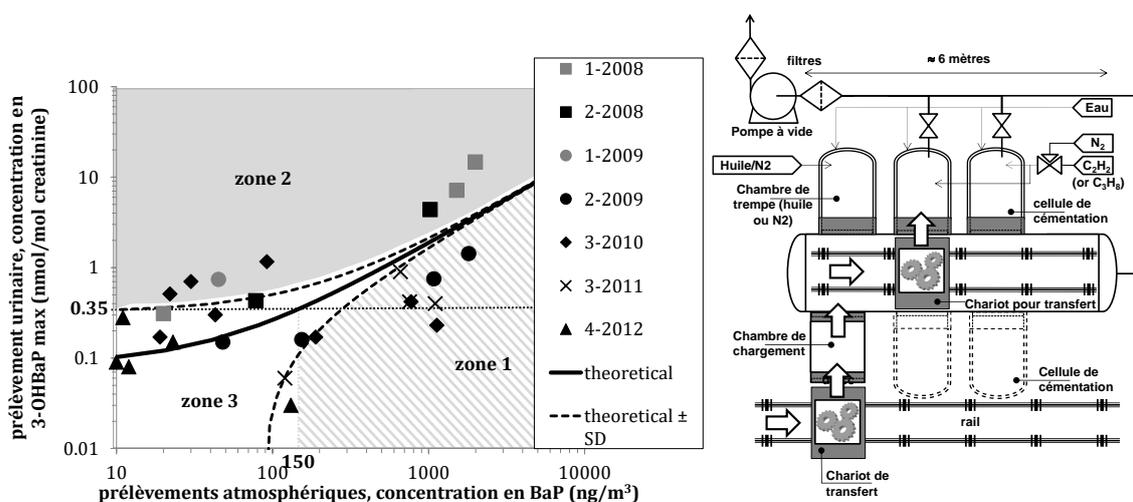


Figure 20 : Evolution de la concentration en 3-OHB[a]P dans les urines d'un opérateur en fonction de la concentration en B[a]P dans l'air pour différentes campagnes industrielles et différents jours de cémentation gazeuse basse pression - Schéma d'un exemple de four de cémentation gazeuse basse pression

Ce travail doit servir aux entreprises ou aux préventeurs dans le cadre de l'évaluation des expositions et des risques HAP pour la prise de mesures particulières liées à la prévention du risque CMR⁸⁴. De notre côté, il nous a invité à approfondir les connaissances sur le fonctionnement de ce procédé afin d'étudier d'éventuelles transformations pour réduire les quantités de B[a]P générées.

Ce travail a donné lieu à une publication internationale (P14) et à l'ouverture d'une étude plus académique. Son principal objectif a été de limiter l'exposition aux HAP des salariés en charge d'opérations de maintenance sur des installations dans lesquelles ont eu lieu des réactions de pyrolyse d'hydrocarbures gazeux tels que l'acétylène, le propane et plus particulièrement lors d'opérations de cémentation gazeuse basse pression. Le but est de modifier le cœur du procédé en effectuant un traitement du polluant à la source tout en garantissant la qualité des produits industriels manufacturés.

⁸² *Biomonitoring* : suivi et dosage d'un métabolite d'un polluant à travers l'organisme pour évaluer l'exposition de la personne à ce polluant.

⁸³ La cémentation gazeuse basse pression est un traitement thermo-chimique de surface qui consiste à enrichir en carbone des pièces d'acier portées à des températures généralement comprises entre 900 et 1000°C et à une pression proche de 8 kPa à partir d'un hydrocarbure gazeux. Elle permet un durcissement superficiel des pièces après refroidissement par trempe. L'ajout de carbone permet une bonne tenue et une bonne résistance à la fatigue, tandis que le cœur de l'acier reste ductile, évitant ainsi de rendre la pièce cassante.

⁸⁴ CMR : Cancérogène, Mutagène et Reprotoxique (toxique pour la reproduction)

Pour cela, il est nécessaire d'améliorer les connaissances sur les paramètres influençant les émissions des différents HAP au sein des réacteurs de pyrolyse afin de déterminer les conditions opératoires (thermodynamiques et cinétiques) et les géométries du procédé pour minimiser leur formation. C'est pourquoi, l'influence parfois couplée des paramètres comme la température, la pression, le temps de séjour, la géométrie du réacteur et la nature du réactif a été étudiée afin de générer le moins possible de HAP.

Le travail a été de modéliser une pyrolyse d'hydrocarbures en phase gazeuse en intégrant les modèles de cinétiques radicalaires de l'ensemble des réactions mises en jeu. Ce travail a été mené à partir du logiciel ChemKin®. En parallèle, une étude expérimentale a été conduite afin de valider le modèle sur le banc d'essai de pyrolyse HAPPY END⁸⁵. Les expériences ont été suivies le protocole suivant : dans un premier temps, il s'agit de régler la température du four à la température souhaitée (900°C) et, dans un second temps, de mettre l'installation sous vide. Le débit total d'acétylène en entrée du procédé est calculé en fonction du temps de séjour, de la température et de la pression souhaités dans le réacteur. Ce dernier est soit un tube en quartz, soit une sphère supposée parfaitement agitée (Figure 21 et Figure 22).

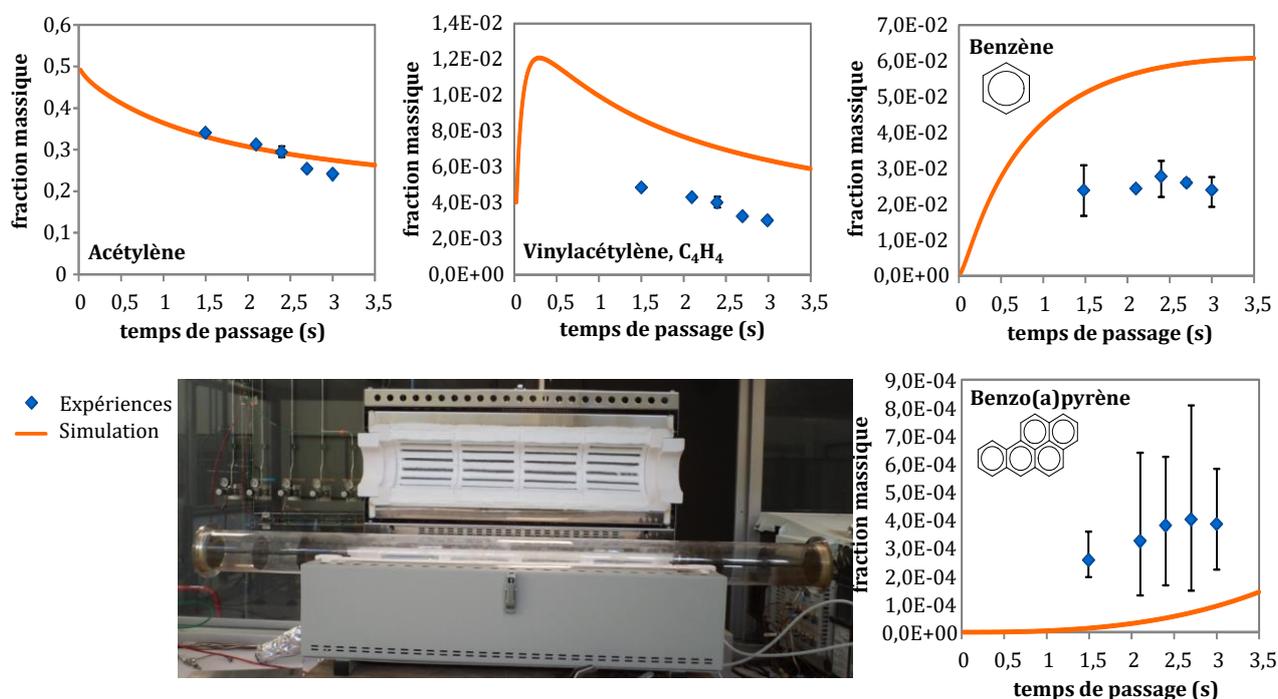


Figure 21 : Exemple de résultats expérimentaux et de modélisation obtenus à partir d'un réacteur tubulaire (piston) en quartz - $T = 900^{\circ}\text{C}$; $P = 8 \text{ kPa}$; 50% d'acétylène 50% d'azote

Le procédé est alimenté en azote au débit souhaité pour faciliter la désorption de l'oxygène au sein de la canalisation et inerte l'ensemble du procédé. Une fois la pression stabilisée, les débits d'acétylène et d'azote (nécessaire en cas de dilution) sont injectés en continu dans le procédé. Une analyse en ligne des produits légers de la pyrolyse (de l'hydrogène au C7) est conduite par CPG⁸⁶ (détecteurs TCD⁸⁷ et FID⁸⁸).

⁸⁵ HAPPY END : Hap Anthropiques Produits en Pyrolyse, Elimination des Nocifs et des Dangereux

⁸⁶ CPG : Chromatographie Pressure Gas

⁸⁷ TCD : Thermal Conductivity Detector ou détecteur à conductivité thermique

⁸⁸ FID : Flame Ionization Detector ou détecteur à ionisation de flamme

La présence de produits plus lourds est étudiée par HPLC⁸⁹ fluorescence ou par CPG masse après avoir été prélevés soit sur filtre, soit sur résine XAD-2⁹⁰, soit piégés dans un échangeur à azote liquide. Les fractions massiques sont calculées et reliées au temps de passage du réacteur. La Figure 21 montre un exemple de résultats obtenus (P19).

Les résultats expérimentaux sont en accord avec le modèle développé pour les petites molécules comme l'acétylène. Cependant, au fur et à mesure que la masse molaire augmente, l'écart entre l'expérience et le modèle croît. Cette augmentation provient à la fois des expériences car l'erreur augmente avec la taille des molécules où la prise d'échantillon et l'analyse sont plus fastidieuses. Le modèle où la cinétique et la thermodynamique de certaines réactions élémentaires ne sont pas connues avec suffisamment de précision est également à incriminer. Toutefois, ce travail a permis de proposer un mécanisme de génération des 16 HAP de l'EPA-US dont le B[a]P constitué de 364 espèces et 1 245 réactions chimiques et de connaître les voies principales de formation (P13).

En marge, l'écoulement gazeux dans les réacteurs utilisés a été modélisé à différentes pressions et températures afin de s'assurer de la fiabilité des hypothèses posées lors des expériences. Il s'agit de s'assurer que les conditions hydrodynamiques (RPA ou *piston*) considérées dans le modèle de cinétique chimique sont proches de celles des expériences. Les deux réacteurs supposés, *piston* (tubulaire) et *parfaitement agité*⁹¹ (sphérique : Figure 22 et Figure 23), ont été modélisés par le logiciel Design Modeler® (DM). Le maillage a été effectué par le logiciel Meshing® et la résolution des équations de transport par le logiciel Fluent® (Figure 22).

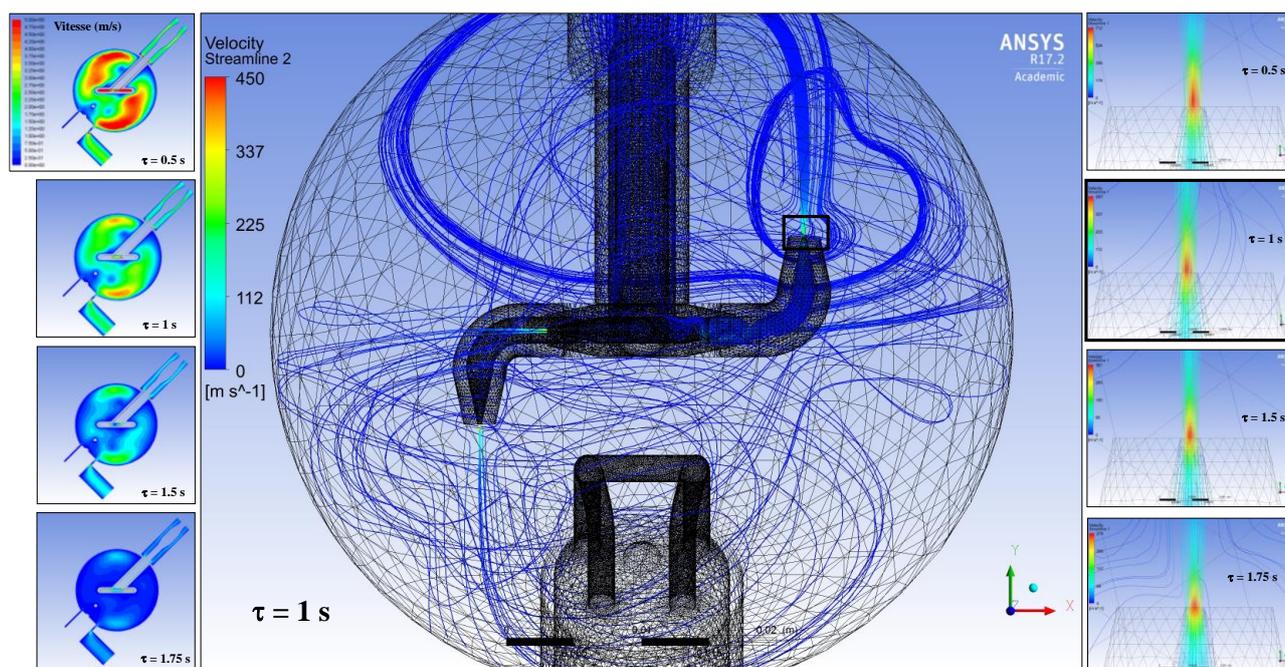


Figure 22 : Vitesse de la phase gazeuse dans la sphère et zoom de la buse pour différents temps de séjour avec l'ordre de grandeur de la vitesse locale à la fois en amont et en aval de la buse d'entrée - $T = 1173 \text{ K}$, $P = 8 \text{ kPa}$

⁸⁹ HPLC : High Pressure Liquid Chromatography - Chromatographie liquide haute pression

⁹⁰ XAD-2®Amberlite® : adsorbant polymère hydrophobe sous la forme d'une résine de copolymère de polystyrène réticulé

⁹¹ Matras, D., et Villiermaux, J., (1973) Un réacteur continu parfaitement agité par jets gazeux pour l'étude cinétique de réactions chimiques rapides, Chemical Engineering Science, Vol. 28, Issue 1, 129-137

Les DTS⁹² numériques ont été réalisées (Figure 23) et ont montré que les hypothèses posées n'étaient pas fiables à basse pression (P17). En effet, le réacteur sphérique doit être utilisé dans certaines conditions hydrodynamiques (turbulence, taux de recyclage, limite sonique) qui ont été déterminées à partir d'expériences menées avec de l'air à température ambiante et à pression atmosphérique⁹³.

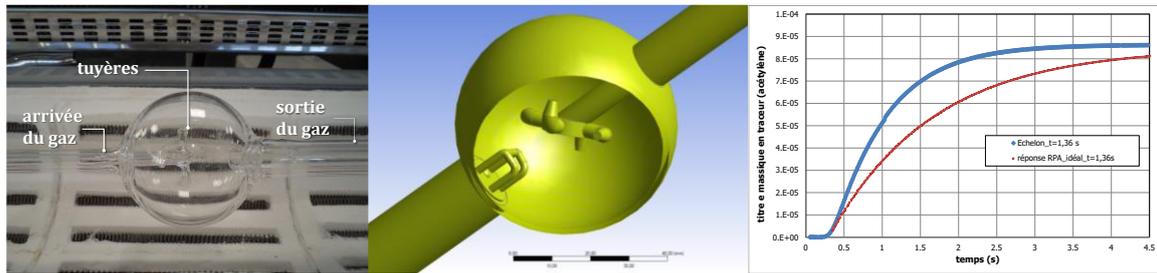


Figure 23 : Tuyères du RPA permettant la répartition homogène du gaz (Matras et Villermaux, 1973) - Pièce réalisée avec le logiciel Design Modeler® - DTS numérique, cas RPA : $C=C_0(1-\exp(-t/\tau))$

Pourtant, ce type de réacteur est principalement utilisé dans le cadre de réactions de combustion et de pyrolyse, à haute température et parfois sous vide. Ainsi, il est possible que les conditions d'écoulement et de mélange soient modifiées. D'autres simulations de type CFD⁹⁴ ont de fait été menées. Il a été question, dans un premier temps, de retrouver les conditions proposées à température ambiante et à pression atmosphérique en présence d'air pour valider l'approche numérique pour ensuite étudier leur évolution en fonction de la pression et de la température. Ces calculs en CFD ont aussi permis de fixer les limites d'utilisation de ce type de réacteur (Figure 24).

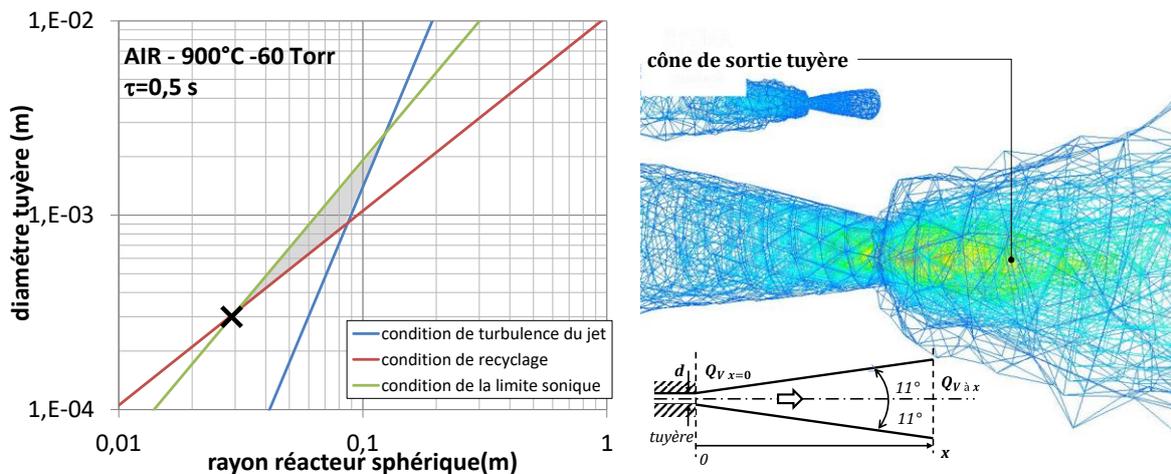


Figure 24 : Evolution du diamètre des tuyères en fonction du rayon du réacteur sphérique (Matras et Villermaux, 1973) - Conditions hydrodynamiques recalculées à partir de modélisations 3D - Utilisation des logiciels Design modeler®, Meshing® et Fluent® - La zone grise est la zone de fonctionnement (Hinze & Van Der Hegge Zijnen, 1949 et ce travail) - X : point de fonctionnement de notre réacteur

⁹² DTS : distribution du temps de séjour

⁹³ Hinze, J.O., & Van Des Hegge Zijnen, B.G., (1949) Transfer of heat and matter in the turbulent mixing zone of an axially symmetrical jet, Appl. Sci. Res., Vol. A1, 435-461.

⁹⁴ CFD : Computational Fluid Dynamics

Les caractéristiques du réacteur (X) le rendent viable (zone grisée). Cependant, les calculs montrent que les conditions de viabilité changent avec la pression et la température, ce qui signifie qu'elles sont à prendre avec prudence dans les conditions de pyrolyse (P18).

Ces travaux ont été effectués en grande partie par T. Bensabath, Doctorante qui a été co-dirigée à 50% en partenariat avec le LRGP-CNRS (Axe Cinétique-Thermodynamique). Ils ont donné lieu à quatre publications internationales (P13 et P17-19). Dans le cadre de ces études, l'INRS a tissé des liens avec des partenaires extérieurs spécialisés en traitements thermiques et en métallurgie comme les Mines de Nancy avec J. Dulcy Ingénieur de Recherche CNRS à l'IJL⁹⁵ et T. Belmonte, Directeur de Recherche CNRS à l'IJL. L'entreprise ECM⁹⁶, constructeur de fours de cémentation, a aussi participé aux différents échanges scientifiques et techniques en particulier dans le cadre de nos relations avec l'IRT M2P⁹⁷ projet TTA⁹⁸.

En perspective, une campagne de mesures expérimentale va être menée sur un pilote industriel de cémentation gazeuse basse pression sur le site de l'IRT M2P à Metz. Les résultats obtenus permettront de développer une méthodologie qui tiendra compte des développements de nouvelles technologies, des contraintes de santé au travail ainsi que des possibilités financières des industriels. Pour cela un travail de développement et d'optimisation d'un modèle diphasique gaz-solide comprenant les réactions chimiques (P13) en phase gaz et en phase solide est actuellement en cours en partenariat avec le LRGP (Axes Cinétique-Thermodynamique et Architecture des Procédés). Il s'agit d'étudier les phénomènes chimiques et de transferts au sein d'un four de cémentation gazeuse basse pression. Ce programme permettra de choisir les paramètres optimaux (température, pression, temps de séjour, etc.) afin de limiter la génération de HAP lors des réactions de pyrolyse tout en garantissant une qualité de pièces acceptable par l'industriel.

Cette méthodologie visant à un traitement à *la source* de l'exposition des salariés pourra alors s'appliquer à d'autres opérations de pyrolyse telles que la cémentation atmosphérique, la carbonituration et, au-delà, aux phénomènes de combustion.

Conclusions et perspectives

Si le génie des procédés découle du génie chimique (l'englobe) et propose une vision plus large, le travail effectué dans les laboratoires de recherche et au sein des entreprises pour réduire les risques mineurs comme majeurs, concerne la plupart du temps des actions pour l'industrie chimique. Pourtant, de nombreuses autres industries peuvent être caractérisées par la transformation de la matière et de l'énergie (aéronautique, agriculture, automobile, bois, électronique, mécanique, santé, etc.) et font appel à la chimie^{99,100,101,102,103,104} (P14, P1n, P2n). Pour celles-ci, le salarié est souvent exposé à un risque chimique sans le savoir, par manque de connaissance, parce que la chimie et le génie des procédés ne font pas partie de sa culture ni de celle de son entreprise. Dans la problématique d'une réduction de

⁹⁵ IJL : Institut Jean Lamour, Université de Lorraine

⁹⁶ ECM : Etudes en Constructions Mécaniques, Grenoble

⁹⁷ IRT M2P : Institut de Recherche Technologique, Matériaux Métallurgie Procédés, Metz

⁹⁸ TTA : Traitements Thermochimiques Avancés

⁹⁹ Tsai, P.-J., Shieh, H.-Y., Hsieh, L.T., Lee, W.-J., (2001) The fate of PAHs in the carbon black manufacturing process. *Atmospheric Environment*, Vol. 35, 20, 3495-3501

¹⁰⁰ Murry, G., (2000) Les traitements thermiques des aciers, *Tech. Ing.* M1125, M1126

¹⁰¹ Leroux, C., (2011) Cémentation par le carbone et carbonituration - Mise en œuvre des traitements, *Tech. Ing.* M1226

¹⁰² Dale, O., Husum, B., (1994) Nitrous oxide: from frolics to a global concern in 150 years. *Acta Anaesthesiol Scand*, 38, 749-50

¹⁰³ Ziegler, I., (2004) Modélisation cinétique des dépôts de pyrocarbone obtenus par pyrolyse d'hydrocarbures. Thèse INPL, Vandoeuvre-lès-Nancy, France

¹⁰⁴ Lacroix, R., Fournet, R., Ziegler-Devin, I., Marquaire, P.-M., (2010) Kinetic modeling of surface reactions involved in CVI of pyrocarbon obtained by propane pyrolysis, *Carbon*, 48, 132-144

l'exposition à un risque chimique, une approche intégrée (utilisation de plusieurs disciplines) peut jouer un rôle important pour l'amélioration des conditions de travail ou du développement de procédés plus propres et plus sûrs (Figure 25).



Figure 25 : Schéma simplifié du transfert des connaissances vers des secteurs autre que l'industrie chimique

Le défi à venir est donc d'appliquer les connaissances acquises par la communauté de la chimie et du génie des procédés à ces industries, pour améliorer la prévention des risques chimiques. La mission est complexe car il y a autant de situations à risque que d'entreprises. Chacune a sa propre caractéristique. Certaines fabriquent un produit, d'autres l'utilisent, le traitent. Les risques sont divers et variés. On peut citer le désamiantage de bâtiments, l'échappement des moteurs diesel^{105,106} et plus généralement des moteurs thermiques¹⁰⁷, le bisphénol-A sur les tickets de caisse, la génération de HAP en opérations de pyrolyse¹⁰⁸, la mise en suspension d'oxyde de mercure lors traitement des DEEE¹⁰⁹, la qualité de l'air intérieur (QAI) en particulier dans le domaine du tertiaire et le dilemme entre l'aération et la réduction de la consommation énergétique, l'utilisation de protoxyde d'azote (N₂O) dans le domaine médical, les fumées de soudage, le CO, le benzène, les HAP et autres produits nocifs au sein des cokeries, le tetrachloroéthylène dans les *pressings* et notamment sa substitution.

Il n'existe pas de solution unique et le travail de prévention de demain sera dans la continuité de celui mené actuellement. De nombreux procédés font appel à la protection individuelle car la mise en place d'une protection collective peut être longue et fastidieuse à développer : elle demande, en effet, de l'innovation et il n'est pas possible de changer les procédés au « pied levé ». L'amélioration de procédés existants semble parfois inenvisageable. Toutefois si l'ingénieur intègre aux notions de compétitivité et de développement durable l'idée d'une protection collective dès la phase initiale de la mise en œuvre de nouveaux procédés ainsi que certains concepts de l'usine du futur pour la détection de risques et la surveillance des activités, il sera en capacité de développer de nouveaux procédés en traitant « à la source » d'éventuels futurs risques chimiques. Il aura alors véritablement placé l'Homme au centre du

¹⁰⁵ IARC, (2014) Diesel and Gasoline Engine Exhausts and Some Nitroarenes

¹⁰⁶ Ilar, A., Plato, N., Lewné, M., Pershagen, G., Gustavsson, P., (2017) Occupational exposure to diesel motor exhaust and risk of lung cancer by histological subtype: a population-based case-control study in Swedish men. *European Journal of Epidemiology*, Vol.32, Issue 8, 711-719

¹⁰⁷ Platt, S. M. El Haddad, I., Pieber, S. M., Zardini, A. A., Suarez-Bertoa, R., Clairotte, M., Daellenbach, K. R., Huang, R.-J., Slowik, J. G., Hellebust, S., Temime-Roussel, B., Marchand, N., J. de Gouw, J. L., (2017) Gasoline cars produce more carbonaceous particulate matter than modern filter-equipped diesel cars. *Nature, Scientific Reports* | 7: 4926 | DOI:10.1038/s41598-017-03714-9 4

¹⁰⁸ Tarantini, A., (2009) Modulation de la génotoxicité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) en mélanges. Thèse de l'université Joseph Fourier, Grenoble, France

¹⁰⁹ DEEE : Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques

systeme. Cette evolution (revolution) devra être menée en partenariat avec le systeme éducatif, les laboratoires universitaires et les entreprises.

Résumé du projet de recherche

Introduction

« Le besoin » sociétal exprimé lors des vingt dernières années portant sur la protection de l'environnement a été entendu. L'industrie française du XXI^{ème} siècle, chimique comme manufacturière, a semble-t-il pris conscience de la nécessité de se transformer. Elle doit prendre en compte, en plus de la qualité et de la quantité du ou des produits qu'elle souhaite fabriquer, les ressources naturelles (matière et énergie) dont elle a besoin et les déchets qu'elle générera et devra traiter. Elle doit tendre vers une industrie plus propre et plus sûre, respectueuse de l'environnement. En parallèle, le consommateur s'est trouvé un second besoin. Il souhaite régulièrement de nouveaux produits parfois personnalisés (automobile, téléphonie, etc.) dans des temps de plus en plus courts avec une durée d'utilisation réduite. Ce « besoin » n'est pas antinomique au premier. Pour répondre à ces deux enjeux, l'industrie de demain, compétitive, devra effectuer de profondes modifications dans sa manière de fonctionner. On parle d'usine « 4.0 », pour la *quatrième* révolution industrielle. Elle vise à transformer la chaîne de production en y incorporant davantage d'informations et d'informatique pour intensifier la communication entre le salarié et les machines, mais aussi par les machines entre elles. Ce changement dans le mode production industrielle est nécessaire si l'entreprise souhaite intégrer dès la phase de conception les principes de la chimie verte¹¹⁰ pour répondre au premier « besoin » environnemental de la société¹¹¹. Pour cela, l'ingénieur devra appliquer des concepts connus tels que les analyses de cycle de vie (ACV) ou exergétique^{112,113}. Il sera aussi inévitable d'intensifier l'innovation pour, par exemple, inventer de nouveaux produits et les nouveaux procédés qui en découlent ou valoriser des déchets. Mais il s'agira surtout d'adapter les méthodes de travail pour assurer la demande de produits constamment changeante du citoyen et dont les temps de fabrication seront de plus en plus courts. La flexibilité du travail, souvent appréhendée comme responsable de la détresse des salariés, sera inéluctable^{114,115}. Se pose alors la question de la place de l'humain dans tout cela ?

Il est dit que le concept d'usine « 4.0 » le place au cœur du processus de réflexion pour améliorer ses conditions de travail avec la réduction et anticipation des risques physiques et chimiques¹¹⁶. Pourtant travailler avec ou proche d'un robot n'est pas trivial pour le salarié^{117,118,119}. Par ailleurs qu'en est-il de sa propre valorisation dans cette nouvelle société ? De la valeur de son travail ? De son développement social et personnel au sein de son activité professionnelle ? Quelles solutions peut-on envisager pour réduire ou prédire les risques encourus ? En un mot, qu'en est-il de sa santé ?

¹¹⁰ Anastas, P.-T., and Zimmerman, J.-B., (2003) Design Through the 12 Principles of Green Engineering. Sustainability requires objectives at the molecular, product, process, and system levels. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 37 (5), 94A-101A

¹¹¹ Dal Pont, J.P., Azzaro Pantel, C., (2013) Usine du futur. Nouvelles approches dans les industries des procédés, *Tech. Ing.*, 8000-1

¹¹² Riollet, G., (1992) Thermodynamique appliquée, L'exergie, *Tech. de l'Ing., Génie énergétique*, B1212

¹¹³ Sorin, M., & Rheault, F., (2007) Thermodynamically Guided Intensification of Separation Processes, *Applied Thermal Engineering*, 7, 1191-1197

¹¹⁴ Manyika, J., Chui, M., Bughin, J., Dobbs, R., Bisson, P., Marrs, A., (2013) Disruptive technologies: advances that will transform life, business, and the global economy, mckinsey global institute

¹¹⁵ EFFRA (2016) Factories 4.0 and Beyond. Recommendations for the work program

¹¹⁶ FIM, (2015) Guide pratique de l'usine du futur, enjeux et panorama de solutions, Fédération des Industries Mécaniques

¹¹⁷ Jegen-Perrin, N., Lux, A., Wild, P., & Marsot, J. (2016) Preventing plant-pedestrian collisions: Camera & screen systems and visibility from the driving position. *International Journal of Industrial Ergonomics*, 53, 284-290. doi:10.1016/j.ergon.2016.02.003

¹¹⁸ Tihay, D., Perrin, N., Human robot coactivity Needs and protective measures analysis, *Innovorg Innovation technologique changements organisationnels, quels enjeux pour la prévention ?* 29-31 mars 2017

¹¹⁹ Liem, A., Brangier, E., (2012) Innovation and Design Approaches within Prospective Ergonomics. *Work, A Journal of Prevention, Assessment & Rehabilitation*, 41, 5243-5250

La société désire des produits mis à sa disposition sans trop se soucier des conditions de travail dans lesquelles ils ont été fabriqués. Bien sûr, elle souhaite que leur empreinte environnementale soit réduite, mais l'humain ne fait pas partie de sa conception de l'environnement. Il s'agit donc là d'un paradoxe. Les plans d'action, les feuilles de route, les enjeux des agences de recherche font parfois référence à l'humain, mais en aucun cas son développement et sa santé ne représentent des besoins pour la société. Des sociétés savantes comme l'AIChE ou IChemE ont développé des indicateurs¹²⁰ qui permettent de caractériser un procédé en prenant en compte l'aspect de durabilité (consommation de matières premières, d'énergie et gestion des déchets) mais la santé humaine est rarement considérée.

Pourtant, à partir de l'histoire de notre industrie du XX^{ème} siècle et de l'évolution de nos sociétés avec l'exportation des productions dans des pays émergents, nous pourrions à l'instar du besoin de développement durable né à la fin du siècle dernier, être plus pressants sur la qualité et l'amélioration de nos conditions de travail. Au même titre qu'une analyse de cycle de vie sur un objet ou sur un procédé qui sera couramment effectuée demain dans le cadre d'une économie circulaire, un volet sûreté des procédés au sens le plus large¹²¹ – impact d'un solvant sur la santé, émissions de co-produits nocifs au sein d'un procédé, nouveaux matériaux ou produits toxiques, etc. - pourrait systématiquement être intégré au sein des projets industriels et/ou de recherche. Sans aller jusqu'à éditer une liste de principes comme on en trouve dans les secteurs de la chimie verte ou de l'intensification des procédés^{122,123,124}, l'intégration systématique de la santé de l'homme au sein de l'entreprise devrait davantage être considérée.

Ce travail sera, autant que faire se peut, introduit dès la conception d'un nouveau procédé ou produit. Une étude de la prévention des risques chimiques autour des procédés devra s'orienter vers une intensification des processus (transports, transferts, réactions chimiques, séparations) pour un traitement à *la source* (**P13, P17-19**) et réduire ainsi la génération de produits toxiques ou nocifs dans l'environnement de travail. Il s'agira de développer une protection collective privilégiée à la protection individuelle. Mais la diminution des temps de production et la complexité des situations de travail dans le milieu industriel nous obligent à accélérer la mise en place de solutions de prévention sur le marché et nous incitent à développer des approches multidisciplinaires. En effet, il s'agira toujours de produire des connaissances sur la base de travaux de recherche réalisés en amont et de les traduire en actions concrètes sur le terrain. Mais les actions de recherche devront impliquer des équipes de chercheurs universitaires comme des industriels de disciplines différentes et complémentaires qui auront déjà développé un savoir et un savoir-faire dans les domaines concernés. Toutefois, nous ne pouvons pas nier le besoin de développer des outils de protection individuelle (**P14**). Certains procédés, par leur fonctionnement, leur histoire, la perception que la société en a, seront difficilement transformables : la culture du travail, du risque encouru comme un affrontement nécessaire, par exemple en cokerie, où de grandes quantités de benzo(a)pyrène sont libérées dans l'environnement de travail, est historique, et ancré chez le travailleur. Le travail de prévention sera d'autant plus efficace si les personnes sur sites industriels sont sensibilisées. Eduquer et dispenser un enseignement de qualité en entreprise, à l'université et dès le secondaire peut permettre de répondre aux enjeux d'une prévention durable. Il

¹²⁰ Dal Pont, J.P., Azzaro Pantel, C., (2013) Usine du futur. Nouvelles approches dans les industries des procédés, Tech. Ing., 8000-1

¹²¹ On parle ici des risques chimiques responsables des maladies professionnelles, pas des risques majeurs qui occasionnent les grandes catastrophes type Seveso, AZF, etc. qui font partie du paysage de la recherche en procédé depuis de nombreuses années.

¹²² Stankiewicz, A., & Moulijn, A.J., (2000) Process intensification: transforming chemical engineering, Chem. Eng. Prog., 96, 22-34

¹²³ Charpentier, J.C., (2005) Four main objectives for the future of chemical and process engineering mainly concerned by the science and technologies of new materials production. Chem. Eng. Journal, 107, 3-17

¹²⁴ Charpentier, J.C., (2007) In the frame of globalization and sustainability, process intensification, a path to the future of chemical and process engineering (molecules into money). Chem. Eng. Journal, 134, 84-92

s'agit peut-être du « levier » le plus efficace si nous souhaitons véritablement placer l'humain et l'environnement au centre de nos priorités.

Cette habilitation à diriger des recherches propose une approche intégrée de la prévention des risques chimiques. Il ne sera pas question d'évaluation des risques chimiques ou peu (**P2n**), ni de l'importance de la métrologie pour l'obtention de données en fonction de l'espace et du temps (**P1n**). Il ne s'agira pas non plus de s'intéresser à l'ensemble des procédés pouvant être responsables de maladies professionnelles. Le but est d'élaborer une méthodologie de travail appliquée, en particulier, à des procédés polluants qui font intervenir des réactions hétérogènes gaz-solide. Il sera question, pour y parvenir, de l'importance de la connaissance des entreprises et des risques encourus (chimiques et économiques), du partenariat universités-entreprises-préventeurs, de la méthodologie de l'intensification, d'expériences et de l'importance de la mesure, de la nécessité de la modélisation et des simulations mais aussi d'enseignement.

Le document présenté se décline en quatre parties intitulées Savoir, Savoir-faire, Faire, et Faire-savoir. Dans chaque partie, le lecteur trouvera des actions à mettre en œuvre qui seront illustrées par trois exemples en fil rouges :

- la génération de HAP et de particules de suie lors d'opérations de cémentation gazeuse basse pression,
- la réduction des polluants en sortie d'une combustion d'hydrocarbures,
- la conception d'un capteur passif de NO_x.

Savoir

On peut s'intéresser à tout. Mais le développement d'un produit de substitution, d'un procédé, d'une technique de séparation ou encore de la gestion de risques chimiques d'une entreprise existant depuis 50 ans nécessite plus que la volonté des personnes impliquées. La connaissance de la chimie organique comme minérale et du génie chimique est primordiale pour résoudre et proposer des solutions de prévention du risque chimique. Ces notions, nous ne les maîtrisons pas toujours. Nous pouvons bien entendu les acquérir par l'apprentissage, mais cela prend du temps et il n'est pas certain que nous les utiliserons avec recul et efficacité. En revanche, d'autres personnes ont reçu – dans leur formation initiale - ces enseignements et maîtrisent les concepts qui caractérisent ces disciplines. Et Savoir c'est aussi effectuer la démarche de s'entourer des compétences nécessaires pour atteindre les objectifs recherchés. Modélisation moléculaire DFT¹²⁵ ou *ab initio*¹²⁶, simulation CFD, optimisation multicritères, réactions de combustion (**P13, P17, P18, P20**) – modèles, expériences, prélèvements et analyses chimiques (**P14-16, P19**), etc. Car la prévention ne peut être imaginée et transposée au milieu industriel sans les connaissances scientifiques, techniques et économiques qui caractérisent les procédés mis en œuvre ou en phase de l'être. La conception et la fabrication d'engrenages en acier cimenté utilisés au sein d'un moteur thermique répondent à un cahier des charges bien spécifique de l'entreprise ou du client^{127,128}. Si l'amélioration de la prévention¹²⁹ nécessite un changement de protocole¹³⁰, il faudra que cette proposition intègre les contraintes de l'industriel comme le besoin de manufacturer des pièces de qualité. Il serait dérisoire de penser pouvoir proposer seul une solution viable et fiable. Les domaines

¹²⁵ DFT : *Density Functional Theory*

¹²⁶ *ab initio* : modélisation moléculaire dynamique à partir de l'échelle de la molécule

¹²⁷ Iwata H., (2005) Advanced acetylene vacuum carburizing, IHI Eng. Rev. 38, 83–88

¹²⁸ Dulcy, J., Gantois, M., (2007) Théorie des traitements thermochimiques - Cémentation. Carburaton, Tech. Ing. M1222

¹²⁹ Simon, P., Jeandel, F., Champmartin, C., Osternaud, J.C., (2009) Entretien de four à cémentation, une source d'exposition sévère et insoupçonnée au HAP. Colloque « Prévenons les cancers professionnels ». Salon de l'Aveyron

¹³⁰ Goldsteinas, A., Pelissier, L., (2002) Procédé de cémentation basse pression. Brevet WO 02/068707 A1

de compétences nécessaires sont la plupart du temps aussi divers que variés. La mise en œuvre d'un partenariat entre industriels et universitaires concrétisé sous la forme d'un projet apparait la méthode la plus adaptée.

Avant cela, une première tâche est à accomplir : la bibliographie, car les connaissances nécessaires aux solutions de prévention existent parfois dans la littérature. Elles se situent dans les nombreux articles et même si elles trouvent leur utilité dans d'autres domaines, elles peuvent être appliquées à la prévention. Cela fait des décennies que les chimistes développent des modèles chimiques de combustion et de pyrolyse^{131,132} pour l'industrie de la métallurgie avec comme objectif la génération de pièces métalliques de qualité. Ces modèles validés par des expériences n'étaient pas utilisés pour la prévention et l'environnement, pourtant les quantités et les concentrations de benzo(a)pyrène pouvaient être connues en fonction de la température, de la pression et du temps de séjour. Les derniers procédés de traitement thermique auraient pu être conçus différemment à partir de ces données.

Dans cette partie l'exemple de la cémentation sera traité en insistant sur la nécessité de bien connaître le fonctionnement du procédé, les attentes des industriels et le risque HAP encouru par les salariés. Sur ce dernier point, l'accent sera mis sur la manière de déterminer un risque chimique industriel, comme celui des HAP en cémentation gazeuse basse pression par exemple. Aussi, la collaboration avec l'IRT M2P TTA devra être poursuivie. Elle permet d'une part d'apprendre sur les phénomènes rencontrés en métallurgie, de mieux comprendre les difficultés rencontrées par les industriels, et d'autre part de les sensibiliser au risque chimique. Il sera alors question de prévention collective et donc d'un traitement à la « source » avec le choix des conditions opératoires pour réduire la concentration en HAP. Les investigations nécessaires à la connaissance pour tendre vers une ou des solutions viables et fiables seront exposées. Il s'agira de comprendre le mécanisme de pyrolyse en phase gaz de l'acétylène, par exemple, jusqu' à la formation de suie. Un partenariat avec le laboratoire de Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) de l'Université de Lille CNRS UMR 8522 permettra d'atteindre les objectifs fixés. Le PC2A est reconnu nationalement et internationalement dans le domaine de la caractérisation des suies lors de combustion ou de pyrolyse. Son activité de recherche concernant la formation des particules de suies fait partie des thématiques du laboratoire d'excellence Labex CaPPA (*Chemical and Physical Properties of the Atmosphere*). Les résultats de ce travail seront recoupés avec les analyses carbone des suies (carbone-suie et carbone-organique) effectuées après leur prélèvement par le laboratoire METEOR¹³³. Pour confirmer les mécanismes de nucléation des suies et l'implication des HAP dans le processus, un état de l'art de résultats de calculs de modélisation moléculaire (DFT ou *ab Initio*) sera proposé. Les connaissances de cet outil par Michaël Badawi du LPCT-UL¹³⁴ seront d'une grande utilité.

Enfin, Savoir c'est aussi garder à l'esprit la nécessité de proposer une solution aux industriels. Le développement d'un outil informatique pour piloter le procédé doit être un objectif. Il sera alors question de modéliser, simuler, et optimiser à partir du logiciel Matlab® les phénomènes chimiques, développés grâce à l'utilisation du logiciel Chemkin®(P2), et de transferts mis en jeu dans un four de cémentation gazeuse basse pression. Ce code ainsi développé devra permettre de déterminer les paramètres optimaux (température, pression, temps de séjour, etc.) afin de limiter la génération de HAP. Ce travail sera effectué en partenariat avec Abderrazak Latifi, Professeur ENSIC-UL, spécialiste de la

¹³¹ Norinaga, K., Deutschmann, O., Hüttinger, K.J., (2006) Analysis of Gas Phase Compounds in Chemical Vapor Deposition of Carbon From Light Hydrocarbons, Carbon, Vol. 44, 9, 1790-1800

¹³² Norinaga, K., Deutschmann, O., Saegusa, N., Hayashi, J-I., (2009) Analysis of Pyrolysis Products From Light Hydrocarbons and Kinetic Modeling for Growth of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Detailed Chemistry. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 86, N° 1, 148-160

¹³³ METEOR, METrologie des Expositions aux polluants ORganiques INRS

¹³⁴ LPCT : Laboratoire de Physique et Chimie Théoriques, CNRS Université de Lorraine

simulation et de l'optimisation des procédés, de Roda Bounaceur, Ingénieur de Recherche CNRS LRGP, développeur de Chemkin® et Pierre-Alexandre Glaude Directeur de Recherche CNRS LRGP, habitué des phénomènes rencontrés lors de réactions de pyrolyse et de combustion.

L'exemple de la réduction des polluants en sortie d'échappement de moteurs thermiques ne s'appuiera pas sur un traitement *à la source*. Il ne s'agit pas ici de développer de nouvelles motorisations, mais de se focaliser sur la séparation des gaz en sortie. Toutefois, il sera question du fonctionnement des différents moteurs thermiques (diesel et essence). Il est important de savoir pourquoi certaines motorisations génèrent plus de NO_x, du CO₂ et de particules de suie que d'autres. Ensuite, le choix de l'adsorption gaz solide comme technique de séparation et l'utilisation de zéolithe comme matériaux adsorbant sera discuté. Le partenariat avec le LPCT-UL sera poursuivi. Le LPCT a été choisi en raison de ses compétences dans le domaine de la modélisation moléculaire *ab initio* et DFT des phénomènes d'adsorption gaz solide et de ses connaissances dans les matériaux utilisés : zéolithes, silices mésoporeuses et matériaux apparentés. L'objectif est de poursuivre les criblages théoriques par DFT de formulations zéolitiques (structure, cation, rapport Si/Al) et siliciques (densité de silanols, métal ou groupe fonctionnel incorporé) pour identifier les matériaux les plus sélectifs en adsorption (NO_x et CO piégés, effets inhibiteurs de CO₂ et H₂O limités). Pour confirmer les résultats théoriques, des isothermes d'adsorption seront effectuées à partir d'une thermobalance. Par ailleurs, afin de pouvoir dimensionner un adsorbant viable et comprendre les phénomènes physiques et chimiques limitants, une modélisation des phénomènes de l'adsorption gaz solide pour une simulation des courbes de percée sera proposée à partir des équations de continuité, de bilan, d'équilibre, de transport et de transfert, avec ou sans la présence de réactions chimiques.

Savoir-faire

Les enjeux de la prévention de demain dépassent les compétences scientifiques et technologiques d'un seul organisme comme l'INRS. La mise en œuvre de solutions de protection collective ou individuelle passera par le partage des connaissances entre les différents acteurs : entreprises, universitaires et préventeurs. En particulier, s'il s'agit de développer de nouveaux procédés émanant de nouvelles filières comme la fabrication de nano particules à l'échelle industrielle, le traitement des batteries des automobiles en fin de vie, la méthanisation, l'ingénierie circulaire. L'innovation nécessite la collaboration.

Le choix du consortium est important. Il repose sur la complémentarité des partenaires et leur bonne foi. Il peut être complexe à mettre en œuvre : faire travailler une entreprise du CAC 40 avec un laboratoire universitaire de renom sur l'amélioration d'un produit existant ne représente pas le même défi que de regrouper un ensemble de PME de secteurs industriels pouvant être différents autour d'une même problématique de santé au travail avec des universitaires plus académiques. Aussi les PME comptent en leur sein entre dix et 249 salariés. Elles représentent 99,9 % des entreprises et près de 50 % de l'emploi salarié en France¹³⁵. Ces chiffres montrent toute la complexité de concevoir un projet commun. Le fonctionnement d'une PME de 249 salariés est différent de celui d'une autre qui en compte que dix. L'évaluation d'un risque avant de l'étudier en profondeur nécessite de se rendre en entreprise, de connaître la réalité du terrain, une notion que les universitaires ont peu explorée. Par ailleurs, le nombre de PME en France oblige à nous y intéresser même si cela ne concerne que 50% des salariés de

¹³⁵ Ministère de l'Économie, des Finances, de l'Action et des Comptes publics, (2017) economie.gouv.fr

l'hexagone. La plupart du temps, ces entreprises n'ont pas les moyens de développer une culture de prévention comme peuvent le faire les grands groupes industriels.

Bien entendu, le développement de la responsabilité sociétale des entreprises (RSE) peut inciter les PME à se rapprocher de partenaires¹³⁶. Mais encore une fois, plus facile à dire qu'à faire lorsqu'on est petit. C'est à nous, préventeurs, qu'incombe la tâche de rassembler ce monde, car c'est à mon sens le seul moyen d'atteindre notre mission.

Ce travail de recherche de développement et de transfert technologique pourra s'effectuer à travers des programmes de recherche type ANR, Ademe, Anses ou encore à partir de chaires pluridisciplinaires, et ce avec une attention toute particulière portée à la rapidité du transfert technologique des nouvelles connaissances acquises vers les entreprises. Car proposer un microprocédé de purification du tetrachloroéthylène pour les PME et les PMI comme les pressings sans conduire la phase de transfert vers les utilisateurs n'a que peu d'intérêt (**P6, P9, P10**). Des procédés de substitution, par exemple, auront déjà vu le jour.

Dans l'exemple qui concerne la cémentation, la substitution des pièces en acier pour fabriquer des boîtes de vitesses ou des moteurs d'hélicoptères ne sera pas proposée. Par contre, la substitution d'un alcane par un alcyne ou une dilution à l'azote du réactif d'entrée sera évoquée. Pour cela, le modèle développé par T. Bensabath sera utilisé (**P13**). Il permet, en effet, d'évaluer la concentration des 16 HAP cités par l'EPA-US en fonction de la pression, de la température, du temps de passage, et de (des) hydrocarbure(s) utilisés. Cependant, cette étude s'est arrêtée à l'apparition du Cororène. La formation des suies avec les phénomènes de nucléation et de changement d'état n'a pas été prise en compte. Il est alors difficile de conclure si la présence d'une faible concentration en B[a]P provient des conditions opératoires ou si une fraction importante de la quantité de B[a]P s'est transformée en particules de suie. Il est donc crucial d'améliorer les connaissances sur les paramètres influençant la formation de la suie au sein des réacteurs de pyrolyse pour intégrer au modèle de cinétique chimique, les modèles de nucléation et d'agglomération de la suie en l'absence de flamme. C'est sur quoi repose le travail de thèse de F. Matamoros Marin (**P20**).

Du côté de la phase solide, un protocole de détermination de cinétique de réactions de surface sera proposé pour intégrer l'influence du fer dans le modèle final. Pour cela, les résultats des expériences en cémentation gazeuse en présence de fer seront examinés. Il s'agira de déterminer la concentration en hydrogène et en acétylène (hydrocarbure utilisé) en sortie du RPA à partir du CPG placé en sortie du four (mesures en ligne avec un TCD et un FID). D'autres composés comme le benzène seront analysés, mais la loi de vitesse ne dépendra *a priori* que de l'acétylène et de l'hydrogène selon une loi Langmuir-Hinshelwood.

Enfin le couplage des logiciels comme MatLab® et ChemKin® en vue de modéliser et simuler une cémentation industrielle est important. En effet, le développement d'un outil numérique pour les industriels dans l'objectif d'une prévention est la mission première. Ce produit permettra d'optimiser les cycles d'alimentation en acétylène et en azote pour générer moins de HAP, limiter la consommation d'hydrocarbure tout en « garantissant » une certaine qualité des pièces cémentées (taux de carbone demandé dans le cahier des charges).

En ce qui concerne l'adsorption gaz solide, dès les premiers résultats obtenus à partir de la modélisation moléculaire, des manipulations en laboratoire auront lieu pour effectuer des échanges cationiques de l'ion compensateur de charge au sein des zéolithes. Les zéolithes ainsi synthétisées seront caractérisées

¹³⁶ LIVRE VERT, 2001, Promouvoir un cadre européen pour la responsabilité sociale des entreprises Commission des Communautés Européennes, Bruxelles

par DRX (état du squelette et cristallinité) et ICP (concentration des éléments : Al, Si, métal compensateur de charge). Leur surface spécifique sera mesurée par BET. Ainsi effectuées, les isothermes d'équilibre des médias adsorbants seront proposées. Ce travail pourra s'effectuer avec d'autres médias proposés dans le cadre de l'ANR NOA (ANNEXE 19).

A l'échelle du procédé, si des paramètres manquaient à la simulation des courbes de percée (par exemple, la diffusivité au sein des micropores, une constante d'équilibre, la porosité, la loi de vitesse) des expériences seraient programmées pour pallier cette lacune. C'est pourquoi une optimisation paramétrique sera menée afin d'évaluer les grandeurs nécessaires et les expériences à réaliser.

Faire

La modélisation des réactions chimiques en phase gaz lors d'opérations de pyrolyse d'hydrocarbures pour le traitement thermique de surfaces à partir du logiciel Chemkin® permet de comprendre les phénomènes responsables de la génération de HAP et des plus grosses molécules^{137,138,139,140}(**P13**). L'ajout des processus de croissance de la suie (nucléation, agglomération) complétera la modélisation. Ce modèle, couplé aux équations de transferts de matière et de chaleur en phase hétérogène (gaz-solide) peut devenir très intéressant pour relier les sous-produits gazeux à l'état de la surface solide. Si par la suite une optimisation est pratiquée, elle permettra de proposer aux industriels les durées des cycles d'enrichissement et de diffusion¹⁴¹. L'ensemble répondra aux enjeux du développement durable (réduction de déchets et de la consommation de matières premières fossiles), intégrera l'humain et sa santé au sein de l'entreprise (diminution de la concentration en produits CMR), et contribuera au développement économique de l'industrie. Il s'agit ici de substituer une approche empirique donnant lieu à des « recettes » à une méthode scientifique. Ces approches, fortement « procédés » font appel aux concepts et aux méthodes développés en chimie et en génie chimique qui seront transposés au génie métallurgique. Il convient de les intégrer et de les coupler à de l'expérimentation. C'est ce qui pour ma part s'apparente à de l'amélioration de procédé (innovation incrémentale). A cet ensemble, des calculs CFD de l'écoulement en phase gaz peuvent être ajoutés (**P17, P18**) ; ils permettront de montrer l'influence de la structure interne des fours (réacteurs), de l'empilement des pièces, de l'alimentation en hydrocarbure, etc. (Chemkin®-Ansys®, 2016). Des propositions de nouveaux procédés de traitement thermique pourront alors voir le jour. Il s'agira d'une innovation radicale dite de « rupture » ; et ce travail sera possible car le développement des logiciels et des moyens de calculs le permettront.

¹³⁷ Norinaga, K., Deutschmann, O., Hüttinger, K.J., (2006) Analysis of Gas Phase Compounds in Chemical Vapor Deposition of Carbon From Light Hydrocarbons, Carbon, Vol. 44, 9, 1790-1800

¹³⁸ Norinaga, K., Deutschmann, O., Saegusa, N., Hayashi, J-I., (2009) Analysis of Pyrolysis Products From Light Hydrocarbons and Kinetic Modeling for Growth of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Detailed Chemistry. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 86, N° 1, 148-160

¹³⁹ Sánchez, N.E., Callejas, A., Millera, A., Bilbao, R., Alzueta, M.U., (2010) Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) Adsorbed on Soot Formed in Pyrolysis of Acetylene at Different Temperatures. Advanced Atmospheric Aerosol Symposium, Vol. 22, 131-136

¹⁴⁰ Sánchez, N.E., Callejas, A., Millera, A., Bilbao, R., Alzueta, M.U., (2012) Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) And Soot Formation In The Pyrolysis of Acetylene and Ethylene: Effect Of The Reaction Temperature, Energy & Fuels, Vol. 26, 8, 4823-4829

¹⁴¹ Goldsteinas, A., Pelissier, L., (2002) Procédé de cémentation basse pression. Brevet WO 02/068707 A1

En adsorption, les calculs - *ab initio* ou DFT - en simulation dynamique moléculaire sont utilisés pour le choix des médias^{142,143,144,145} (P15). Ils sont encore coûteux en temps et en puissance de calcul. Les énergies d'adsorption obtenues permettent de tester un panel de matériaux pour retenir le plus efficace thermodynamiquement et économiquement. Ce travail permettra de comprendre les phénomènes de co-adsorption en déterminant les interactions d'une part entre différentes molécules de gaz et d'autre part, entre les molécules et le média. Ces médias pourront être utilisés dans le cas du traitement des échappements diesel, mais aussi pour les autres moteurs thermiques¹⁴⁶.

Le chemin de l'innovation passera aussi par la substitution de produits classés CMR ou par l'arrêt d'utilisation de produits. Pourquoi s'intéresser à intensifier les transferts de matière et de chaleur afin de miniaturiser une technique de traitement pour capturer du tétrachloroéthylène dans l'air qui était utilisé dans les pressings ? Avec le recul, il fallait opter pour la substitution, à raison, avec de nouvelles techniques à base principalement d'eau (procédé aqua-nettoyage). Est-ce pour autant une innovation ? Oui puisqu'il s'agit d'un nouveau procédé qui a un impact économique. Adhère-t-il aux douze principes de l'ingénierie verte¹⁴⁷? Pas sûr. Il est légitime de se demander si le « nettoyage à sec » est encore nécessaire au XXI^{ème} siècle du fait de l'évolution des machines à laver et des matériaux dans le domaine du textile.

Enfin les matériaux et *quid* de la catalyse ? Pour ne citer que la catalyse hétérogène, l'objectif est de trouver le catalyseur dont le média devra être imprégné pour accroître l'efficacité d'un procédé. Pourtant, l'utilisation de métaux nobles n'est pas anodine vis-à-vis de l'environnement (relargage, extraction). Qu'en est-il du recyclage des catalyseurs après leur utilisation dans les pots catalytiques des lignes d'échappement de moteurs thermiques ? De leur dissémination dans l'atmosphère lors de leur fonctionnement ? Aussi, si les réserves de métaux nobles, comme le cobalt, vont croître dans les prochaines décennies du fait de gisements actuellement non exploités (estimées à 87 ans), les ressources vont progressivement diminuer dans le temps. L'engouement actuel pour l'utilisation des batteries pour l'automobile au détriment du diesel risque de retomber lorsqu'il faudra prendre en compte l'augmentation du prix de la tonne de cobalt et le coût de leur recyclage. Il est donc primordial de développer une recherche innovante qui utilise les propriétés de surface en prenant en compte les critères de durabilité. Les matériaux sont importants dans notre quotidien, mais leur production doit intégrer les actions collatérales et néfastes qu'elles pourraient engendrer sur l'humain et son environnement.

Dans l'exemple de la cémentation gazeuse, la nature et la conversion de l'hydrocarbure utilisé dans les fours de cémentation gazeuse basse pression ont été étudiées. Les premiers résultats obtenus par Tsilla Bensabath ont montré qu'effectivement la quantité de HAP augmentait avec le taux de conversion du réactif d'entrée, mais pas avec sa pression partielle, et qu'elle dépendait de la nature de l'hydrocarbure

¹⁴² Qiua, Z-Z., Yub, Y-X., Mia, J-G., (2012) Adsorption of carbon monoxide on Ag(I)-ZSM-5 zeolite: An *ab initio* density functional theory study, Applied Surface Science, Vol. 258, Issue 24, 9629-9635

¹⁴³ Soscún, H., Castellano, O., Hernandez, J., Arrieta, F., Bermúdez, Y., Hinchliffe, A., Brussin, M.R., Sanchez, M., Sierraalta, A., Ruetter, F., (2007) An *ab initio* and DFT study of the interaction between ethanethiol and zeolites, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Vol. 278, Issues 1-2, 165-172

¹⁴⁴ Zheng, X., Blowers, P., (2005) An *ab initio* study of ethane conversion reactions on zeolites using the complete basis set composite energy method Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Volume 229, Issues 1-2, 77-85

¹⁴⁵ Chebbi, M., Chibani, S., Paul J-F., Cantrel, L., Badawi, M., (2017) Evaluation of volatile iodine trapping in presence of contaminants: A periodic DFT study on cation exchanged-faujasite, Microporous and Mesoporous Materials Vol. 239, 111-122

¹⁴⁶ Platt, S. M. El Haddad, I., Pieber, S. M., Zardini, A. A., Suarez-Bertoa, R., Clairotte, M., Daellenbach, K. R., Huang, R.-J., Slowik, J. G., Hellebust, S., Temime-Roussel, B., Marchand, N., J. de Gouw, J. L., (2017) Gasoline cars produce more carbonaceous particulate matter than modern filter-equipped diesel cars. Nature, Scientific Reports | 7: 4926 | DOI:10.1038/s41598-017-03714-9 4

¹⁴⁷ Anastas, P-T., and Zimmerman, J-B., (2003) Design Through the 12 Principles of Green Engineering. Sustainability requires objectives at the molecular, product, process, and system levels. Environ. Sci. Technol., Vol. 37 (5), 94A-101A

(alcyne, alcène ou alcane). Pourtant, l'objectif est de convertir le maximum de réactif tout en réduisant la quantité de produits formés. L'intérêt de travailler en réacteur non pas continu mais cyclique est une idée à creuser. De même, en adsorption les ions compensateurs de charge dans les zéolithes seront choisis en fonction des énergies d'adsorption déterminées théoriquement et expérimentalement, mais aussi par rapport à leur coût, leur impact sur l'environnement et la difficulté à régénérer le milieu adsorbant.

Faire-Savoir

Dans la quête d'une prévention la plus efficace possible, peut-être que le plus important est l'éducation. C'est pourquoi nous devons nous concentrer sur un enseignement de la prévention, d'une part, dans les formations de l'éducation nationale et, d'autre part, au sein des entreprises à travers les CSE et les CARSAT¹⁴⁸. Pour ces derniers, la formation existe. Elle doit se poursuivre en insistant sur l'étude et la transformation des procédés « à la source » pour les rendre plus propres et plus sûrs et ainsi intensifier la protection collective. L'enseignement du risque chimique au sein des lycées et des universités a fait ses preuves le plus souvent lors de travaux pratiques de chimie. La connaissance de la nocivité et de la toxicité des composés manipulés, le port des équipements de protection individuelle (EPI), l'apprentissage des consignes de sécurité a permis de former de nombreux techniciens et ingénieurs chimistes. Toutefois, si ce travail doit se poursuivre au sein de l'industrie de transformation de la matière, lieu où la plupart de ces diplômés sont embauchés, des efforts importants sont exigés au sein d'autres secteurs d'activités comme l'agriculture, la construction, la fabrication où la chimie est présente. En effet, il n'est pas rare de rencontrer des procédés chimiques lors de la manufacture de pièces. La densification au carbone des disques de frein de carbone requiert des connaissances accrues en pyrolyse d'hydrocarbures. Pourtant, il s'agit d'un monde quasiment constitué de mécaniciens de formation. La culture du risque chimique y est absente. C'est pourquoi, à l'instar de la protection de l'environnement et de la sécurité dans les laboratoires et les salles de TP de chimie, il est important que les notions de prévention des risques au sens large (chimiques, physiques et psychologiques) soient enseignées au sein des différentes formations initiales et à tous les niveaux, du Bac professionnel au Master2, comme c'est déjà le cas actuellement à l'INSA Centre Val de Loire, par exemple.

¹⁴⁸ CARSAT : caisses d'assurance retraite et de la santé au travail

Projet de recherche : réflexions pour une approche intégrée de la prévention des risques chimiques

1 Introduction

« Le besoin » sociétal exprimé lors des vingt dernières années portant sur la protection de l'environnement a été entendu. L'industrie française du XXI^{ème} siècle, chimique comme manufacturière, a semble-t-il pris conscience de la nécessité de se transformer. Elle doit prendre en compte, en plus de la qualité et de la quantité du ou des produits qu'elle souhaite fabriquer, les ressources naturelles (matière et énergie) dont elle a besoin et les déchets qu'elle génère et doit traiter. Elle doit tendre vers une industrie plus propre et plus sûre, respectueuse de l'environnement. Dans le même temps, la société s'est trouvée un second besoin. Le consommateur souhaite régulièrement de nouveaux produits parfois personnalisés (automobile, téléphonie, etc.) dans des temps de plus en plus courts avec une durée d'utilisation réduite. Ce « besoin » n'est pas antinomique au premier. Toutefois, pour répondre à ces deux enjeux, l'industrie doit effectuer de profondes modifications dans sa manière de fonctionner. On parle de concept d'usine « 4.0 », pour la *quatrième* révolution industrielle. Elle vise à transformer la chaîne de production en y incorporant davantage d'informations et d'informatique pour intensifier la communication entre le salarié et les machines, mais aussi par les machines entre elles : il s'agit de s'adapter pour fabriquer plus vite des objets à la demande. La *quatrième* révolution industrielle permet aussi d'intégrer dès la phase de conception, les principes de la chimie verte¹⁴⁹ pour répondre au premier « besoin » environnemental de la société¹⁵⁰. Mais il s'agit surtout d'adapter les méthodes de travail pour satisfaire la demande de produits constamment changeante du citoyen et dont les temps de fabrication sont de plus en plus courts. La flexibilité du travail, souvent appréhendée comme responsable de la détresse des salariés, est inéluctable^{151,152}. Se pose alors la question de la place de l'humain dans tout cela.

Il est dit que le concept d'usine « 4.0 » le place au cœur du processus de réflexion pour améliorer ses conditions de travail avec la réduction et l'anticipation des risques physiques et chimiques¹⁵³. Pourtant

¹⁴⁹ Anastas, P. T., & Zimmerman, J. B., (2003) Peer Reviewed: Design Through the 12 Principles of Green Engineering. *Environmental Science & Technology*, 37(5), 94A–101A. doi:10.1021/es032373g

¹⁵⁰ Dal Pont, J. P., Azzaro Pantel, C., (2003) Usine du futur. Nouvelles approches dans les industries des procédés, *Techniques de l'Ingénieur*, J 8000-1

¹⁵¹ EFFRA - Factories 4.0 and Beyond. Recommendations for the work programme, (2016) (European Commission. Directorate General for Research and Innovation. and European Factories of the Future Research Association)

¹⁵² Manyika, J., Chui, M., Bughin, J., Dobbs, R., Bisson, P., Marrs, A., (2013) *Disruptive technologies: advances that will transform life, business, and the global economy*. New York, McKinsey global institute

¹⁵³ Fédération des Industries Mécaniques, (2015) Guide pratique de l'usine du futur, enjeux et panorama de solutions

travailler avec ou à proximité d'un robot n'est pas trivial pour le salarié^{154,155,156}. Par ailleurs qu'en est-il de sa propre valorisation dans cette nouvelle société ? De la valeur de son travail ? De son développement social et personnel au sein de son activité professionnelle, de son bien-être ? Quelles solutions pour réduire ou prédire les risques encourus ? En un mot, de sa santé ?

La société désire des produits mis à sa disposition sans trop se soucier des conditions de travail dans lesquelles ils sont fabriqués. Bien sûr, elle souhaite que leur empreinte environnementale soit réduite, mais l'humain ne fait pas partie de l'équation. Il s'agit donc là d'un paradoxe. Les plans d'action, les feuilles de route, les enjeux des agences de recherche font parfois référence à l'humain, mais en aucun cas son développement et sa santé ne représentent des besoins pour la société. Des sociétés savantes comme l'AICHE ou IChemE ont développé des indicateurs¹⁵⁷ qui permettent de caractériser un procédé en prenant en compte l'aspect de durabilité (consommation de matières premières, d'énergie et gestion des déchets) mais la santé humaine est rarement considérée.

Pourtant, à partir de l'histoire de notre industrie de la fin du 20^{ème} siècle et de l'évolution de nos sociétés avec l'exportation des productions dans des pays émergents, dont la gestion de l'ouvrier est très souvent critiquée, nous pourrions à l'instar du besoin de développement durable né à la même période, être plus pressants sur la qualité et l'amélioration de nos conditions de travail. Au même titre qu'une analyse de cycle de vie sur un objet ou sur un procédé sera couramment effectuée demain, un volet sûreté des procédés au sens le plus large¹⁵⁸ comprenant par exemple l'impact d'un solvant sur la santé, les émissions de co-produits nocifs au sein d'un procédé, les nouveaux matériaux ou produits toxiques, etc. pourrait systématiquement être intégré au sein des projets industriels ou de recherche. Sans aller jusqu'à éditer une liste de principes comme on en trouve dans les secteurs de la chimie verte ou de l'intensification^{159,160,161}, l'intégration systématique de la santé de l'homme au sein de l'entreprise devrait davantage être considérée. Ce travail sera, autant que faire se peut, introduit dès la conception d'un nouveau procédé ou d'un produit. Une étude de la prévention des risques chimiques autour des procédés devra s'orienter vers une intensification des processus (transports, transferts, réactions

¹⁵⁴ Jegen-Perrin, N., Lux, A., Wild, P., & Marsot, J., (2016) Preventing plant-pedestrian collisions: Camera & screen systems and visibility from the driving position. *International Journal of Industrial Ergonomics*, 53, 284–290. doi:10.1016/j.ergon.2016.02.003

¹⁵⁵ Tihay, D., Perrin, N., (2017) Human robot coactivity Needs and protective measures analysis. Congrès Innovorg, Innovation technologique changements organisationnels, quels enjeux pour la prévention ?

¹⁵⁶ Liem, A., Brangier, E., (2012) Innovation and Design Approaches within Prospective Ergonomics. *Work, A Journal of Prevention, Assessment & Rehabilitation*, 41, 5243-5250. 10.3233/WOR-2012-0013-5243

¹⁵⁷ Dal Pont, J. P., Azzaro Pantel, C., (2013) Usine du futur. Nouvelles approches dans les industries des procédés, *Techniques de l'Ingénieur*, J 8000-1

¹⁵⁸ On parle ici des risques chimiques responsables des maladies professionnelles, pas des risques majeurs qui occasionnent les grandes catastrophes type Seveso, AZF, etc. qui font partie du paysage de la recherche en procédé depuis de nombreuses années.

¹⁵⁹ Stankiewicz, A., & Moulijn, J. A., (2002) Process Intensification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(8), 1920–1924. doi:10.1021/ie011025p

¹⁶⁰ Charpentier, J-C, (2005) Four main objectives for the future of chemical and process engineering mainly concerned by the science and technologies of new materials production. *Chemical Engineering Journal*, 107(1-3), 3–17. doi:10.1016/j.cej.2004.12.004

¹⁶¹ Charpentier, J-C., (2007) In the frame of globalization and sustainability, process intensification, a path to the future of chemical and process engineering (molecules into money). *Chemical Engineering Journal*, 134(1-3), 84–92. doi:10.1016/j.cej.2007.03.084

chimiques, séparations) pour un traitement à « la source »^{162,163,164,165} et réduire ainsi la génération de produits toxiques ou nocifs dans l'environnement de travail.

Lorsque le procédé sera déjà en place, il s'agira de privilégier la protection collective à la protection individuelle. La diminution des temps de production et la complexité des situations de travail dans le milieu industriel nous obligent à accélérer la mise en place de solutions de prévention sur le marché et nous incitent à développer des approches multidisciplinaires. En effet, il s'agira toujours de produire des connaissances sur la base de travaux de recherche réalisés en amont et de les traduire en actions concrètes sur le terrain. Mais les actions de recherche devront impliquer des équipes de chercheurs universitaires comme des industriels de disciplines différentes et complémentaires qui auront déjà développé un savoir et un savoir-faire dans les domaines concernés. S'entourer sera primordial.

Par ailleurs, nous ne pouvons pas nier le besoin de développer des outils de protection individuelle¹⁶⁶. Certains procédés, de par leur fonctionnement sont difficilement transformables (cas de la cokerie, par exemple). Le développement de capteurs autonomes pour évaluer la qualité des atmosphères de travail est une des voies à explorer à l'instar des recherches menées actuellement, sur la fabrication de tels outils pour estimer la qualité de l'air.

Enfin, le risque professionnel, son histoire, la perception que la société en a, l'importance de la culture du travail, sont des notions complexes voire subjectives, rendant ainsi difficile la réduction du risque. Par exemple, le risque encouru en cokerie est historique et ancré chez le travailleur. Il s'agit parfois d'un affrontement nécessaire alors que de grandes quantités de benzo(a)pyrène sont libérées dans l'environnement de travail (Figure 26).



Figure 26 : Nuage de gaz chargé en Benzo(a)Pyrène hautement cancérigène lors d'une fuite d'un four en pleine pyrolyse du charbon – Cokerie de Dunkerque, 2014

¹⁶² Bensabath, T., Monnier, H., & Glaude, P-A., (2016) Detailed kinetic modeling of the formation of toxic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) coming from pyrolysis in low-pressure gas carburizing conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122, 342-354. doi:10.1016/j.jaap.2016.09.007

¹⁶³ Bensabath, T., Monnier, H., Bardin-Monnier, N., & Glaude, P-A., (2018) Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon formation during acetylene pyrolysis in a jet-stirred-reactor and numerical investigations of Residence Time Distribution using CFD simulations. *Chemical Engineering Journal*. 377, 120244. doi:10.1016/j.cej.2018.10.181

¹⁶⁴ Bensabath, T., Le, M.D., Monnier, H., & Glaude, P-A., (2019) Experimental and modeling study of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) formation during acetylene pyrolysis at low pressure in tubular reactor - Influence of residence time and concentration. *Chemical Engineering Science*. 202(20), 84-94. doi.org/10.1016/j.ces.2019.03.030

¹⁶⁵ Bensabath, T., Monnier, H., & Glaude, P-A., (2019) Acetylene pyrolysis in a jet-stirred-reactor for low pressure gas carburizing process - Experiments, kinetic modeling and mixing intensity investigations by CFD simulation. *Chemical Engineering Science*. 195, 810-819. doi: 10.1016/j.ces.2018.10.028

¹⁶⁶ Champmartin, C., Jeandel, F., & Monnier, H., (2017) Maintenance of Low-Pressure Carburising Furnaces: A Source of PAH Exposure. *Annals of Work Exposures and Health*, 61(3), 321-332. doi:10.1093/annweh/wxw024

Mais cette vision du travail n'a pas de raison d'être figée dans le temps. Le comportement des individus à l'égard du risque professionnel peut évoluer. En effet, le travail de prévention est d'autant plus efficace si les personnes sur les sites industriels sont sensibilisées. Eduquer et dispenser un enseignement ou une formation de qualité en entreprise, à l'université et pourquoi pas dès le secondaire peut permettre de répondre aux enjeux d'une prévention durable. Il s'agit peut-être du « levier » le plus efficace si nous souhaitons véritablement placer l'humain et l'environnement au centre de nos priorités.

Cette habilitation à diriger des recherches propose de montrer l'importance d'une approche pluridisciplinaire pour la réduction des risques chimiques. Il s'agit, d'une part de montrer que les connaissances en sciences et en méthodologie utilisées depuis des décennies en génie chimique et en chimie^{167,168,169} peuvent être appliquées à d'autres secteurs que celui de l'industrie chimique, et d'autre part, d'accepter que notre Savoir et Savoir-Faire ne suffisent pas toujours à proposer la solution adéquate à une question de prévention des risques chimiques. Dans ce cas, il existe d'autres leviers d'action, comme la sociologie ou l'enseignement.

Ce travail sera illustré par trois exemples de prévention actuellement à l'étude et assurément perfectibles. Il s'agit de se placer à *la source* des procédés, comme la cémentation gazeuse basse pression qui utilise la pyrolyse d'hydrocarbures gazeux pour traiter en surface des pièces métalliques, afin de proposer une solution de protection collective contre les HAP. Il sera alors question de réactions hétérogènes gaz-solide. Nous verrons que la méthodologie employée peut être transposée au traitement des oxydes d'azote (NO et NO₂) au sein des échappements des moteurs thermiques par adsorption gaz-solide avec parfois la génération de réactions chimiques de surface. Dans ce cas, nous nous éloignerons du traitement à *la source* à proprement parler, au détriment d'une opération de séparation des gaz toxiques déjà produits par le moteur thermique. Enfin nous sortirons des sentiers battus pour explorer la possibilité d'une protection individuelle à travers le développement de capteurs passifs et connectés, indispensables, à l'heure de la quatrième révolution industrielle, pour une évaluation et une prévention des risques. Ces trois situations illustrent trois façons d'appréhender la prévention dans le cas des problématiques posées hier.

Il y a 22 ans, courant décembre 1999, un comité d'experts, composé de représentants de l'INRS, de la CRAM de Normandie, de l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs en Génie Chimique de Toulouse (ENSIGC-INPT), et du Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions, s'est réuni afin de définir des axes de prospection pour résoudre les problèmes d'expositions aux polluants chimiques en milieu industriel. Trois pistes de réflexion avaient été identifiées.

1.1 Réflexion n°1 : « le confinement des procédés »

La réflexion n°1 qui a été menée porte sur « la prise en compte des phases de maintenance durant lesquelles le confinement des procédés n'est plus forcément assuré ».

La cémentation gazeuse basse pression en est une parfaite illustration (ANNEXE 1). Ce procédé de traitement thermique de surface a été identifié comme novateur dans les années 90 et utilisé le plus souvent pour proposer des produits à haute valeur ajoutée (engrenages pour moteur d'hélicoptère ou de boîte de vitesse d'automobile, par exemple) avec un impact quasi nul sur l'effet de serre (procédé dit

¹⁶⁷ Villermaux, J. (1982). Génie de la réaction chimique. Technique et Documentation (Lavoisier). ISBN 2-85206-132-5

¹⁶⁸ Levenspiel, O. (1972). Chemical Reaction Engineering. 2nde édition, John Wiley & Sons, ISBN 0-471-53019-0

¹⁶⁹ Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (1960). Transport. Phenomena. Chemical Engineering Department, University of Wisconsin-Madison, John Wiley & Sons, Inc. New York.

« zéro émission de CO₂ »). Toutefois, il génère une atmosphère de travail nocive pour l'Homme lors d'opération de maintenance^{170,171}. En effet, de par son emplacement au sein d'un atelier ou plusieurs activités sont menées en parallèle, l'exposition directe et indirecte aux HAP est très présente (ANNEXE 2). Lors du traitement de surface, des réactions de pyrolyse ont lieu en phase gazeuse. Une des conséquences est la génération d'une multitude de produits indésirables comme le benzène et de nombreux HAP toxiques voire cancérigènes. En fin de traitement, si les pièces métalliques sont relativement exemptes de suie (ANNEXE 3) et de HAP grâce à une trempe et un lavage à l'azote gazeux, ce n'est pas le cas sur la face intérieure de la porte ni au sein des canalisations et sur les périphéries (vannes, coudes, pompes à vide, capteurs, etc.) situées entre la sortie du four et l'air extérieur. Ces lieux sont propices à un refroidissement des gaz. En conséquence, une fraction importante de HAP se condense et peut au moment d'une opération de maintenance être émise dans l'atelier, principalement, sous forme d'aérosol gaz-solide.

1.2 Réflexion n°2 : « Les nouveaux procédés et les nouveaux produits »

La réflexion n°2 concerne « les nouveaux procédés qui mettront en œuvre des produits extrêmement actifs. Ces procédés seront confinés, les industriels intégreront-ils les dangers de telles substances ? Comment utiliser les équipements de protection individuelle dans ce cadre ? ».

Les engins équipés de moteurs diesel sont très largement utilisés dans l'industrie. Il peut s'agir de tractopelles, de groupes électrogènes voire de tunneliers, etc. Leur inconvénient provient des rejets atmosphériques qu'ils génèrent constitués d'espèces toxiques, nocives voire cancérigènes : NO, NO₂ (ANNEXE 4), CO, particules de suies (ANNEXE 3), HAP (ANNEXE 2), etc. La concentration de ces composés dans les atmosphères de travail se voit accentuée dans certaines situations de confinement comme les activités dans les garages, les contrôles techniques, les parkings souterrains, les zones de déchargement au sein des entrepôts, garages, parcs de stationnement, les travaux en milieux souterrains, les engins évoluant en milieux fermés, les centres de tri, manutentions, etc.^{172,173}. C'est un sujet de préoccupation, car en France, c'est près de 800 000 salariés qui s'estiment exposés aux émissions diesel. Cette préoccupation se traduit par des exigences réglementaires de l'union européenne à travers la directive 2017/164/CE¹⁷⁴ et la mise en place depuis cette date d'une réglementation évolutive qui propose de diminuer les émissions de particules et d'oxydes d'azote étape par étape : la réglementation EURO. Cette problématique de santé au travail est étudiée au département IP¹⁷⁵ de l'INRS. Il s'agit des travaux menés d'une part sur l'évaluation de l'efficacité de fonctionnement

¹⁷⁰ Champmartin, C., Jeandel, F., & Monnier, H. (2015). Traitements thermiques : recommandations pour limiter l'exposition aux HAP. Hygiène et Sécurité du Travail n°239, notes techniques

¹⁷¹ Champmartin, C., Jeandel, F., & Monnier, H. (2017). Maintenance of Low-Pressure Carburising Furnaces: A Source of PAH Exposure. *Annals of Work Exposures and Health*, 61(3), 321–332. doi:10.1093/annweh/wxw024

¹⁷² Sydbom, A., Blomberg, A., Parnia, S., Stenfors, N., Sandström, T., & Dahlgren, S.-E. (2001). Health effects of diesel exhaust emissions. *European Respiratory Journal*, 17(4), 733–746. doi:10.1183/09031936.01.17407330

¹⁷³ Tsai, J.-H., Chen, S.-J., Huang, K.-L., Lin, T.-C., Chaung, H.-C., Chiu, C.-H., et al. (2012). PM, carbon, PAH, and particle-extract-induced cytotoxicity emissions from a diesel generator fueled with waste-edible-oil-biodiesel. *Aerosol and air quality research*, 12, 843–855. doi.org/10.4209/aaqr.2012.07.0181

¹⁷⁴ Directive (UE) 2017/164 de la commission du 31 janvier 2017 établissant une quatrième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle en application de la directive 98/24/CE du conseil et portant modification des directives de la commission 91/322/CEE, 2000/39/CE et 2009/161/UE.

¹⁷⁵ Ingénierie des Procédés

des FAP^{176,177,178} et d'autre part sur le piégeage des NO_x et du CO des gaz d'échappement issue des motorisations diesel des engins non-routiers puisqu'il est prouvé que ces gaz sont toxiques pour l'Homme^{179,180}. Les NO_x sont présents sous forme gazeuse dans l'atmosphère. Ils sont générés par les moteurs thermiques et essentiellement lorsque ceux-ci fonctionnent au carburant diesel^{181,182} (ANNEXE 5). Des solutions de traitement existent comme la réduction sélective catalytique (SCR) qui équipe déjà certains véhicules légers. Toutefois, pour les engins de chantier, ces solutions n'éliminent que faiblement les NO_x. En effet leur fonctionnement est souvent discontinu et les démarrages à « froid » sont fréquents dans le milieu du travail. Or les réactions de catalyse hétérogène utilisées pour les véhicules légers ne sont pas suffisamment efficaces lorsque les gaz d'échappement sont trop bas en température¹⁸³. Des coproduits toxiques ou nocifs comme l'ammoniac lors de la présence d'un SCR peuvent être relargués^{184,185}.

1.3 Réflexion n°3 : « La conception d'outils ou de méthodologies »

La réflexion n°3 est relative à « la conception des outils ou de méthodologies facilitant l'intégration de la composante hygiène et sécurité dans la conception des ateliers ». La qualité d'une solution de prévention dépend le plus souvent de nos connaissances, du domaine dans lequel nous évoluons, de notre Savoir et Savoir-Faire. Certains proposeront des améliorations ou de nouvelles machines plus propres et plus sûres (un travail à *la source*) tandis que d'autres seront dans l'évaluation du risque chimique à travers, par exemple, le développement de capteurs spatio-temporels pour caractériser l'air inhalé d'un atelier (Figure 27).

La première vision n'est pas antinomique à la seconde, elle est même complémentaire : la connaissance d'une cartographie du niveau de pollution d'un atelier permet d'orienter le travail d'amélioration ou de conception d'une machine utilisée par l'Homme.

Pour autant, le développement d'un nouvel objet dit technique et émanant d'une recherche scientifique n'est pas toujours la solution la plus pertinente. En ce début de 21^{ème} siècle, le changement des rythmes de travail¹⁸⁶, la modification des modes de productions^{187,188} (usine 4.0) et la prise de conscience de

¹⁷⁶ FAP : filtre à particules

¹⁷⁷ Bémer, D., Monnier, H., Lecler, M.-T. (2016). Contrôle de la concentration en particules à l'émission des engins non routiers à moteur diesel équipés d'un filtre à particules. Hygiène et Sécurité du Travail, n°244, notes techniques

¹⁷⁸ Bémer, D., & Subra, I. (2017). Monitoring particle emission for non-road diesel machineries equipped with particulate filters. Journal of Aerosol Science, 113, 153–165. doi:10.1016/j.jaerosci.2017.07.019

¹⁷⁹ INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques

¹⁸⁰ INRS - Oxydes d'azote - Fiche toxicologique n°133, 2016.

¹⁸¹ Collier, T., Gregory, D., Rushton, M., & Hands, T. (2000). Investigation into the Performance of an Ultra-fast Response NO Analyser Equipped with a NO₂ to NO Converter for Gasoline and Diesel Exhaust NO_x Measurements. SAE Technical Paper Series. doi:10.4271/2000-01-2954

¹⁸² Kalghatgi, G. T., Risberg, P., & Angstrom, H.-E. (2007). Partially Pre-Mixed Auto-Ignition of Gasoline to Attain Low Smoke and Low NO_x at High Load in a Compression Ignition Engine and Comparison with a Diesel Fuel. SAE Technical Paper Series. doi:10.4271/2007-01-0006

¹⁸³ Granger, P., & Parvulescu, V. I. (2011). Catalytic NO_x Abatement Systems for Mobile Sources: From Three-Way to Lean Burn after-Treatment Technologies. Chemical Reviews, 111(5), 3155–3207. doi:10.1021/cr100168g

¹⁸⁴ Yan, J. Y., Lei, G.-D., Sachtler, W. M. H., & Kung, H. H. (1996). Deactivation of Cu/ZSM-5 Catalysts for Lean NO_x Reduction: Characterization of Changes of Cu State and Zeolite Support. Journal of Catalysis, 161(1), 43–54. doi:10.1006/jcat.1996.0160

¹⁸⁵ Kharas, K. C. C., Robota, H. J., & Liu, D. J. (1993). Deactivation in Cu-ZSM-5 lean-burn catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 2(2-3), 225–237. doi:10.1016/0926-3373(93)80050-n

¹⁸⁶ Schwartz, Y. (2000). Le paradigme ergologique ou un métier de Philosophe. Toulouse, Octarès. ISBN : 2-906769-69-X

¹⁸⁷ Linhart, D. (2011). Une précarisation subjective du travail? Annales des Mines - Réalités industrielles. 1, 27-34. doi.org/10.3917/rindu.111.0027

¹⁸⁸ Bauman, Z. (2016). La vie liquide. Paris: Fayard Pluriel. EAN : 9782818503096

placer l'humain au centre du système de production risquent de transformer l'activité du salarié¹⁸⁹. Les solutions de prévention proposées hier ne sont plus aussi pertinentes aujourd'hui. D'une part parce qu'elles traitent un risque spécifique (risque HAP dans le cas de la cémentation gazeuse basse pression) alors que le salarié est exposé à des cumuls de risques¹⁹⁰ - chimiques (échappement diesel), mécaniques (chute, bruit), psychosociaux (stress), etc.- et d'autre part parce que de nouvelles approches ont vu le jour à l'image de la prise en compte de l'activité du salarié, de l'organisation des activités (« Faire-Savoir » §5.2.4) ou du comportement social des salariés (« Faire-Savoir » §5.3). Elles permettent de proposer une méthodologie de la prévention enrichie avec l'apport à la sociologie.



*Figure 27 : Capteur passif de HAP muni d'un filtre à particule et d'une résine XAD2 pour la phase gazeuse
- Cokerie de Dunkerque*

La pluridisciplinarité de ces outils est une force pour la prévention. Ils ne sont pas uniquement complémentaires, ils ont besoin d'être ensemble pour proposer des méthodologies de prévention efficaces.

1.4 Conclusion

De nos jours, les recherches menées pour la prévention des risques professionnels sont en accord avec les perspectives effectuées il y a 22 ans. Elles sont pluridisciplinaires et complémentaires. A la science (techniques développées) et aux méthodes organisationnelles du travail appliquées en entreprise s'ajoute une dimension sociologique. Pour autant, ce document s'inscrit dans la science du génie des procédés. Ainsi, les travaux présentés sont principalement d'ordre scientifique et techniques. Ils

¹⁸⁹ Le concept « d'Industrie du futur » (usine 4.0) vise, entre autres, à améliorer les conditions de travail du salarié en plaçant son activité au centre des processus et des procédés : l'expression « l'humain au centre » est pris au pied de la lettre. Il ne s'agit pas là d'une interprétation où l'humain serait plus précieux que les machines qui l'entourent comme au début du 20ème siècle (« Faire-Savoir » §5.1 Histoire de la prévention des risques professionnels) ou que sa nature, sa culture, son savoir et savoir-faire et sa capacité à se transformer, à évoluer peuvent améliorer notablement une production et sa santé dans le même temps (« Faire-Savoir » § 5.3 L'humain au centre). Cette quatrième révolution industrielle interroge sur l'approche choisie pour améliorer la santé et sécurité des salariés amenés à travailler au sein de tels systèmes de production fortement flexibles. Comment protéger les opérateurs dans un environnement en évolution constante ? Comment gérer en sécurité les phases de reconfiguration ? Quelle est l'impact des robots collaboratifs sur l'activité des opérateurs ? etc.

¹⁹⁰ De Weerdt, C. R.-V. (2011). Les contraintes de travail et les stratégies de régulation émotionnelle en centre de relation clientèle. *Le Travail Humain*, 74(4), 321. doi:10.3917/th.744.0321

s'appuient sur le génie de la réaction chimique hétérogène appliqué aux trois exemples cités précédemment. Toutefois, il sera aussi question de chimie, de sciences transversales comme le génie des matériaux ou la sociologie, de l'importance du partenariat universités-entreprises-préventeurs, de la dualité expériences-modélisation et surtout d'enseignement.

Le document présenté n'est pas un retour sur les activités passées comme un état de l'art où se situeraient les activités de recherche menées mais une projection sur l'avenir, une méthodologie pour une prévention qui se décline en quatre parties intitulées Savoirs, Savoir-faire, Faire, et Faire-savoir.

2 Savoir

Le développement d'une solution de prévention demande de la connaissance. Or celle-ci n'est pas innée. Nous avons tous une formation initiale qui est appliquée dans le cadre de notre mission professionnelle. La première partie de ce chapitre est consacrée à l'un de ces savoirs : la modélisation des phénomènes de transport et de transfert au sein d'un milieu polyphasique gaz-solide avec ou sans réaction chimique. Ces phénomènes sont communs à de nombreuses solutions de prévention du risque chimique. Ils constituent donc un Savoir de base lorsqu'on s'intéresse à cette thématique. En effet, qu'il s'agisse de séparer, en phase gazeuse, un polluant des autres espèces chimiques par adsorption ou catalyse (traitement d'un échappement diesel, étude de la qualité de l'air intérieur-QAI) ou de réduire la génération de produits toxiques lors d'un traitement de surface (densification carbone, cémentation), les phénomènes de transport hétérogènes nécessitent d'être étudiés expérimentalement et théoriquement.

D'ordinaire, l'approche expérimentale se cantonne à l'observation : les faits, rien que les faits. Elle est souvent mise en opposition à une démarche théorique où il s'agit de modéliser mathématiquement des phénomènes pour asseoir une connaissance, souvent approximative, chargée d'hypothèses. Pourtant, il est primordial que ces deux notions soient abordées de façon complémentaire. Car ni l'une, ni l'autre ne peut atteindre autant d'information qu'utilisées ensemble.

Par ailleurs, le développement d'un produit de substitution, d'un procédé, d'une technique de séparation ou encore de la gestion du risque chimique d'une entreprise existant depuis 50 ans requiert plus que la volonté des personnes impliquées. Les connaissances en chimie, génie des procédés ou encore en sociologie sont primordiales pour résoudre et proposer des solutions abouties de prévention du risque chimique. Ces notions, nous ne les maîtrisons pas toujours. Nous pouvons bien entendu les acquérir par l'apprentissage, mais cela prend du temps et il n'est pas certain que nous les utiliserons avec recul et efficacité. Par contre, d'autres personnes ont reçu – dans leur formation initiale - ces enseignements et maîtrisent les concepts qui caractérisent ces disciplines. Alors, Savoir, c'est aussi effectuer la démarche de s'entourer des compétences nécessaires pour atteindre les objectifs recherchés. Modélisation moléculaire DFT¹⁹¹ ou *ab initio*¹⁹², simulation CFD¹⁹³, optimisation multicritères, réactions de pyrolyse^{194,195,196,197} activité au travail, etc. sont tous de précieux outils pour atteindre notre objectif. Car la prévention ne peut être imaginée et transposée au milieu professionnel sans les connaissances scientifiques, techniques, sociologique et économiques qui caractérisent les Hommes, les produits et les

¹⁹¹ Technique de modélisation moléculaire : Density Functional Theory

¹⁹² *ab initio* : modélisation moléculaire dynamique à partir de l'échelle de la molécule

¹⁹³ Computational Fluid Dynamics

¹⁹⁴ Bensabath, T., Monnier, H., & Glaude, P.-A. (2016). Detailed kinetic modeling of the formation of toxic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) coming from pyrolysis in low-pressure gas carburizing conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122, 342–354. doi:10.1016/j.jaap.2016.09.007

¹⁹⁵ Bensabath, T., Monnier, H., Bardin-Monnier, N., & Glaude, P.-A. (2018). Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon formation during acetylene pyrolysis in a jet-stirred-reactor and numerical investigations of Residence Time Distribution using CFD simulations. *Chemical Engineering Journal*. doi:10.1016/j.cej.2018.10.181

¹⁹⁶ Bensabath, T., Le, M.D., Monnier, H., & Glaude, P.-A. (2019). Experimental and modeling study of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) formation during acetylene pyrolysis at low pressure in tubular reactor – Influence of residence time and concentration. *Chemical Engineering Science*. 202(20), 84-94. doi.org/10.1016/j.ces.2019.03.030

¹⁹⁷ Bensabath, T., Monnier, H., & Glaude, P.-A. (2019). Acetylene pyrolysis in a jet-stirred-reactor for low pressure gas carburizing process - Experiments, kinetic modeling and mixing intensity investigations by CFD simulation. *Chemical Engineering Science*. 195, 810–819. doi: 10.1016/j.ces.2018.10.028

procédés mis en œuvre ou en phase de l'être. La conception et la fabrication d'engrenages en acier cémentés utilisés au sein d'un moteur thermique répondent à un cahier des charges bien spécifique de l'entreprise ou du client¹⁹⁸. Si l'amélioration de la prévention nécessite un changement de protocole¹⁹⁹ il faudra que cette proposition intègre les contraintes de l'industriel tel que le besoin de manufacturer des pièces de qualité. Il serait dérisoire de penser pouvoir proposer seul une solution viable et fiable. La meilleure des solutions scientifiques n'a que peu d'intérêt si elle ne débouche pas concrètement sur une application industrielle. Les domaines de compétences nécessaires sont la plupart du temps aussi divers que variés. La mise en œuvre d'un partenariat entre industriels, préventeurs et universitaires concrétisé sous la forme d'un projet apparait la méthode la plus adaptée.

Dans cette partie intitulée « Savoir », il sera question de génie chimique et de chimie. Dans un premier temps, les lois, les concepts, les hypothèses et les équations indispensables à la compréhension des phénomènes qui ont lieu au sein de processus hétérogènes, seront déclinés pour dans un second temps les utiliser afin de proposer une modélisation des procédés. Et puisque « Savoir » c'est aussi savoir s'entourer des compétences nécessaires, pour achever un modèle ou parfaire une solution de prévention, des explications sur le développement de modèles de cinétiques chimiques et l'utilisation de modélisation moléculaire comme outil de prédiction seront données.

2.1 Phénomènes de transports

Dans la mise en œuvre d'une solution technique et scientifique de prévention pour améliorer les conditions de travail des opérateurs, en particulier, qui évoluent dans une atmosphère polluée constituée d'air et d'espèces chimiques toxiques et ou nocives, la connaissance des lois de transports de la matière sont nécessaires. Bien entendu, l'étude thermodynamique ou le choix, par exemple, d'un matériau pour adsorber un polluant est primordiale. Mais l'étude cinétique qui intervient souvent plus tard est aussi à prendre en compte puisque les phénomènes de transports de la matière en milieu polyphasique vont conditionner le dimensionnement du procédé. Par exemple, les conditions de pression et de température en cémentation gazeuse basse pression font que la diffusivité moléculaire en phase gazeuse atteint près de 50 fois la valeur dans les conditions atmosphériques ambiantes d'utilisation d'un capteur passif ou du traitement d'un échappement diesel (ANNEXE 6). Connaître l'évolution de son ordre de grandeur pour intensifier des transports ou des transferts pour concevoir ou améliorer des procédés est crucial²⁰⁰. Si ces derniers sont en plus le siège de réactions gaz-solide où les réactifs gazeux vont être à la fois transportés et transformés à la surface d'une paroi solide, il est important d'analyser les phénomènes mis en œuvre au sein des différentes phases afin de déterminer l'étape limitante qui fixe la cinétique. En cémentation gazeuse basse pression, les HAP sont formés en phase gazeuse car la température y est élevée (ANNEXE 1). Pourtant, la cause provient aussi de l'accumulation du carbone à la surface des pièces métalliques empêchant ainsi l'adsorption et la transformation souhaitée de l'hydrocarbure en carbone et hydrogène. L'absence de transfert de l'espèce cémentante, au sein des pièces, va l'obliger à rester dans la phase gazeuse et à se transformer en espèces plus lourdes comme les HAP (ANNEXE 2). Il faut donc intensifier ce transfert. En ce qui concerne le développement d'un capteur chimique, sa réponse doit dépendre uniquement de la concentration en espèces toxiques présentes dans l'environnement de travail. En aucun cas, les conditions hydrodynamiques ne doivent jouer un rôle. Pourtant, elles sont à même d'accroître ou de diminuer le transfert des espèces au sein du capteur. Sa réponse est susceptible d'en être affectée et ce n'est pas

¹⁹⁸ Dulcy, J., & Gantois, M. (2007). Théorie des traitements thermo-chimiques – Cémentation, carburation, Techniques de l'Ingénieur, M1222

¹⁹⁹ Goldstein A., Pelissier L. (2002) Procédé de cémentation basse pression. Brevet WO 02/068707 A1

²⁰⁰ Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (1960). Transport. Phenomena. Chemical Engineering Department, University of Wisconsin-Madison, John Wiley & Sons, Inc. New York.

acceptable. La conception de l'objet doit prendre en compte les données atmosphériques notamment lorsque le capteur est dit passif.

2.2 Notion d'étape limitante

La mise en œuvre d'une transformation de la matière au sein d'un réacteur hétérogène gaz-solide continu implique plusieurs étapes de transport des réactifs gazeux²⁰¹. La Figure 28 schématise son fonctionnement. Concrètement il s'agit d'une phase solide qui peut prendre la forme d'une poudre, de granulés, d'un ensemble de pièces métalliques type engrenages, etc²⁰², placée dans un volume fini dans lequel circule un flux gazeux. Dans le cas simple où un unique constituant, noté A, supposé dilué au sein du mélange gazeux, est à l'étude, les différentes étapes qu'il parcourt avant d'interagir avec le solide sont les suivantes :

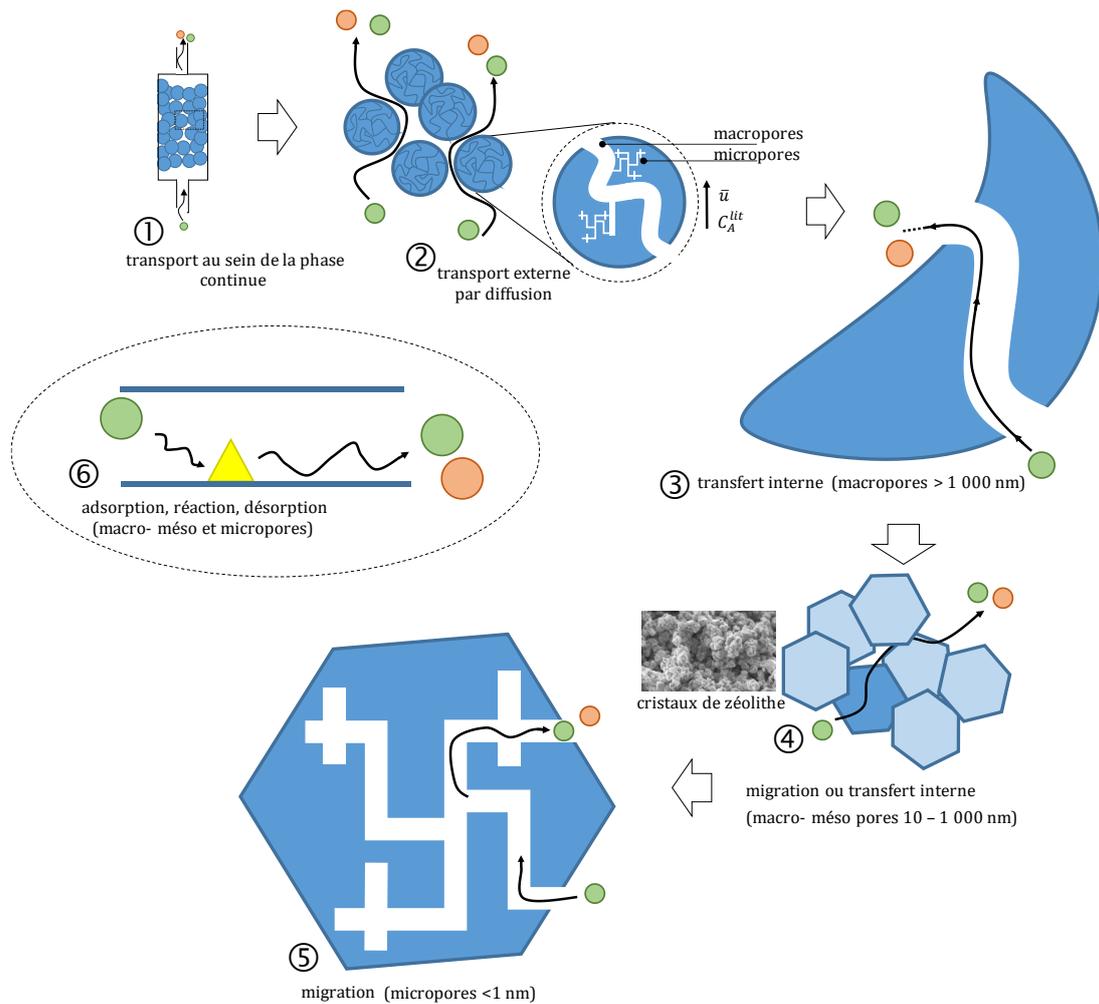


Figure 28: Schéma simplifié du transport de la matière gazeuse au sein d'une phase solide contenant des macro- méso et micropores – les phénomènes d'adsorption ou de réaction chimique sont indépendants de la taille des pores – le poids vert correspond à l'espèce A, le poids orange à un produit P formé, le triangle jaune est un catalyseur ou un cation compensateur de charge (cas des zéolithes) ou le matériaux (cas de la cémentation : le fer)

²⁰¹ Villermaux, J. (1982). Génie de la réaction chimique. Technique et Documentation (Lavoisier). ISBN 2-85206-132-5

²⁰² La Figure 28 représente une adsorption avec réaction chimique au sein d'un milieu microporeux. Toutefois, l'exemple reste valable pour un milieu non poreux comme une pièce métallique, la réaction de surface s'effectue suite à l'étape ③.

- ① Le transport au sein de la phase continue. Habituellement, les forces convectives sont suffisantes pour que la concentration en A soit homogène, (i) dans l'ensemble du réacteur - cas du réacteur parfaitement agité, (ii) radialement – cas du réacteur *piston* (§ 2.3 page 72).
- ② Le transfert à travers la couche laminaire proche de la paroi solide (Figure 28 : -----). Ce transfert est diffusif et donc relativement lent comparé à la convection. Il s'agit du transfert externe (§ 2.4 page 77).
- ③ La diffusion au sein des macropores. Ce cheminement est habituellement nommé transfert interne (§ 2.5 page 85). Il est également diffusif.
- ④ La migration au sein des macropores voire des mésopores (§.2.5.2 page 87). Les pores sont de plus petites tailles que dans l'étape ④. Pour autant, les phénomènes et les grandeurs qui les caractérisent sont les mêmes.
- ⑤ La migration au sein des micropores. L'adsorption ou éventuellement la réaction ont déjà eu lieu. Le rapport entre le diamètre moyen des molécules et celui du pore est si faible que le transport s'exprime différemment de l'étape ④. Cette étape a lieu uniquement en présence d'un matériau microporeux.
- ⑥ L'adsorption sur la paroi solide avec la formation d'une phase adsorbée, AS (Éq. 3) ou d'une autre espèce chimique (§ 2.6 page 89) a lieu au sein des pores.



Éq. 3

Avec S , élément chimique qui caractérise la nature de la paroi.

Cette étape se situe en bout de « chaîne ». Cependant, en l'absence de porosité, elle se produit après le passage de la couche laminaire (étape ②) – cas de la cémentation. En revanche, la présence de micropores va obliger l'espèce gazeuse à cheminer au sein de l'ensemble des pores avant de s'adsorber.

Si des produits sont formés, ils peuvent soit être retenus dans la phase adsorbée soit être désorbés et parcourir le chemin inverse avec les mêmes étapes (Figure 28 – point orange).

Certains de ces phénomènes sont susceptibles de générer ou de nécessiter de la chaleur. Celle-ci, comme la matière, est transportée à travers la matière gazeuse et solide par conduction et convection.

A chaque étape, le flux de matière (en kg/s) peut être calculé de sorte qu'en régime permanent, la continuité de la matière impose d'écrire les égalités suivantes (Éq. 4) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{flux de matière} \\ \text{transporté} \\ \text{à travers la couche laminaire} \\ \text{(transfert externe ②)} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{flux de matière} \\ \text{transporté} \\ \text{au sein des pores} \\ \text{(transfert interne ③, ④, ⑤)} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{flux de matière} \\ \text{adsorbé} \\ \text{à la paroi} \\ \text{(adsorption ⑥)} \end{array} \right\}$$

$$= \left\{ \begin{array}{l} \text{flux de matière} \\ \text{transformé} \\ \text{(si taux de conversion égal à 1)} \\ \text{ou désorbé} \\ \text{(réaction ⑥)} \end{array} \right\} \left(\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right)$$

Éq. 4

Pour les transferts, le flux de matière s'exprime habituellement en fonction d'une différence de potentiel et d'une résistance au transfert caractéristiques de l'étape considérée. Si la résistance est importante alors le flux sera faible. En revanche, lors d'une transformation de la matière (adsorption ou réaction),

il s'exprime à partir d'une loi de vitesse. Concrètement, il est admis qu'en génie chimique, l'objectif est toujours d'augmenter la vitesse des transferts. Il s'agit habituellement, dans le cas d'une synthèse, de fabriquer un maximum de produit en un temps très court. Il est donc primordial de se placer dans les meilleures conditions (pression, température, présence d'un éventuel catalyseur, concentration, etc.) pour que la vitesse de la réaction chimique soit maximisée. L'expression de sa loi de vitesse est d'un grand secours puisqu'elle permet d'identifier les paramètres qu'il est nécessaire de prendre en compte : constantes de vitesse, constante d'équilibre, concentration d'espèces. Pourtant, de par la continuité du flux des différentes étapes de transport qui permettent de placer les réactifs dans les meilleures conditions (au sein de micropores, là où se situe le catalyseur ou dans une zéolithe sur le cation compensateur de charge, par exemple), la vitesse de réaction intrinsèque dite « vraie »²⁰³, celle qui sera déterminée expérimentalement, peut ne pas s'identifier à la vitesse de la réaction chimique calculée à partir uniquement de sa loi de vitesse (tout autre phénomène par ailleurs supposé non influant). Le flux de matière transformé dépend des vitesses de transport des espèces chimiques. Dit autrement, si la vitesse d'une étape de transfert (interne ou externe) est beaucoup plus faible que celle de transformation du réactif à la paroi solide alors la vitesse de conversion déterminée expérimentalement s'identifie à la vitesse de l'étape de transfert, l'étape la plus lente : la connaissance de la loi de vitesse de la réaction chimique n'a que peu d'intérêt. La vitesse de la réaction s'apparente alors au flux de matière calculé à travers cette étape lente dite limitante. La vitesse de transformation est contrôlée par la diffusion des espèces chimiques au sein des pores ou du film laminaire (Figure 28); le régime est dit « diffusionnel ». Notons que l'étape limitante peut tout aussi être due au processus de transformation de la matière. Par exemple, si la réaction chimique est beaucoup plus lente que le transport du réactif de l'entrée du réacteur jusqu'à la zone réactive alors elle est considérée comme limitante. Dans ce cas, le régime est dit « chimique ».

Les notions d'étape limitante et de régime diffusionnel ou chimique sont d'une grande utilité en génie chimique. Par exemple :

- Lors de la modélisation du procédé de cémentation gazeuse basse pression, certains phénomènes ont une influence négligeable par rapport à d'autres. Leur expression analytique peut ne pas être prise en compte. En cémentation, c'est le cas du transport et du transfert des espèces au sein de la phase continue gazeuse qui sont plus rapides que la diffusion du carbone dans l'acier (ANNEXE 1).
- Dans l'étude d'un piège à NO_x, l'étape de transfert interne et de migration des espèces en milieu microporeux est *a priori* beaucoup plus lente que le transfert externe et les éventuelles réactions chimiques « catalysées » par la zéolithe (ANNEXE 4).
- A l'échelle du laboratoire, si l'expérimentateur souhaite caractériser des réactions gaz-solide dites « vraies », il lui faut développer un réacteur et proposer un protocole expérimental (débits, température, pression, concentrations, etc) afin de se situer en régime chimique. En effet, aucun paramètre (*T*, *P*, concentration) ne peut être mesuré *in situ*, au sein des pores du solide. Ils sont donc déduits de mesures globales effectuées à l'extérieur de la phase solide voire du réacteur (sur le courant de sortie, par exemple). Les grandeurs globales mesurées sont tenues de caractériser les phénomènes locaux qui se produisent à la surface solide. Par conséquent, aucun phénomène connexe ne doit compromettre la justesse du raisonnement et des résultats obtenus. Les transports ne doivent pas être limitants.
- Dans l'optique d'améliorer un procédé existant (cas de la cémentation gazeuse basse pression), il est précieux de caractériser les différentes étapes qui conduisent à la génération du produit

²⁰³ Villiermaux, J. (1982). Génie de la réaction chimique. Technique et Documentation (Lavoisier). ISBN 2-85206-132-5

souhaité et à la formation des espèces indésirables. A partir de ces données, des changements dans la conduite du procédé peuvent être étudiés afin de réduire la génération de HAP et par la même occasion, le risque chimique tout en conservant les priorités de l'industriel. S'ils s'avèrent efficaces, l'ingénieur sera en capacité d'intervenir sur les conditions opératoires pour piloter un procédé plus propre et plus sûr.

- Pour développer un capteur passif où le fonctionnement s'appuierait sur l'adsorption gaz-solide de polluants gazeux dans l'air entourant un opérateur. Dans ces conditions, il est probable que le transfert externe soit limitant du fait de la présence d'une faible convection (personne statique, espace fermé). Si tel est le cas, la réponse du capteur dépendra des conditions hydrodynamiques dans lesquelles évolue le salarié. Cette situation n'est pas fiable. La concentration en polluant dans l'atmosphère de travail est constante et la réponse du capteur doit lui être fidèle. En aucun cas elle ne peut dépendre des conditions hydrodynamiques puisque la dose inhalée par l'opérateur est directement liée à la concentration dans l'air.

2.3 Transport en phase continue

La caractérisation du transport d'une espèce chimique à travers un milieu polyphasique gaz solide se réduit le plus souvent à l'étude de la diffusion à l'approche de la phase solide. L'étape limitante est rarement le transport dans la phase continue (gazeuse) habituellement rapide. La raison en est sa maîtrise. En effet, il s'agit là, peut-être, du seul transport qui reste à la main de l'opérateur ou de l'expérimentateur pour la plus grande satisfaction du modélisateur. L'hydrodynamique de la phase continue dépend principalement du type de réacteur (lit fixe, réacteur agité, réacteur tubulaire, microréacteur), de ses caractéristiques géométriques (diamètre, longueur, section, volume) et des paramètres ajustables (débit, vitesse, temps de séjours, temps de contact). De là découle des modèles dits idéaux - *piston*, réacteur parfaitement agité (RPA) - qui simplifient considérablement la modélisation des phénomènes. Ainsi, à partir de choix judicieux, ce transport est souvent bien défini et il est rarement limitant.

Pour autant, l'étude de l'hydrodynamique d'un réacteur existant est nécessaire car il peut, s'il est mal dimensionné, générer des imperfections néfastes à son fonctionnement. Il peut s'agir, d'une trop forte perte de charge pour un fonctionnement acceptable, d'une turbulence trop faible due à une utilisation sous vide (Figure 24 page 44), de courts circuits et de zones mortes réduisant ainsi le rendement de l'opération. Par ailleurs, s'il s'agit d'un réacteur de laboratoire dédié à la caractérisation d'une réaction chimique, son utilisation est compromise du fait de sa non idéalité et ainsi sa complexité à être modélisée.

Pour pallier ces problèmes, il convient de caractériser le mélange et le degré d'homogénéité de la phase gazeuse. Des distributions de temps de séjour (DTS) ou de temps de contact en présence d'une phase solide sont alors effectuées²⁰⁴. Elles sont habituellement expérimentales mais lorsque les conditions ne

²⁰⁴Levenspiel, O. (1972). Chemical Reaction Engineering. 2nde édition, John Wiley & Sons, ISBN 0-471-53019-0

le permettent pas, le recours aux équations de la dynamique des fluides (CFD) pour modéliser l'écoulement de la phase gazeuse est possible^{205,206,207}.

2.3.1 Application de la DTS numérique aux réacteurs à haute température

Pour étudier les réactions de pyrolyse à l'échelle du laboratoire dans le cadre de la cémentation gazeuse basse pression, le réacteur sphérique développé en 1973 par le Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC CNRS) et supposé parfaitement agité a été utilisé²⁰⁸. Ce réacteur a été développé pour étudier des réactions de combustion (Figure 29). La CFD a été utilisée puisqu'il aurait été difficile d'effectuer une DTS expérimentale en conditions réelles du fait de la température élevée, proche de 950°C et le peu de garantie de maintenir le traceur intact.

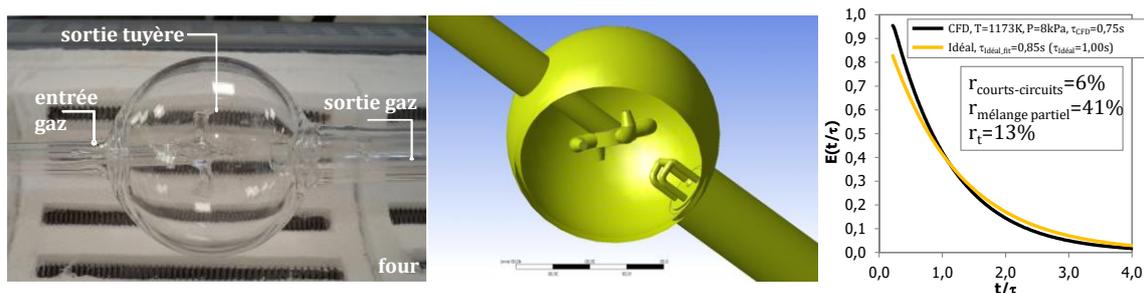


Figure 29 : Exemple de DTS numérique effectuée sur le réacteur de laboratoire dit parfaitement agité pour l'étude des combustion et pyrolyse gazeuse – La plateforme numérique ANSYS workbench® a été utilisée pour simuler une impulsion Dirac- comparaison entre le calcul CFD et le modèle RPA –évaluation du taux de court-circuit et de la qualité du mélange²⁰⁹

Afin d'effectuer la simulation sérieuse, la géométrie du réacteur doit être connue avec la plus grande précision. Le principe de la méthode repose sur l'utilisation d'un traceur A injecté sous la forme d'une impulsion Dirac ou d'un échelon en entrée du contacteur parcouru par un gaz vecteur. La concentration du traceur est enregistrée au cours du temps en sortie du système, $C_A(t)$ grâce à un détecteur adéquat. Plusieurs grandeurs ont été calculées.

- La fonction $E(t)$ représentant la DTS est obtenue à partir de la concentration mesurée en sortie du réacteur au cours du temps (Éq. 5 - Figure 29, courbe noire)

$$E(t) = C_A(t) / \int_0^{+\infty} C_A(t) dt$$

Éq. 5

²⁰⁵ Delachaux, F., Monnier, H., Bémer, D., Lecler, M-T., Study of the flow of a gas through geometries of the granular bed type. WCCE10, Barcelone, 1 – 5 October. Poster.

²⁰⁶ Delachaux, F., Monnier, H., Bémer, D., Lecler, M-T., Etude de l'écoulement d'un gaz à travers des géométries type lit granulaire. SFGP 16, Nancy du 11 au 13 Juillet 2017. Oral.

²⁰⁷ Bensabath, T., Monnier, H., Bardin-Monnier, N., & Glaude, P.-A. (2018). Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon formation during acetylene pyrolysis in a jet-stirred-reactor and numerical investigations of Residence Time Distribution using CFD simulations. Chemical Engineering Journal. doi:10.1016/j.cej.2018.10.181

²⁰⁸ Matras, D., & Villermaux, J. (1973). Un réacteur continu parfaitement agité par jets gazeux pour l'étude cinétique de réactions chimiques rapides, Chemical Engineering Science 28 (1) 129-137. doi.org/10.1016/0009-2509(73)85093-6

²⁰⁹ Bensabath, T., Monnier, H., Bardin-Monnier, N., & Glaude, P.-A. (2018). Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon formation during acetylene pyrolysis in a jet-stirred-reactor and numerical investigations of Residence Time Distribution using CFD simulations. Chemical Engineering Journal. doi:10.1016/j.cej.2018.10.181

- Le temps de séjour, τ_{CFD} , est calculé en utilisant les résultats du calcul numérique et de la méthode des moments²¹⁰.
- Les résultats obtenus sont comparés à la DTS idéale qui a été « fittée » afin de déterminer un temps de séjour, $\tau_{idéal\ fit}$ (Éq. 6 - Figure 29, courbe orange) :

$$E(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_{idéal\ fit}}\right)$$

Éq. 6

- La comparaison a été effectuée avec le temps de séjour idéal, $\tau_{idéal}$ défini comme le rapport entre le volume du réacteur et le débit volumique d'entrée ($\tau_{idéal} = V/Q_V$).

Ce travail a permis de se rendre compte de l'écart à l'idéalité qu'engendre une mauvaise conception du réacteur ou un choix inapproprié des conditions opératoires appliquées (vitesse, pression, température, etc). Par ailleurs, la localisation des courts-circuits et l'estimation du volume utile du contacteur sont évalués à partir de la méthode développée par Cholette et Cloutier²¹¹ (Éq. 7).

$$\ln \frac{C_A(t)}{C_A^0} = \ln(n) - \frac{n}{m} \frac{t}{\tau}$$

Éq. 7

Avec C_A^0 , la concentration du traceur au moment de l'injection.

m est la fraction du volume total du réacteur supposé bien agité et n est la fraction du débit d'entrée qui contribue au volume parfaitement agité. Ces coefficients sont obtenus par identification paramétrique à partir des données de la DTS effectuée. Ainsi, l'écart par rapport au mélange idéal peut être caractérisé par la fraction de court-circuit (Éq. 8) :

$$r_{court-circuit} = 1 - n$$

Éq. 8

Et la fraction de fluide partiellement mélangée (Éq. 9) :

$$r_{mélange\ partiel} = 1 - m$$

Éq. 9

Le graphe de droite de la Figure 29 montre que le réacteur sphérique ne se comporte pas comme un RPA dans des conditions de pyrolyse basse pression (8 kPa, 1 173 K). En effet, le temps de séjour obtenu avec les calculs de CFD ne correspond pas au temps de séjour calculé dans les conditions idéales. Cet écart à l'idéalité s'exprime à travers la présence de courts-circuits et d'une mal distribution du traceur. La raison incombe tout particulièrement à la pression. En effet, les simulations effectuées dans les conditions de combustion (pression atmosphérique et différentes températures) montrent que le

²¹⁰ Danckwerts, P., Continuous flow systems. Distribution of residence times, Chemical Engineering Science, 2, 1 (1953) 1-13.

²¹¹ Cholette, A., Cloutier, L., Mixing efficiency determinations for continuous flow systems, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 37, 3 (1959) 105-112.

réacteur peut être considéré comme idéal²¹². L'abaissement de la pression génère des débits volumiques et des vitesses de gaz trop faibles pour atteindre le niveau de turbulence nécessaire au sein de la sphère.

Ce type de calcul est capable de caractériser des réacteurs industriels comme des fours de cémentation. La difficulté réside dans la connaissance des grandeurs géométriques qui le définissent : dimension du four, présence d'un agitateur, chicanes, etc. Le problème se complique puisque la géométrie de la phase solide à cémenter (enchevêtrement d'engrenages et de buses d'injections) est difficile à prendre en compte. Dans ce cas le recours à la DTS expérimentale est nécessaire mais loin d'être trivial.

2.3.2 Règles à respecter en lit fixe

Dans le cas du traitement des NO_x issus des échappements de moteurs diesel, la détermination d'une DTS en lit fixe doit s'effectuer expérimentalement. D'une part, puisque les conditions le permettent (basse température) et d'autre part parce que l'utilisation de la CFD est à proscrire. En effet, il est quasiment impossible de modéliser et de mailler un lit de particules avec une précision suffisante. Le recours à la tomographie peut être une voie à explorer afin d'obtenir la géométrie 3D complète du lit de particules. Cependant la qualité du maillage des pores, nécessaire à l'obtention de résultats numériques satisfaisants, demande assurément des temps et une puissance de calcul faramineux. C'est pourquoi, le lit granulaire est habituellement traité comme une « boîte noire » caractérisée par une tortuosité et une porosité. Cette hypothèse ne permet pas d'identifier la présence éventuelle de zones mortes ou de courts-circuits.

Néanmoins, pour s'assurer d'être en présence d'un fonctionnement idéal, des règles de dimensionnement ont été publiées depuis de nombreuses années. Par exemple, afin d'éviter la mal distribution des espèces chimiques au sein de la phase gazeuse traversant un lit fixe de particules, le rapport entre le diamètre de la colonne et celui des grains (supposés parfaitement sphériques) doit être au moins supérieur à dix : $D/d_p > 10$ ^{213,214}. Aussi, pour s'assurer de l'absence de dispersion axiale, et ainsi se placer en régime *piston*, le rapport entre la hauteur de la colonne et le diamètre des particules est souvent pris supérieur à 50 : $H/d_p > 50$ ²¹⁵. Cependant, la réduction de la taille des grains peut engendrer une chute de pression le long du lit fixe. La perte de charge occasionnée génère une réduction de la pression partielle des espèces et donc de leur concentration aux abords de la surface solide. Si tel est le cas, le modèle mathématique est tenu de prendre en compte la variation de la pression (§ 2.6.2 page 104). La relation Ergün est habituellement utilisée pour relier la variation de la pression à la vitesse moyenne du gaz (déterminée en fût vide) et à la porosité du lit fixe, ε_{lit} (Éq. 10)^{216,217}.

²¹² Bensabath, T., Monnier, H., Bardin-Monnier, N., & Glaude, P.-A. (2018). Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon formation during acetylene pyrolysis in a jet-stirred-reactor and numerical investigations of Residence Time Distribution using CFD simulations. *Chemical Engineering Journal*. doi:10.1016/j.cej.2018.10.181

²¹³ Catalytica, A practical Guide to Catalyst Testing, 1987.

²¹⁴ Heinemann, H., Advances heterogeneous catalysts for energy applications - Chapter 4 catalyst performance testing, Volume 22, Issue 2, 12 December 1994, Pages 281-293

²¹⁵ Le Page, J.F., Limido, J., Miller, E.B., & Miller, R.L. (1987). *Applied Heterogeneous Catalysis*. Editions Technip, Paris. lib.ugent.be/catalog/rug01:000956187

²¹⁶ Ergun, S., Fluid flow through packed columns, *Chem. Eng. Prog.* 48, 89, 1952.

²¹⁷ Charpentier J.C., Ecoulement à travers un lit de particules éléments de mécanique des fluides - application aux milieux poreux, *Techniques de l'Ingénieur*, J1065 V1

$$\frac{\Delta P}{H} = 151 \frac{\mu_g (1 - \varepsilon_{lit})^2}{d_p^2 \varepsilon_{lit}^3} \bar{u} + 1.8 \frac{\rho_g (1 - \varepsilon_{lit})}{d_p \varepsilon_{lit}} \bar{u}^2$$

Éq. 10

Avec :

ΔP , la perte de charge à travers le lit fixe, H , la hauteur du lit, ε_{lit} , la porosité du lit égale à 0,4 dans le cas d'un empilement ordonné d'un nombre supposé infini de sphères^{218,219,220,221} (Éq. 11 - Figure 30).

$$\varepsilon_{lit} = \frac{V_{gaz}}{V_{lit}}$$

Éq. 11

d_p , le diamètre du grain supposé parfaitement sphérique, ρ_g , la masse-volumique du gaz, μ_g , la viscosité dynamique du gaz et \bar{u} , la vitesse du gaz déterminée en fût vide.

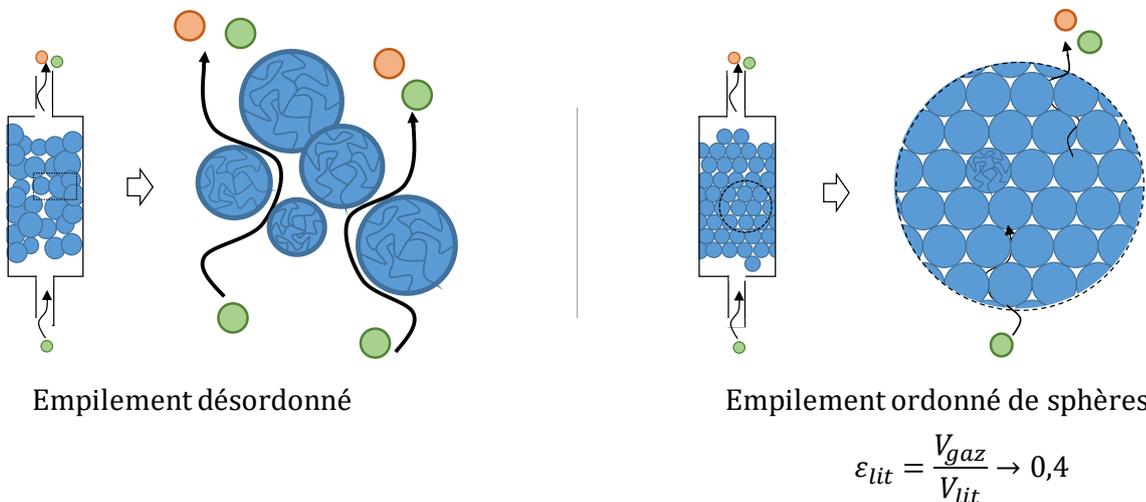


Figure 30 : Porosité d'un lit granulaire constitué de particules sphériques dans, (i) un empilement désordonné ($\varepsilon_{lit} > 0,4$ et présence de courts – circuits et de zones mortes), (ii) un arrangement idéal - $\varepsilon_{lit} = V_{gaz}/V_{lit} \rightarrow 0,4$

En résumé, un lit fixe peut fonctionner dans de bonnes conditions hydrodynamiques à partir du choix du diamètre et de la hauteur du lit, de la taille des particules et de la vitesse du gaz à l'entrée. Pourtant, parfois, ni le RPA, ni le lit fixe avec un fonctionnement *piston* ne sont envisageables. Par exemple, lorsque la taille caractéristique du solide est si petite qu'il n'est pas possible de former des agglomérats ou quand la pression est si faible que la vitesse du gaz ne permet pas de générer suffisamment de turbulence. En utilisation industrielle, l'efficacité du procédé en sera affectée. Dans le cadre d'études cinétiques en laboratoire, la précision des résultats sera bien trop marquée. Un autre type de réacteur est alors susceptible d'être utilisé. Il s'agit du lit fluidisé.

218 Porosité du lit de sphères, référence à donner

219 Oger, L., Troadec, J. P., Bideau, D., Dodds, J. A., & Powell, M. J. (1986). Properties of disordered sphere packings II. Electrical properties of mixtures of conducting and insulating spheres of different sizes. *Powder Technology*, 46(2-3), 133-140. doi:10.1016/0032-5910(86)80019-5

220 Ben-Aim, R. (1970). Etude de la texture des empilements de grains : application à la détermination de la perméabilité des mélanges binaires en régime moléculaire, intermédiaire, laminaire. Thèse de l'Université des Sciences de Nancy

221 Lominé, F. (2007). Ecoulements de particules dans un milieu poreux. Analyse de données, Statistiques et Probabilités. Thèse de l'Université de Rennes 1

2.3.3 Le lit fluidisé en dernier recours

La littérature est catégorique à ce sujet. Elle insiste sur le fait que le lit fluidisé ne convient pas aux études cinétiques de laboratoire si la complexité n'est pas avérée. La raison provient du régime d'écoulement du gaz et du mélange du solide qui ne sont pas idéaux. Autrement dit, toutes les conditions ne sont pas réunies pour supposer (i) que la réaction surfacique a lieu de façon homogène sur l'ensemble de la surface offerte, (ii) qu'il n'y a pas de gradient de concentration ou de température au sein de la phase gazeuse et (iii) que la concentration mesurée en sortie du réacteur correspond à la concentration moyenne au sein du contacteur. La modélisation doit alors prendre en compte cette non-idéalité ce qui accroît considérablement la difficulté de la tâche. Par ailleurs, la fluidisation se produit uniquement dans une plage très limitée d'écoulement de gaz qui n'est peut-être pas réalisable dans des conditions de pyrolyse basse pression (1173 K et 8 kPa) ou en présence de poudre de zéolithe hydrophobe et humide. Pour toutes ces raisons, le lit fixe *piston* ou le réacteur parfaitement agité sont toujours préférés au lit fluidisé lors de la détermination de cinétique de réaction gaz solide.

2.4 Transfert externe

À l'approche de la paroi, le transport de la matière (et de l'énergie) dans la phase gazeuse est ralenti par les forces visqueuses qui prédominent devant les forces d'inertie. Cette inversion se produit dans une zone habituellement appelée « film laminaire » où la diffusion prime devant la convection (Figure 31).

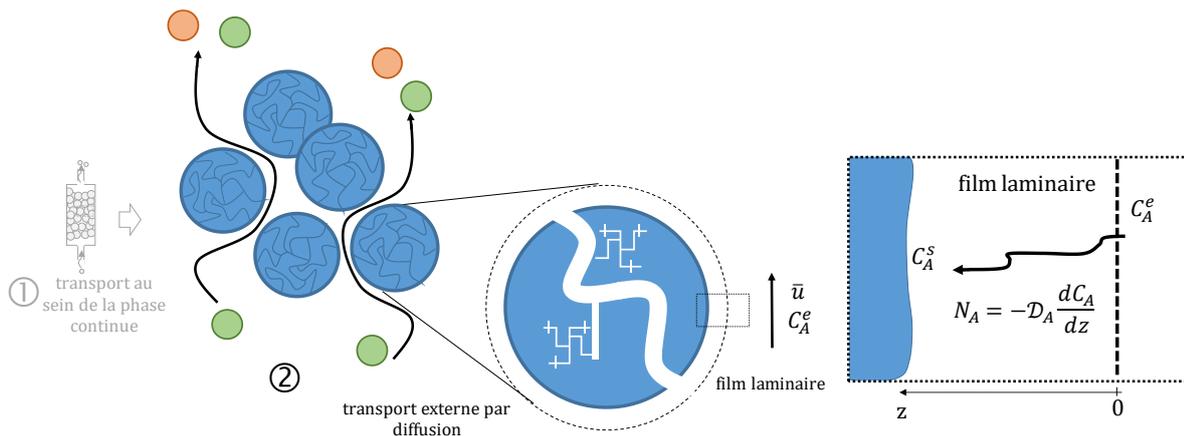


Figure 31 : Transport externe aux abords d'une surface solide – la couche laminaire se situe entre la surface du solide (bleu) et le trait pointillé qui entoure le solide ici représentée par une sphère - \bar{u} représente la vitesse moyenne de la phase gazeuse calculée en fût vide et C_A^e , la concentration en espèce chimique A au sein de la phase gazeuse.

Le régime hydrodynamique est supposé laminaire et les lois de Fick (Éq. 12) et de Fourier (Éq. 13) s'appliquent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{flux de matière} \\ \text{transporté} \\ \text{à travers la couche laminaire} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{flux de matière} \\ \text{transporté} \\ \text{par diffusion} \end{array} \right\}$$

$$N_A = -D_A \frac{dC_A}{dz}$$

Éq. 12

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{flux de chaleur} \\ \text{transporté} \\ \text{à travers la couche laminaire} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} \text{flux de chaleur} \\ \text{transporté} \\ \text{par conduction} \end{array} \right\}$$

$$Q = -\lambda \frac{dT}{dz}$$

Éq. 13

Avec N_A , le nombre de moles de l'espèce chimique, A , transportée par unité de surface, Q la chaleur, \mathcal{D}_A la diffusivité moléculaire de l'espèce A au sein de la phase gazeuse, T la température et λ la conductivité thermique du gaz.

Le flux de A en mol/s, φ_A , s'exprime à partir de sa densité et de la surface d'échange, S (m²) (Éq. 14) :

$$\varphi_A = N_A S$$

Éq. 14

2.4.1 Détermination des conductances au transfert

L'absence de connaissance de l'épaisseur de film laminaire qui dépend des conditions hydrodynamiques, ne permet pas d'intégrer l'Éq. 12 et l'Éq. 13. Il est habituel d'exprimer les densités de flux en fonction d'une constante de proportionnalité et d'une force motrice. Dans le cas du transfert de matière, il s'agit de la différence de concentration entre celle au sein de la phase gazeuse, supposée homogène, C_A^g , et celle dans la couche laminaire proche de la paroi solide, C_A^s (Figure 31, Éq. 15).

$$N_A = k(C_A^g - C_A^s)$$

Éq. 15

Dans le cas d'un transfert de chaleur, il s'agit de la différence de température entre les deux phases (Éq. 16).

$$Q = h(T_e - T_s)$$

Éq. 16

Les coefficients de transfert, k et h , sont appelés les conductances de transfert car elles sont inversement proportionnelles à la résistance au transfert de matière et de chaleur respectivement ; elles s'expriment le plus souvent en m/s et en J/°C. Leurs valeurs dépendent de la nature du gaz, de l'hydrodynamique, de la température et de la pression. Elles sont obtenues à partir d'équations et de nombres adimensionnels qui sont liés à la géométrie interne du contacteur²²². Dans le cas d'un réacteur gaz solide, elles prennent la forme suivante (Éq. 17, Éq. 18) :

$$Sh = \frac{k d_p}{\mathcal{D}_A} = 2,0 + 1,8 Re^{0,5} Sc^{0,33}$$

Éq. 17

$$Nu = \frac{h d_p}{\lambda} = 2,0 + 1,8 Re^{0,5} Pr^{0,33}$$

222 Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (1960). Transport Phenomena. Chemical Engineering Department, University of Wisconsin-Madison, John Wiley & Sons, Inc. New York.

Éq. 18

Où

$$Re = \frac{\rho \bar{u} d_p}{\mu}$$

Éq. 19

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \mathcal{D}_A}$$

Éq. 20

$$Pr = \frac{\mu c_p}{\lambda}$$

Éq. 21

sont respectivement les nombres de Reynolds, de Schmidt et de Prandtl, \bar{u} , la vitesse moyenne de la phase gazeuse en fût vide²²³, d_p le diamètre équivalent de la particule ou de la pièce métallique à traiter (cas de la cémentation), ρ , la masse volumique du gaz, μ sa viscosité, \mathcal{D}_A la diffusivité moléculaire, λ la conductivité thermique du gaz et c_p la capacité thermique du mélange gazeux.

Les nombres de Sherwood, Sh , et Nusselt, Nu , sont calculés à partir des nombres de Reynolds, Schmidt et Prandtl (Éq. 17, Éq. 18) ; les conductances de transfert k et h en sont déduites. Pour que le transfert externe ne soit pas limitant (page 69), il convient de se placer dans des conditions hydrodynamiques telles que les conductances k et h soient les plus élevées possible. A l'observation des nombres adimensionnels listés ci-dessus, seuls la vitesse du gaz et le diamètre de la particule ou de la pièce métallique apparaissent comme les paramètres qui permettent à l'expérimentateur d'accroître les transferts. Le choix de ces paramètres n'est pas toujours possible notamment en milieu industriel lorsque la taille des pièces à cémenter est fixée. Cependant, s'il s'agit de développer un capteur passif ou de déterminer une loi de vitesse surfacique en laboratoire, leur influence devra être prise en compte.

Enfin notons qu'il existe bien d'autres relations dans la littérature parfois plus adaptées aux situations que préconise le lit fixe à l'instar de la corrélation proposée par Petrovic et Thodos^{224,225} qui s'applique pour un domaine de Reynolds compris entre 3 et 2000 :

$$Sh = \frac{k d_p}{\mathcal{D}_A} = \frac{0,357}{\varepsilon_{lit}} Re^{0,64} Sc^{0,30}$$

Éq. 22

²²³ « en fût vide » : en présence d'un garnissage ou d'un lit de billes de catalyseur, les vitesses locales de la phase gazeuse ne sont pas les mêmes en tout point du réacteur (du fût) car des zones mortes et/ou de turbulence peuvent apparaître. Il est ainsi difficile d'obtenir une distribution de la vitesse du gaz pour en calculer une moyenne. Pour pallier ce problème, une vitesse moyenne est calculée en considérant que l'écoulement dans le réacteur est établi avec des champs de vitesses radiales et axiales identiques et indépendants du temps. La vitesse moyenne se calcule alors à partir du débit volumique et de la section de passage du gaz : $\bar{u} = Q_v / \Omega$.

²²⁴ Petrovic, L. J., & Thodos, G. (1968). Mass Transfer in Flow of Gases through Packed Beds. Low Reynolds Number Region. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 7(2), 274–280. doi:10.1021/i160026a016

²²⁵ Chauveau R., Modélisation multiparamètre du phénomène d'adsorption : détermination du temps de percée des cartouches de masques à gaz, Thèse de doctorat Génie des procédés et des produits, Université de Lorraine (2014) <http://www.theses.fr/2014LORR0233>

2.4.2 Evaluation du flux maximal – application à la cémentation

La résolution de l'Éq. 15 est compliquée de par la difficulté d'atteindre la concentration en espèce A à l'approche de la paroi, C_A^s (Figure 28). Elle est donc parfois prise égale à zéro dans l'Éq. 15 afin d'évaluer le flux de matière maximal transporté (Éq. 23). Cette façon de procéder s'applique uniquement lorsque l'étape limitante est le transfert externe : l'espèce A est supposée s'adsorber et se transformer instantanément de sorte que C_A^s peut être prise égale à zéro.

$$N_A^{max} = kC_A^e$$

Éq. 23

Ce formalisme est très utile pour l'ingénieur en génie des procédés^{226,227}. En effet, ce calcul, de « coin de table », permet d'évaluer si un procédé, dans les conditions opératoires choisies, est viable pour l'utilisation qui lui est destinée. Dit autrement, si le flux gazeux nécessaire pour traiter la surface de pièces métalliques en cémentation gazeuse est supérieur au flux maximal calculé, N_A^{max} , le procédé tel qu'il a été dimensionné (vitesse du gaz, tailles caractéristiques du solide, température, etc) ne donnera pas satisfaction. Pour fixer les idées, le flux maximal d'acétylène nécessaire pour une cémentation gazeuse basse pression peut être calculé à partir des conditions opératoires du procédé extraites du brevet déposé par les sociétés INNOVATIQUE S.A.²²⁸ et ECM Tech.^{229,230} (Tableau 1). Ensuite, le flux d'acétylène « juste » peut être évalué à partir de la quantité de carbone nécessaire aux pièces métalliques. Ensuite, à partir de l'hypothèse où le transfert externe est limitant, le calcul de la conductance k puis du flux maximal autorisé est comparé au flux nécessaire.

T	P	\bar{u}_{buse}	$\bar{d}_{pièce}$	$M_{C_2H_2}$	$\mathcal{D}_{C_2H_2}$	$\mu_{C_2H_2}$	$\rho_{C_2H_2}$
K	Pa	m/s	cm	g/mol	cm ² /s	Pa.s	kg/m ³
1 233	1 000	4,71	10	28	230	1 10 ⁻⁶	2,54 10 ⁻⁶

Tableau 1 : Données du procédé de cémentation gazeuse basse pression (brevet INNOVATIQUE S.A. 1991) et physico-chimiques de l'acétylène

$$Sh = \frac{k\bar{d}_{pièce}}{\mathcal{D}_{C_2H_2}} = 2,0 + 1,8 \left(\frac{\rho_{C_2H_2} \bar{u} \bar{d}_p}{\mu_{C_2H_2}} \right)^{0,5} \left(\frac{\mu_{C_2H_2}}{\rho_{C_2H_2} \mathcal{D}_{C_2H_2}} \right)^{0,33}$$

Éq. 24

$$Sh = 2,0 + 1,8 \left(\frac{2,54 \cdot 10^{-6} \times 4,71 \times 0,1}{1 \cdot 10^{-6}} \right)^{0,5} \left(\frac{1 \cdot 10^{-6}}{2,54 \cdot 10^{-6} \times 2,30 \cdot 10^{-2}} \right)^{0,33}$$

Éq. 25

²²⁶ A.P. Colburn, T.B. Drew, The condensation of the mixed vapours, Transaction of American Institute of Chemical Engineers 33 (1937) 197-215.

²²⁷ Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (1960). Transport. Phenomena. Chemical Engineering Department, University of Wisconsin-Madison, John Wiley & Sons, Inc. New York. (Page 639)

²²⁸ Dervieux, G., Bares, J., Jacquot, P., Dubois, S., German, J., (INNOVATIQUE S.A.), 1991, Procédé et dispositif de cémentation d'un acier dans une atmosphère à basse pression, Brevet EP0532386A1.

²²⁹ Naudot, J., (Etudes et Constructions Mécaniques), 1991, Procédé et four de cémentation à basse pression. Brevet FR2678287A1

²³⁰ Goldsteinas, A., Pelissier, L., 2002. Procédé de cémentation basse pression. Brevet WO 02/068707 A1.

$$Sh = 2,0 + 1,8(125)^{0,5}(0,164)^{0,33}$$

Éq. 26

$$Sh = 23$$

Éq. 27

Il vient k :

$$k = \frac{D_{C_2H_2}}{d_{pièce}} Sh$$

Éq. 28

Avec $D_{C_2H_2}$, la diffusivité qui dépend de la température et de la pression (Figure 32a) calculée à partir de la théorie cinétique des gaz et de la relation de Chapman-Enskog²³¹ (ANNEXE 6).

$$k = \frac{2,30 \cdot 10^{-2}}{0,1} \times 23$$

Éq. 29

$$k = 5,22 \text{ m/s}$$

Éq. 30

Le procédé utilise de l'acétylène pur lors des phases d'enrichissement (ANNEXE 1). La concentration volumique en réactif s'obtient à partir de la loi des gaz parfaits, de T et de P .

$$C_{C_2H_2}^e = \frac{P}{RT}$$

Éq. 31

$$C_{C_2H_2}^e = \frac{1000}{8,31 \times 1233}$$

Éq. 32

$$C_{C_2H_2}^e = 9,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol/m}^3$$

Éq. 33

Le flux maximal de transformation est :

$$N_{C_2H_2}^{max} = N_{C_2H_2}^{max} S = 5,22 \times 9,75 \cdot 10^{-2}$$

Éq. 34

²³¹ Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (1960). Transport Phenomena. Chemical Engineering Department, University of Wisconsin-Madison, John Wiley & Sons, Inc. New York. (page 510)

$$N_{C_2H_2}^{max} = 0,43 \text{ mol de } C_2H_2/m^2s$$

Éq. 35

Du côté des industriels, le besoin en carbone repose sur une loi empirique qui permet de déterminer une constante de transfert du carbone au sein des pièces métalliques en fonction de la température²³² (Figure 32b).

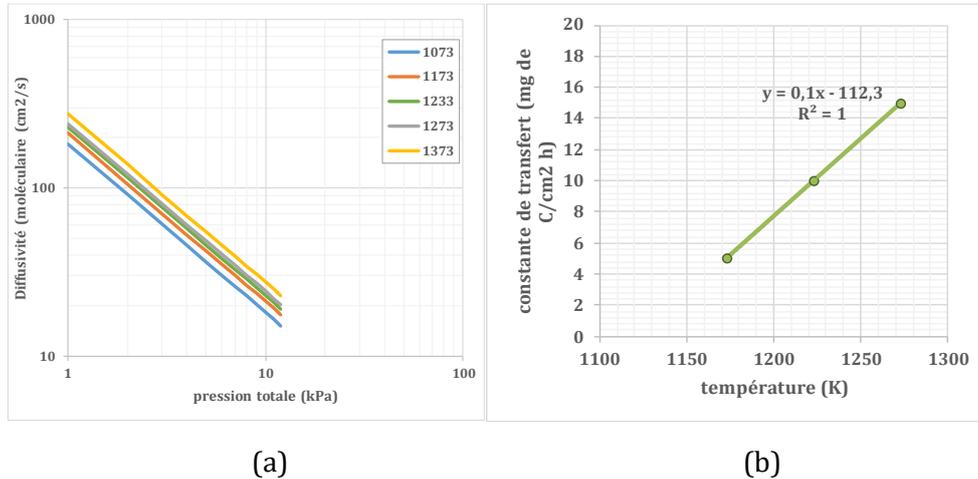
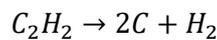


Figure 32 : (a) Diffusivité moléculaire de l'acétylène en fonction de la température et de la pression – (b) Constante de transfert du carbone, K_C , au sein d'une pièce en fer en fonction de la température

A 1233 K, la constante K_C est de 11 mg de carbone/cm²h. En supposant d'une part que seul l'acétylène apporte le carbone à la pièce en fer et d'autre part que la transformation de l'acétylène en carbone est totale (Éq. 36),



Éq. 36

le besoin en acétylène de l'industriel s'évalue à :

$$N_{C_2H_2}^{ind} = \frac{1}{2} \frac{K_C}{M_C}$$

Soit :

$$N_{C_2H_2}^{ind} = \frac{1}{2} \times \frac{11 \cdot 10^{-3}}{12} \times \frac{10\,000}{3600}$$

$$N_{C_2H_2}^{ind} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol de } C_2H_2/m^2s$$

Le flux maximal (Éq. 35, $N_{C_2H_2}^{max} = 0,43 \text{ mol de } C_2H_2/m^2s$) est bien supérieur au flux nécessaire ($1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol de } C_2H_2/m^2s$). Plus de 300 fois. Si la limitation provient du transfert externe alors le procédé est surdimensionné et consomme trop d'acétylène. Les pièces sont cémentées mais au détriment d'une consommation d'hydrocarbure abusive. Ces calculs sont bien entendus entachés d'incertitudes et d'hypothèses discutables à commencer par (i) la taille et la surface des pièces en acier, (ii) le fait que seul l'acétylène réagisse sur le fer alors que des espèces produites en phase gazeuse, par pyrolyse, plus petites ont aussi cette possibilité, (iii) l'absence d'équilibre chimique ou d'adsorption, etc.

²³² Leroux, C., Cémentation par le carbone et carbonituration – Procédés, Tech. Ing., 2011, M1225, page 17

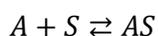
D'ailleurs si les besoins en acétylène sont bien inférieurs au flux maximal c'est parce que la limitation au transfert ne provient pas de la résistance externe mais de la diffusion du carbone dans l'acier après la réaction chimique de surface (ANNEXE 1). Par conséquent, de l'acétylène est injecté dans le four mais ne participe pas à la réaction de surface car cette dernière est très vite saturée en carbone. C'est l'objectif de l'industriel car il souhaite, en saturant la surface de ses pièces, garantir la reproductibilité de la cémentation. Pour autant, afin d'éviter la formation de HAP et de suie, l'industriel opte pour une alimentation discontinue d'acétylène en alternant les cycles d'acétylène par des cycles d'azote, à la même pression et température (« Faire » page 132).

2.4.3 L'enjeu de la limitation – cas du capteur passif NO_x

Dans l'optique du développement d'un capteur passif de polluants gazeux, la limitation par le transfert externe est une hypothèse très probable. Les faibles vitesses de gaz aux abords du capteur ne permettent pas de générer une turbulence suffisamment importante pour négliger d'emblée la résistance du film laminaire. Comme indiqué page 69, les variations de la vitesse de l'air au sein de l'environnement de l'opérateur influencent la valeur du nombre de Reynolds. Par conséquent, la conductance de transfert, k (Éq. 17) va être modifiée. Le flux transféré au média adsorbant dépend des conditions ambiantes si les autres phénomènes (transfert interne, migration, adsorption) sont plus rapides que le transfert externe. Habituellement, pour ce type d'objet, le défi majeur tient dans la détermination d'un matériau sélectif qui dépend des espèces chimiques ciblées. Les charbons, les zéolithes, dopés ou pas, les MOF, etc sont des milieux qui adsorbent et réagissent parfois avec une grande variété de gaz organiques (COV, HAP gazeux,) et inorganiques (NO, NO_2 , CO, SO_2 , H_2S). Les problématiques de co-adsorption et d'empoisonnement du milieu poreux, en particulier en présence d'humidité, sont les principaux verrous à lever²³³. Pourtant, l'étude de la structuration du support par intensification des transferts dans le cas des réactions hétérogènes²³⁴ est primordiale pour apporter des solutions en terme de viabilité du capteur grâce à son éventuelle miniaturisation. Pour cela, une description plus fine des phénomènes de transport des environs proches de la paroi absorbante est fondamentale pour proposer une géométrie d'un capteur viable.

Les hypothèses sont les suivantes :

- (i) l'étape limitante est le transfert externe et le régime est dit diffusionnel car c'est la diffusion qui contrôle le transfert,
- (ii) le transfert interne au sein des pores et la cinétique d'adsorption sont supposés instantanés par rapport à la vitesse de transport du réactif à travers le film laminaire : l'équilibre est toujours atteint. Ainsi, en proche paroi, l'espèce A est en équilibre thermodynamique entre la phase gazeuse et la phase solide (Éq. 37).



Éq. 37

La concentration C_A^S correspond à la concentration dans la phase gazeuse à la paroi en équilibre avec celle en phase adsorbée, AS , C_{AS} .

²³³ Delachaux, F., Vallières, C., Monnier, H., & Lecler, M.-T. (2018). Experimental study of NO and NO2 adsorption on a fresh or dried NaY zeolite: influence of the gas composition by breakthrough curves measurements. *Adsorption*, 25(1), 95-103. doi:10.1007/s10450-018-9989-3

²³⁴ Commenge, J.-M., Falk, L., Corriou, J.-P., & Matlosz, M. (2004). Intensification des procédés par microstructuration. *Comptes Rendus Physique*, 5(5), 597-608. doi:10.1016/j.crhy.2004.02.011

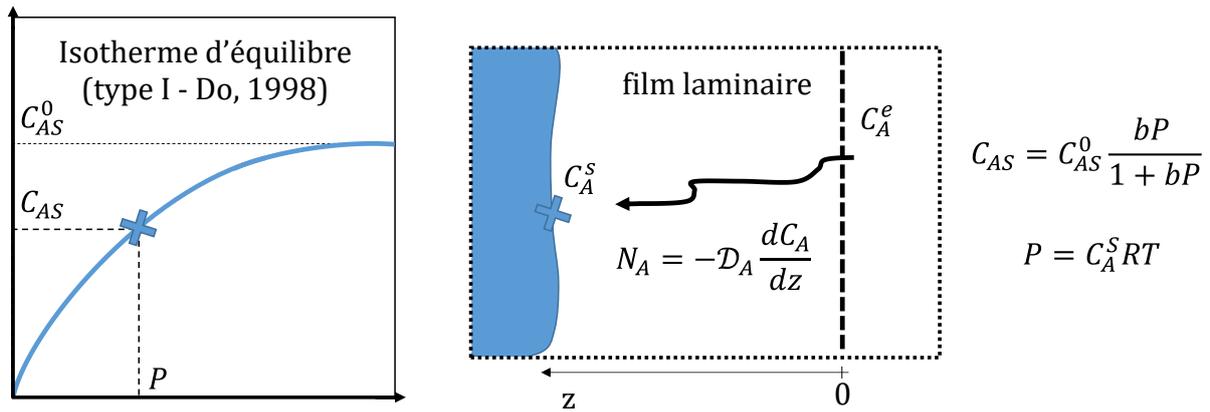


Figure 33 : Hypothèse de l'équilibre thermodynamique à la paroi – Exemple d'une isotherme type I modélisée par le modèle de Langmuir (§. 2.6 page 89)

Cette dernière doit être connue pour déterminer la densité de flux transféré, N_A et apprécier l'évolution de la concentration au sein du film laminaire.

La concentration en phase gazeuse à la paroi est reliée à la concentration de l'espèce adsorbée par une relation d'équilibre. Le modèle de Langmuir est régulièrement employé car (i) il s'appuie sur des considérations physiques, (ii) il est simple d'utilisation et (iii) il caractérise convenablement l'adsorption d'un nombre certain de couples gaz-solide (Éq. 38). Cette partie est détaillée plus en aval dans le manuscrit (§ 2.6, page 89).

$$C_{AS} = C_{AS}^0 \frac{bP}{1 + bP}$$

Éq. 38

Avec, C_{AS}^0 (mol/kg de solide) la quantité maximale adsorbable à la température T (K), P la pression de l'espèce gazeuse étudiée (Pa), C_{AS} la quantité adsorbée à l'équilibre thermodynamique (mol/kg de solide) et b la constante d'équilibre qui dépend de la température (le formalisme de Do, 1998 a été préféré aux autres ouvrages). La pression partielle en A à l'équilibre, P s'exprime en fonction de C_A^S à partir de la loi des gaz parfaits (Éq. 39) :

$$P = C_A^S RT$$

Éq. 39

Avec le bilan matière en régime permanent sur une tranche infinitésimale dz du film laminaire :

$$\mathcal{D}_A \frac{dC_A}{dz} = k(C_A^e - C_A)$$

Éq. 40

Avec à la paroi, en $z = 0$, la condition limite suivante : $C_A = C_A^S$

Éq. 41

La résolution de l'équation Éq. 39 détermine le profil de concentration de l'espèce A au sein du film laminaire. Les premiers résultats « de coin de table » se situent en ANNEXE 8 (Figure 91). Ils permettent de montrer l'influence de la conductance k sur le transfert externe et de voir qu'elle n'a pas besoin d'être

très élevée (10 m/s) pour négliger la résistance au transfert externe. Cet ordre de grandeur est obtenu dans des lieux clos où les vitesses d'air sont relativement faibles (dès 0,2 m/s en intérieur).

Pour autant, des investigations devront être poussées lors du développement d'un tel outil. Plus loin dans ce travail, il sera question des moyens pouvant être mis en œuvre pour faire en sorte que de trop faibles vitesses d'air ne soient pas un inconvénient (§ 4.4, page 170). Le nombre de Sherwood (Éq. 17) dépendant à la fois de k et de la géométrie du solide (d_p) sera d'une grande utilité.

Le profil thermique peut aussi être déterminé avec la même méthodologie. Toutefois il est raisonnable de supposer que la température reste constante aux abords du capteur malgré l'exothermicité du phénomène d'adsorption (§ 2.6, page 89).

Pour conclure, sauf pour des cas isolés, le transfert externe est rarement limitant lors d'applications en milieux hétérogènes puisque l'expérimentateur choisit les bonnes conditions opératoires pour que ce transfert soit rapide. Cette partie trouve ainsi tout son intérêt dans le développement d'un capteur passif où l'ingénieur en procédé n'est pas habitué à subir les paramètres environnementaux des lieux de travail comme la température et la vitesse de l'air. Il devra faire preuve d'ingéniosité.

2.5 Transfert interne

Il s'agit de l'étape de transport de la matière gazeuse à travers les pores du solide. Cette étape est lente car il paraît peu probable que des forces d'inertie y soient présentes. La diffusion gazeuse est omniprésente. Elle est le transport privilégié. Le phénomène s'explique à partir de la première loi de Fick (Éq. 12) rappelée ci-dessous en coordonnées cartésiennes 1D.

$$N_A = -\mathcal{D}_A \frac{dC_A}{dz}$$

Avec N_A la densité de flux de l'espèce A au sein d'une phase gazeuse, exprimé en mol/m² s.

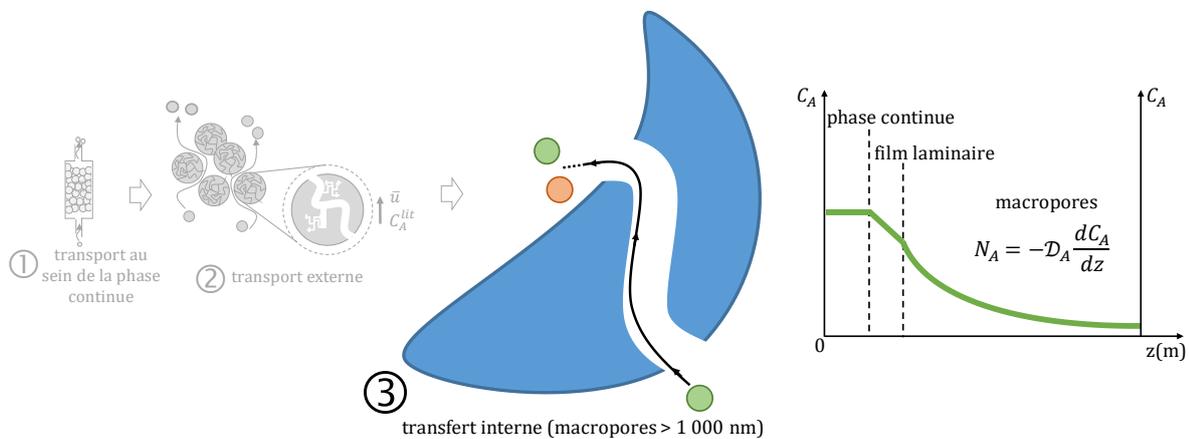


Figure 34 : Transfert interne au sein des macropores – Transfert par diffusion moléculaire explicité par la première loi de Fick

2.5.1 Le modèle pseudo homogène

Pour déterminer l'évolution de la concentration des espèces gazeuses dans les pores, il est nécessaire d'utiliser le même référentiel : le volume de la phase solide, le volume de la phase gazeuse ou le volume de l'ensemble, celui du contacteur. Deux particules de même volume apparent $V_{app.}$, peuvent contenir au sein de leur nombreux pores une quantité de matière gazeuse, n_A , différente, de par leur porosité ϵ_p (Éq. 42).

$$\varepsilon_p = \frac{V_{gaz}}{V_{app}}$$

Éq. 42

En génie chimique, l'hétérogénéité du système peut ne pas être prise en compte dans l'explication des phénomènes de transports : le modèle utilisé est dit pseudo homogène^{235, 236}. Il s'appuie sur les hypothèses et les relations suivantes :

- Lors des réactions de surface, les espèces solides sont supposées gazeuses et elles occupent l'ensemble du volume du réacteur. De ce fait, il n'est pas nécessaire de décrire précisément la surface solide. La connaissance de la porosité et de la tortuosité est suffisante.
- Les concentrations en phase continue, C_A^e (Éq. 43) et au sein des pores, C_A^{pores} (Éq. 44) sont déterminées à partir du volume du récipient vide (« fût » vide), V . Les concentrations peuvent ainsi être reliées entre elles (§ 2.4).

$$C_A^e = \frac{n_A^e}{V}$$

Éq. 43

Et,

$$C_A^{pores} = \frac{n_A^{pores}}{V}$$

Éq. 44

- L'application de la première loi de Fick dans un milieu poreux utilise une diffusivité effective. Elle prend en compte la tortuosité mais surtout la porosité de la phase solide (Éq. 45)²³⁷.

$$D_A = \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \mathcal{D}_A$$

Éq. 45

Il vient la loi de Fick arrangée :

$$N_A = -\frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \mathcal{D}_A \frac{dC_A}{dz}$$

Éq. 46

Ainsi, la concentration de l'espèce A est exprimée par la même définition quelle que soit la phase où elle se trouve. En contrepartie, la diffusivité gazeuse prend à sa charge l'hétérogénéité du système chimique. Ce formalisme demande de connaître la porosité et la tortuosité du solide. Lorsqu'il s'agit de traitement thermique de surface d'une pièce métallique usinée comme la cémentation gazeuse, la porosité et la tortuosité ne sont pas élevées au regard des zéolithes ou des MOF²³⁸ qui sont principalement utilisés pour ces deux caractéristiques. Ainsi dans le cas de la modélisation du transfert interne lors de la cémentation gazeuse basse pression, la diffusivité effective peut être assimilée, en première

²³⁵ Levenspiel, O. (1972). Chemical Reaction Engineering. 2nde édition, John Wiley & Sons, ISBN 0-471-53019-0

²³⁶ Villiermaux, J. (1982). Génie de la réaction chimique. Technique et Documentation (Lavoisier). ISBN 2-85206-132-5

²³⁷ Villiermaux, J. (1982). Génie de la réaction chimique. Technique et Documentation (Lavoisier). ISBN 2-85206-132-5. (Page 281).

²³⁸ MOF : Metal Organic Frameworks

approximation, à la diffusivité moléculaire. Par contre, l'utilisation de produits poreux voire microporeux en adsorption gaz solide nécessite de connaître ε_p et τ_p .

2.5.2 La migration et les limites des modèles diffusifs

Dans la littérature, la migration est le nom donné au transport diffusif des molécules au sein de pores lorsque la diffusion moléculaire n'est plus en mesure d'expliquer le phénomène. Cela se produit lorsque la fréquence de collision des molécules avec la paroi solide est si importante qu'elle ne peut plus être négligée : la taille des molécules est de l'ordre de grandeur du diamètre des pores. Ainsi, la condition nécessaire pour prendre en compte ce phénomène est la suivante²³⁹ (Éq. 47) :

$$1 < \frac{d_{pore}}{\bar{d}_{molécule}} < 100$$

Éq. 47

Le transport est toujours diffusif mais le régime de diffusion est dit de Knudsen. La diffusion de Knudsen s'obtient à partir de l'Éq. 48 :

$$D_K = 49d_p \sqrt{\frac{T}{M_A}}$$

Éq. 48

Avec l'ordre de grandeur (Éq. 49) :

$$1 < D_K (cm^2/s) < 10^{-3}$$

Éq. 49

Les molécules de NO et NO₂ ont un diamètre moyen proche de 1 Å. Il est admis qu'il s'agit de petites molécules. La diffusion de Knudsen nécessite d'être prise en compte pour des pores dont le diamètre est inférieur à 0,01 µm (100 Å). La Figure 35 montre que cela peut avoir lieu dans les mésopores et les micropores. Au sein des macropores, la diffusion moléculaire suffit à expliquer le phénomène de transport (§ 2.5, page 85).

²³⁹ J. Kärger, D. M. Ruthven, D. N. Theodorou, Diffusion in Nanoporous Materials, Wiley-VCH, Weinheim, 2011. 2 Volume set, 872 pp. doi.org/10.1002/anie.201208161, 2012

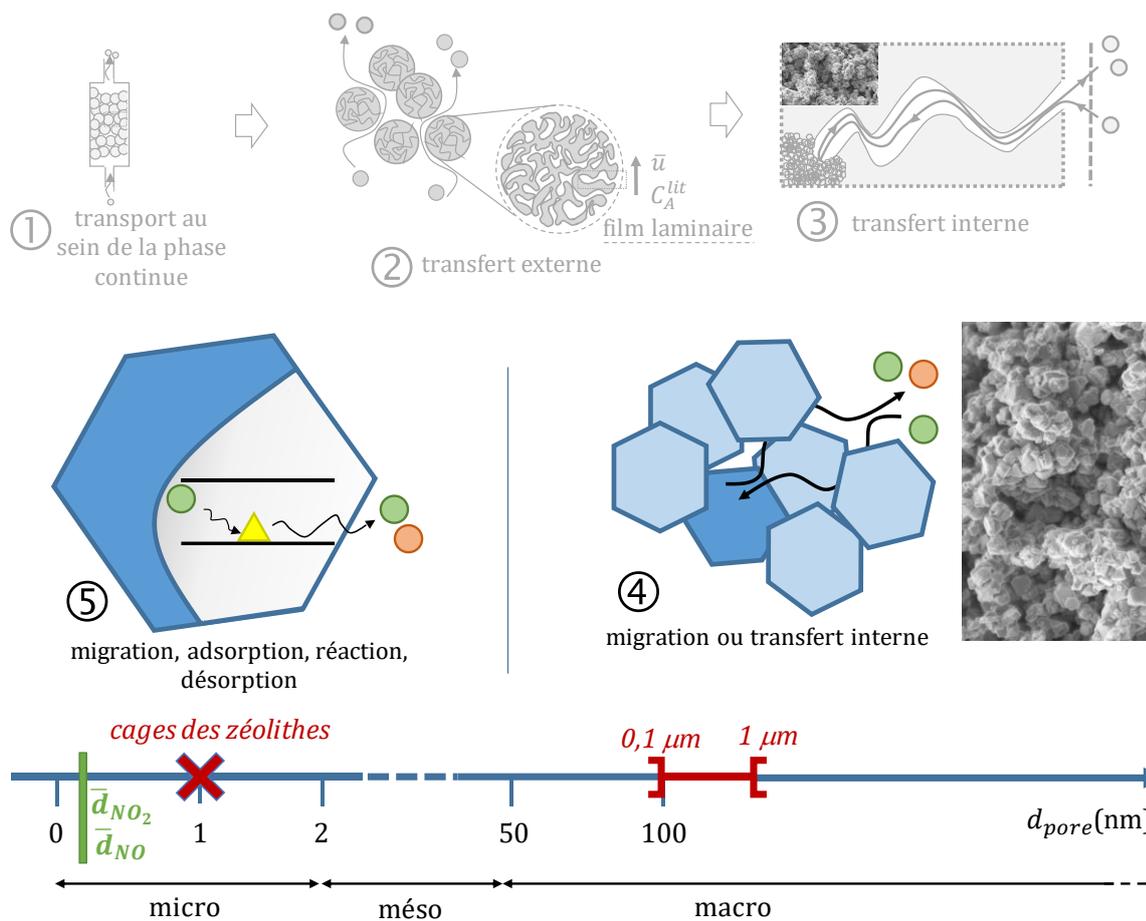


Figure 35 : Migration au sein des méso et des micropores - Ordre de grandeur de la tailles des pores intra cristaux (0,1 μm - 1 μm) et des cages des zéolithes (<math><13 \text{ \AA}</math>)

Pour autant, lorsque la taille des pores est de l'ordre de grandeur de la taille de la molécule (Éq. 47 - $d_{pore}/\bar{d}_{molécule} \sim 1$, Figure 35 —) cette dernière est habituellement supposée être adsorbée. Il lui est alors difficile de se déplacer. Cependant, l'espèce adsorbée (AS) a la possibilité de migrer au sein du cristal et de se déplacer de cages en cages. Afin de prendre en compte ce transport, une diffusivité intra cristalline ou diffusivité corrigée a été définie²⁴⁰, D_{AS}^0 (Éq. 50) :

$$D_{AS}^0 = D_{AS} \frac{\partial \ln C_{AS}}{\partial \ln P}$$

Éq. 50

Son ordre de grandeur est approximativement compris entre 10^{-9} et $10^{-10} cm^2/s$. Elle est difficile à déterminer car elle dépend de la nature du média cristallin et du gaz ainsi que de la température du milieu, au sein du micropore. Avec $\partial \ln C_{AS} / \partial \ln P$ le facteur correctif thermodynamique obtenu à partir de la relation d'équilibre²⁴¹. Lorsque le modèle de Langmuir est applicable alors :

$$\frac{\partial \ln C_{AS}}{\partial \ln P} = 1 - \theta$$

²⁴⁰ Do, D. D. (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Vol.2, Imperial College Press, London. ISBN: 1860943829 9781860943829, pages 608 et 767

²⁴¹ Do, D. D. (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Vol.2, Imperial College Press, London. ISBN: 1860943829 9781860943829, pages 608 et 767

Avec θ le taux de recouvrement : $\theta = C_{AS}/C_{AS}^0$ (ANNEXE 8).

Si l'isotherme est linéaire (loi de Henry), le facteur correctif est égal à 1 :

$$D_{AS}^0 = D_{AS}$$

La connaissance de la diffusivité de Knudsen ou intra cristalline est importante pour modéliser une séparation qui serait contrôlée par la cinétique. En effet :

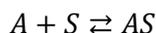
1. Si la taille de la molécule à piéger est de l'ordre de grandeur du diamètre des micropores alors son transport au sein des macropores est rapide comparé à son déplacement au sein du cristal microporeux : $D_A \gg D_{AS}^0$. Le transfert est contrôlé par la diffusion de l'espèce adsorbée. Autrement dit, l'étape limitante est la migration.
2. En revanche, si la taille de la molécule est bien inférieure au diamètre des micropores alors son transport y est rapide. Il l'est aussi au sein des macropores. Toutefois, si ces derniers sont issus de grosses particules, comme par exemple des agglomérats de cristaux, alors la distance à parcourir avant d'atteindre les micropores est importante. Le transfert est alors contrôlé par la capacité à la molécule à traverser les macropores. Autrement dit, l'étape limitante n'est pas la migration.

Concrètement, lors de l'utilisation de zéolithes ou de MOF, les micropores (« cages ») ont des diamètres caractéristiques de l'ordre de grandeur de 10 Å (§2.8, page 123). Le diamètre moyen des molécules de NO et NO₂ est dix fois inférieur. Cela signifie que les molécules vont se déplacer relativement rapidement sous les formes gazeuses *A* (diffusion de Knudsen) ou adsorbée *AS* (diffusion intra cristalline) au sein des micropores. La limitation se situe donc au sein des macropores, tous phénomènes par ailleurs plus rapides.

Lors de la mise en forme du média adsorbant pour une utilisation industrielle, il sera primordial de tenir compte de cette limitation et de structurer le produit final afin de générer le moins possible de macropores. Pour autant, cette structuration ne sera peut-être pas suffisante car il faut aussi prendre en compte la taille et le comportement des autres molécules gazeuses comme l'eau ou le CO₂ qu'il faut séparer des NO_x. Si les propriétés physico-chimiques des espèces gazeuses à séparer sont voisines, il sera difficile par cet unique moyen de les séparer.

2.6 Adsorption gaz-solide

Du point de vue de l'ingénieur en génie des procédés, l'adsorption s'apparente généralement à une opération de séparation au même titre que l'absorption gaz-liquide ou la distillation. Toutefois, l'adsorption peut être perçue comme une transformation de la matière caractérisée par la formation d'une liaison physique ou chimique entre deux éléments²⁴². Une question de point de vue. L'espèce gazeuse *A* transportée au sein des pores va se lier à la paroi de l'espèce solide *S*. La présence de forces d'interactions entre les deux phases génère une nouvelle espèce dite adsorbée *AS* (Éq. 51).



Éq. 51

L'adsorption est alors considérée comme une réaction chimique ou physique, équilibrée, selon l'importance de l'énergie de liaison entre *A* et *S*. Cette approche plus réactive est, ici, préférée à l'opération de séparation pour plusieurs raisons :

²⁴² Guisnet, M., Laforge, S., & Couton, D. (2007). Réactions et réacteurs chimiques. Ellipses, Technosup.

- L'intensité de l'adsorption est expliquée à partir des énergies des liaisons intermoléculaires dans le § 2.8 page 123 sur la modélisation moléculaire.
- En considérant l'adsorption comme une réaction chimique, le terme mathématique qui la représente dans les équations de bilan de matière s'intègre au terme de « production » et améliore la compréhension en utilisant le même formalisme.
- Il s'agit d'un phénomène équilibré qu'il est important de caractériser pour la régénération du solide.

Sur ce dernier point, l'équilibre est représenté par un enchaînement continu des opérations d'adsorption et de désorption (ANNEXE 9). La désorption étant le phénomène inverse de l'adsorption : les molécules retenues à la surface du solide se délient et sont transportées au sein de la phase gazeuse (Figure 36). Lorsque les vitesses de ces deux phénomènes sont identiques, le processus est alors à l'équilibre thermodynamique. La concentration AS est constante pour une pression et une température en phase gazeuse dans les pores, établies.

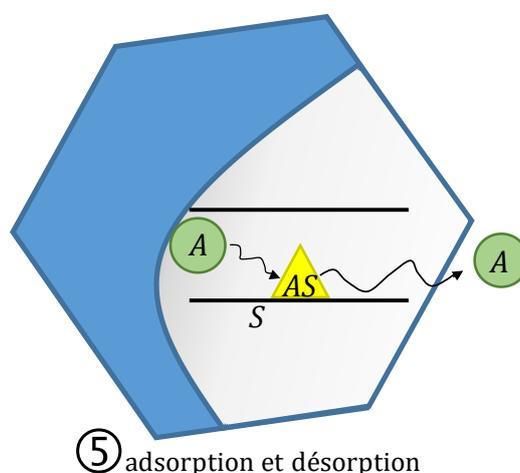


Figure 36 : Représentation schématique de l'adsorption et de la désorption au sein d'un pore²⁴³

Dans l'optique de piéger des polluants comme les NO_x à partir d'un solide par adsorption, l'objectif est d'éviter de se placer à l'équilibre afin de favoriser le transfert. Autrement dit, il s'agit de privilégier la réaction dans le sens de la formation de AS . Par ailleurs, pour des raisons de coût et de protection de l'environnement, il est souhaitable de régénérer le matériau utilisé après usage et donc de mener facilement et économiquement l'opération de désorption. Pour ces deux raisons, l'étude thermodynamique des équilibres est nécessaire. Aussi, puisque la finalité est d'utiliser l'adsorbant en milieu réel, la cinétique de l'adsorption est étudiée.

En ce qui concerne, la cémentation, l'adsorption des espèces carbonées sur la surface de l'acier est un passage obligé avant leur transformation et la diffusion des atomes de carbone au sein de la pièce. Pourtant son étude n'est peut-être pas primordiale. En effet, dans cet exemple, la nature du solide ne peut pas être modifiée puisqu'elle est fixée par l'industriel et le panel de gaz à cémenter est limité. Mais surtout, le transfert des atomes de carbone au sein de la structure semble l'étape limitante (ANNEXE 1) : l'étude de la transformation des espèces est bien entendu à effectuer particulièrement pour déterminer

²⁴³ Remarque : sur la Figure 36, l'adsorption est supposée se produire au sein d'un micropore. Toutefois si le solide ne contient ni micropores, ni mesopores (cas de la cémentation gazeuse basse pression), l'adsorption se produit à la surface des macropores.

leur nature et le risque chimique qu'elles peuvent générer mais moins pour modéliser la cémentation dans son ensemble, *a priori*.

Au final, ce travail permet de parfaire la modélisation d'un procédé où l'adsorption est présente en lui apportant la relation d'équilibre et les données nécessaires comme l'enthalpie d'adsorption, la constante d'équilibre, la quantité adsorbée par unité de matière solide, le temps de claquage. Enfin, son étude est d'une grande aide à la décision pour déterminer les matériaux d'intérêt pour séparer des gaz.

2.6.1 L'équilibre thermodynamique

La thermodynamique nous explique que le phénomène est spontané dans le sens de l'adsorption. Le système ($A+S$) tend vers un état plus stable (AS). La variation d'enthalpie libre du système (ou énergie de Gibbs) est négative (Éq. 52).

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} < 0$$

Éq. 52

L'expérience confirme aussi que le phénomène d'adsorption s'accompagne d'un dégagement de chaleur ce qui le rend exothermique. La variation d'enthalpie, ΔH_{ads}° , qui caractérise les interactions entre l'espèce gazeuse et la phase solide est négative. Deux types d'adsorption sont définies : la physisorption et la chimisorption.

En physisorption, les forces intermoléculaires entre A et S mises en jeu sont relativement faibles. Il s'agit des forces de London (forces de Van der Waals). La variation enthalpique est faible. Il est généralement admis de la considérer inférieure (en valeur absolue) à -50 kJ/mol. La physisorption peut être « spécifique » ou « non spécifique »²⁴⁴. Elle est non spécifique lorsque l'espèce gazeuse s'adsorbe indépendamment de la nature des sites. La totalité de la surface offerte peut être occupée. Ce phénomène a lieu en présence de molécules non polaires comme le diazote. Cette espèce trouve une application dans la détermination de la surface spécifique et de la porosité d'un solide en effectuant une isotherme d'adsorption à l'azote à 77K et en appliquant la méthode BET^{245,246}. Le principe repose sur le postulat suivant : la quantité d'azote adsorbée est directement proportionnelle à la surface spécifique et donc à la porosité. Cela implique que les molécules gazeuses s'adsorbent uniquement et sur tous les sites solides, et pas sur des molécules déjà adsorbées. Il s'agit d'une adsorption monocouche. Inversement, l'adsorption est spécifique lorsque le gaz est sélectif vis-à-vis des sites proposés par le solide. La totalité de la surface n'est pas utilisée. Ce phénomène se rencontre en présence de molécules polaires comme l'eau²⁴⁷. La molécule gazeuse privilégie l'accroche avec une de ses semblables à l'adsorption sur la paroi solide.

La chimisorption, quant à elle, s'effectue en présence d'un transfert d'électrons entre l'espèce gazeuse et la phase solide. Il y a donc formation d'une liaison chimique. Les énergies d'interaction mises en jeu sont élevées. La variation d'enthalpie est supérieure à -80 kJ/mol. La question se pose donc pour les adsorptions où l'enthalpie est comprise en -50 kJ/mol et -80 kJ/mol. En réalité, il est difficile de placer une frontière entre la physisorption et la chimisorption. Les scientifiques sont d'ailleurs en désaccord à

²⁴⁴ Lequin Sonia, Etude de l'adsorption et de la diffusion, en phase gazeuse, de petites molécules actives du vin dans le liège, These Université de Bourgogne, 13 décembre 2010.

²⁴⁵ S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller "Adsorption of gases in multimolecular layers", Journal of the American Chemical Society, vol 60(2), pages 309-319 (1938)

²⁴⁶ J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, et al. "Recommendations for the characterization of porous solids" Pure and Applied Chemistry, vol 66(8), pages 1739-1758 (1994)

²⁴⁷ Israelachvili J. N., Intermolecular and surface forces, Academic Press Ltd, London, 2nd edition (1991).

ce sujet. Qu'importe la controverse ; à y réfléchir, la valeur absolue de l'enthalpie n'est pas primordiale dans la purification d'un gaz. Ce qui est important, c'est la différence d'enthalpie avec les gaz comme le CO₂ ou l'eau qu'il ne faut pas adsorber (ANNEXE 19) : l'adsorbant est tenu d'avoir une « affinité » plus importante avec les NO_x qu'avec le CO₂ ou l'eau. Autre point, l'enthalpie d'adsorption ne doit pas être trop élevée pour que la régénération du solide soit possible. La désorption s'effectue habituellement thermiquement. Cependant, au-delà d'une certaine température (400-700°C selon la nature de la zéolithe), le solide se transforme, ses pores s'affaissent, il perd sa cristallinité (cas de zéolithe ou des MOF) et par la même occasion son efficacité. Enfin notons que la variation d'enthalpie est habituellement obtenue expérimentalement mais que depuis quelques décennies, elle peut l'être numériquement à partir de modèles établis via la modélisation moléculaire grâce à l'augmentation de la puissance des calculateurs.

La variation d'entropie d'adsorption, $\Delta S_{ads.}^{\circ}$, est une grandeur négative puisque le système part d'un état désordonné (gazeux et solide) pour s'acheminer vers un état plus ordonné. Elle nous renseigne sur l'état physique de la phase adsorbée (AS). Plus sa valeur est élevée (en valeur absolue) et plus l'état final du système tend vers une phase condensée, ordonnée, solide. L'entropie est souvent négligée dans les études d'adsorption. En effet, de manière générale, l'espèce gazeuse n'est pas fondamentalement modifiée lors de son passage en phase adsorbée. Il en est de même de la phase solide. L'état final est plus ordonné mais pas tant que cela. Ainsi le second terme de droite de l'Éq. 52 est négligé devant la variation d'enthalpie qui est tout naturellement, la plus souvent utilisée dans la littérature pour caractériser une adsorption. L'un des objectifs est donc de déterminer l'enthalpie d'adsorption du système chimique considéré.

2.6.1.1 Méthode calorimétrique

Ce travail s'effectue en menant des expériences en calorimétrie^{248,249} où la chaleur dégagée lors du phénomène est mesurée. La variation d'enthalpie ne correspond pas tout à fait à la chaleur mesurée²⁵⁰. Dans le cas où la loi des gaz parfaits s'applique, elle s'obtient de la façon suivante (Éq. 53) :

$$-\Delta H_{ads.}^0 = \frac{\delta Q}{\delta n_{AS}} - RT$$

Éq. 53

Avec δQ la chaleur libérée mesurée (positive) par le calorimètre lors d'une variation du nombre de moles adsorbées, δn_{AS} . Savoir mener de telles expériences relève de compétences spécifiques. Le laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne de l'Université de Bourgogne Franche-Comté (ICB UMR CNRS 6303) est spécialisé dans ce type de mesures pointues. Il possède les appareils analytiques, le Savoir et le Savoir-Faire.

2.6.1.2 Méthode des isostères

En thermodynamique, il est habituel d'étudier la transformation de la matière en fixant des grandeurs qui influencent le résultat final (T , P , V , n). La sémantique utilisée est bien connue pour les transformations à pression ou à température constantes : « transformation isobare » ou « transformation

²⁴⁸ Bellat, J. P. & Auroux, A. (2013). Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis, Chapter 7, Study of selective adsorption of gases by calorimetry. Springer Series in Materials Science, 154. doi:10.1007/978-3-642-11954-5

²⁴⁹ Bellat, J. P. (2019). Calorimetry for gas adsorption: fundamentals and applications, AFA School Calorimetry for adsorption, Dijon

²⁵⁰ Myers, A. L. (2002). Thermodynamics of adsorption in porous materials. AIChE Journal, 48(1), 145-160. doi:10.1002/aic.690480115

isotherme ». Elle l'est beaucoup moins lorsqu'il s'agit de processus où la quantité de matière, n , est fixée. On parle alors de transformation isostérique.

La méthode des isostères s'appuie sur le calcul de la variance, v (Éq. 54) :

$$v = (n - r) + 2 - \phi$$

Éq. 54

Avec en adsorption gaz solide mono constituant (Figure 37) :

- n , le nombre d'espèces chimiques : ici $r = 3$ (A , S et AS)
- r , le nombre de relation : $r = 1$ (la relation d'équilibre)
- ϕ , le nombre de phases : $\phi = 2$ (gaz et solide)

Il vient $v = 3 - 1 + 2 - 2 = 2$

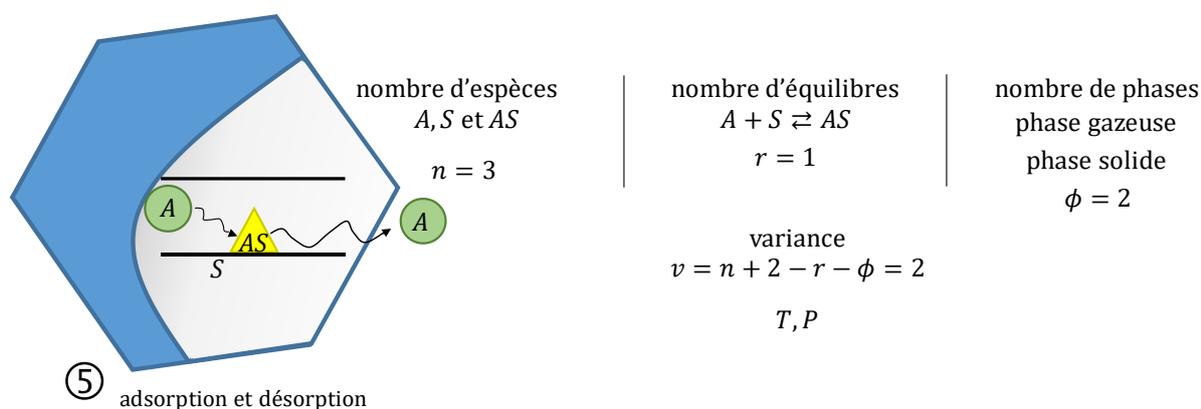


Figure 37 : Equilibre d'adsorption schématisé dans un micropore (valable dans n'importe quel volume diphasique) par une phase gazeuse et une phase solide adsorbante – trois espèces chimiques cohabitent en équilibre – la variance est de deux, les concentrations en A et en AS dépendent de la température ou de la pression.

Le système est divariant. Cela signifie que pour une masse de solide donnée, la quantité de gaz adsorbée à l'équilibre dépend de deux grandeurs intensives²⁵¹ qui sont la température et la pression. Dit autrement, à T et P fixées, la quantité de gaz adsorbée est maximale à l'équilibre. Le déplacement de l'équilibre dans un sens ou un autre est assujéti au seul changement de T ou de P .

Expérimentalement, l'étude de l'équilibre thermodynamique de l'adsorption consiste à tracer des isobares ($C_{AS} = C_{AS}(T)$ à P constant) ou des isothermes ($C_{AS} = C_{AS}(P)$ à T constant). Habituellement, ce sont ces dernières qui sont utilisées²⁵². La courbe obtenue est l'isotherme d'équilibre. Pour chaque pression du constituant gazeux, A se situant dans le pore, l'isotherme renseigne sur la quantité de matière adsorbée, AS . Différentes formes d'isothermes d'équilibre sont observées. Elles se différencient par la nature des composés et des phases mis en jeu ainsi que par le type d'interactions entre elles^{253,254}.

²⁵¹ Une grandeur est intensive si sa valeur ne dépend pas de la taille du système considéré. Exemple, la température, la pression.

²⁵² Do, D. D. (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Vol.2, Imperial College Press, London. ISBN: 1860943829 9781860943829

²⁵³ Do, D. D. (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Vol.2, Imperial College Press, London. ISBN: 1860943829 9781860943829

²⁵⁴ Lequin, S., Etude de l'adsorption et de la diffusion, en phase gazeuse, de petites molécules actives du vin dans le liège, Thèse Université de Bourgogne, 13 décembre 2010.

Les isostères ($P = P(T)$ à C_{AS} constant) sont déduites des isothermes expérimentales. L'intérêt de raisonner avec les isostères émane du formalisme de Gibbs^{255,256,257,258,259,260,261,262}. Il permet pour une surface spécifique finie d'adsorbant, $a(m^2/kg)$ à T constant et une quantité constante de gaz adsorbée, C_{AS} , d'écrire (Éq. 55) :

$$\Delta H_{ads}^0 = -T(V_{gaz} - V_{ads}) \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{C_{AS},a}$$

Éq. 55

En supposant un comportement idéal de la phase gazeuse et un volume de phase adsorbée négligeable par rapport au volume en phase gazeuse^{263,264}, Éq. 55 devient la relation de Clausius-Clapeyron (Éq. 56) :

$$\Delta H_{ads}^0 = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{C_{AS},a}$$

Éq. 56

L'enthalpie d'adsorption est fonction de la température. Toutefois son influence est faible et il n'est pas rare de supposer pour un intervalle de température raisonnable que l'enthalpie d'adsorption est indépendante de la température. Par conséquent, l'intégration de l'équation (Éq. 56) aboutit à la relation suivante (Éq. 57) :

$$\ln P = \frac{\Delta H_{ads}^0}{RT} + cte \Big|_{C_{AS},a}$$

Éq. 57

Les isostères d'adsorption ($\ln P$ en fonction de $1/T$ à l'équilibre thermodynamique pour une quantité constante de gaz adsorbée) sont tracées à partir d'au moins trois isothermes d'adsorption afin de confirmer la linéarité de l'isostère. L'enthalpie d'adsorption est déduite de la pente d'une isostère. Pour augmenter la précision du calcul, d'autres valeurs de l'enthalpie sont évaluées à différentes C_{AS} ^{265,266}. L'enthalpie est une grandeur qui dépend par définition de la température. Cette méthode donne un

²⁵⁵ Pan, H., Ritter, J. A., & Balbuena, P. B. (1998). Examination of the Approximations Used in Determining the Isosteric Heat of Adsorption from the Clausius-Clapeyron Equation. *Langmuir*, 14(21), 6323-6327. doi:10.1021/la9803373

²⁵⁶ Karavias, F., & Myers, A. L. (1991). Isosteric heats of multicomponent adsorption: thermodynamics and computer simulations. *Langmuir*, 7(12), 3118-3126. doi:10.1021/la00060a035

²⁵⁷ Sircar, S., Mohr, R., Ristic, C., & Rao, M. B. (1999). Isosteric Heat of Adsorption: Theory and Experiment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(31), 6539-6546. doi:10.1021/jp9903817

²⁵⁸ Myers, A.L. (2002). Thermodynamics of adsorption in porous materials. *AIChE J*, 48, 145-160. doi.wiley.com/10.1002/aic.690480115

²⁵⁹ Do, D. D. (1998). *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Vol.2, Imperial College Press, London. ISBN: 1860943829 9781860943829

²⁶⁰ Panczyk, T. (2006). Sticking coefficient and pressure dependence of desorption rate in the statistical rate theory approach to the kinetics of gas adsorption. Carbon monoxide adsorption/desorption rates on the polycrystalline rhodium surface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(32), 3782. doi:10.1039/b602360f

²⁶¹ Rudzinski, W., & Panczyk, T. (2002). The Langmuirian Adsorption Kinetics Revised: A Farewell to the XXth Century Theories? *Adsorption*, 8(1), 23-34. doi:10.1023/a:1015214406179

²⁶² Rudzinski, W., & Panczyk, T. (2001). Kinetics of Gas Adsorption in Activated Carbons, Studied by Applying the Statistical Rate Theory of Interfacial Transport. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(29), 6858-6866. doi:10.1021/jp004166y

²⁶³ Karavias, F., & Myers, A. L. (1991). Isosteric heats of multicomponent adsorption: thermodynamics and computer simulations. *Langmuir*, 7(12), 3118-3126. doi:10.1021/la00060a035

²⁶⁴ Pan, H., Ritter, J. A., & Balbuena, P. B. (1998). Examination of the Approximations Used in Determining the Isosteric Heat of Adsorption from the Clausius-Clapeyron Equation. *Langmuir*, 14(21), 6323-6327. doi:10.1021/la9803373

²⁶⁵ Mertens, F. O. (2009). Determination of absolute adsorption in highly ordered porous media. *Surface Science*, 603(10-12), 1979-1984. doi:10.1016/j.susc.2008.10.054

²⁶⁶ Lazarevic, N., Adnadjevic, B., & Jovanovic, J. (2011). Adsorption of nicotine from aqueous solution onto hydrophobic zeolite type USY. *Applied Surface Science*, 257(18), 8017-8023. doi:10.1016/j.apsusc.2011.04.076

résultat global où l'enthalpie est supposée constante dans la gamme de températures choisie pour les expériences menées.

La Figure 38 donne un exemple d'exploitation des données expérimentales obtenues à partir de l'adsorption de CO₂ sur de la faujasite NaY (Si/Al=2.55). Les courbes de gauche représentent trois isothermes acquises expérimentalement à trois températures. Les droites du milieu sont les isostères déduites des isothermes.

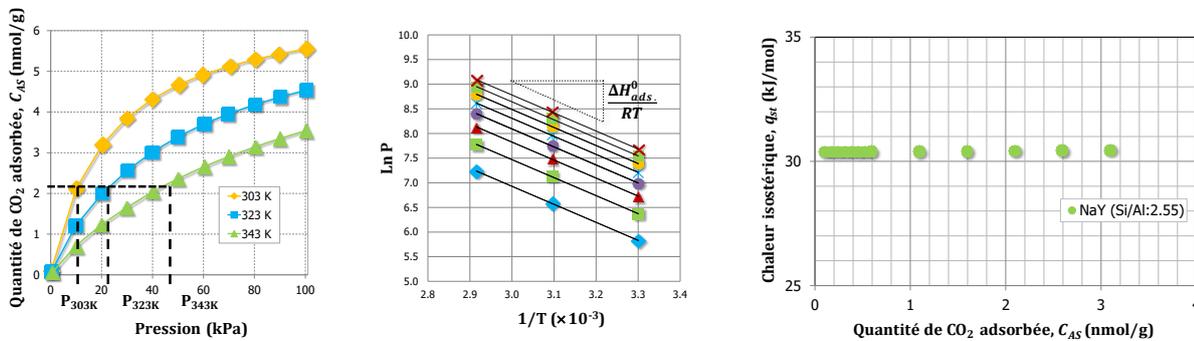


Figure 38 : Détermination de l'enthalpie d'adsorption par la méthode des isostères²⁶⁷ - exemple de l'adsorption du CO₂ sur une zéolithe type Faujasite NaY, Si/Al=2.55 – Isothermes de type I

Aussi, il n'est pas rare de trouver dans la littérature la notion de chaleur isostérique, notée q_{st} , en lieu et place de l'enthalpie d'adsorption²⁶⁸ puisque cette méthode s'appuie sur la détermination d'une chaleur à quantité de matière adsorbée constante. L'enthalpie quant à elle correspond à la chaleur échangée à pression constante. Certains auteurs ne font pas de différence entre ces deux grandeurs car dans les deux cas la grandeur mesurée est globale, propre à une ou des isothermes où la pression et la quantité de matière adsorbée varient. D'autres considèrent que les conditions thermodynamiques étant différentes (P ou C_{AS} constant) une distinction doit être effectuée²⁶⁹. Pour ces derniers, l'enthalpie d'adsorption est définie par la somme de deux chaleurs : la chaleur isostérique qui peut être mesurée et une chaleur « emprisonnée » dans la structure qui, *a priori*, dépend de la capacité calorifique du matériau. Il en résulte une augmentation locale de la température causant une dilatation du matériau. Au final, l'expression prend la forme suivante (Éq. 58) avec δ le coefficient de dilatation thermique à la concentration de saturation (Éq. 59) et θ le taux de recouvrement (Éq. 60) (ANNEXE 10).

$$-\Delta H_{ads}^0 = q_{st} + \frac{\delta RT^2}{1 - \theta}$$

Éq. 58

$$\delta = -\frac{1}{C_{AS}^0} \frac{\partial C_{AS}^0}{\partial T}$$

Éq. 59

²⁶⁷ Delachaux, F. (2018). Étude de la faisabilité d'un procédé d'adsorption gaz-solide pour le traitement des NOx et CO en présence d'eau : application aux émissions de moteurs diesel en espaces confinés, Thèse de l'Université de Lorraine

²⁶⁸ Myers, A.L. (2002). Thermodynamics of adsorption in porous materials. *AIChE J.*, 48, 145-160. doi.wiley.com/10.1002/aic.690480115

²⁶⁹ Do, D. D. (1998). *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Vol.2, Imperial College Press, London. ISBN: 1860943829 9781860943829

$$\theta = \frac{C_{AS}}{C_{AS}^0}$$

Éq. 60

avec $\Delta H_{ads}^0 < 0$ et $q_{st} > 0$.

L'Éq. 59 montre que δ est nul si la quantité maximale adsorbable, C_{AS}^0 , est indépendante de la température. Ce phénomène est mis en évidence lorsqu'un lot d'isothermes obtenues à différentes températures donne une quantité adsorbée maximale, C_{AS}^0 , identique. Cette affirmation est justifiée puisqu'elle est nécessaire pour valider l'expression de l'enthalpie (Éq. 58). En effet, lorsque le taux de recouvrement tend vers sa valeur maximale ($\theta \approx 1$) alors le terme de droite de l'Éq. 58 tend vers $+\infty$, ce qui n'est pas plausible physiquement. L'unique possibilité de rendre l'équation réaliste est que dans le même temps δ tende vers zéro. Dans ces conditions, l'enthalpie d'adsorption s'identifie à la chaleur isostérique. Dans le cas contraire, la subtilité entre ces deux grandeurs dépend du coefficient d'expansion thermique, de la température et du taux de recouvrement (ANNEXE 10).

Le travail effectué à partir de l'adsorption du CO₂ sur la faujasite NaY²⁷⁰ a permis d'acquérir deux informations :

1. Les points verts à droite de la Figure 38 expriment l'évolution de la chaleur isostérique en fonction de la quantité de CO₂ adsorbée. Ils montrent que pour le couple CO₂/NaY, la quantité de CO₂ adsorbée n'a pas d'influence sur la valeur de la chaleur. C'est souvent le cas aux faibles pressions partielles. Dans l'exemple de l'adsorption du CO₂ sur de la faujasite NaY, cela signifie l'absence, (i) d'interactions entre les molécules de CO₂, (ii) d'hétérogénéité des sites de liaison et (iii) de sites acides de Lewis ou de Brønsted^{271,272}. Par contre, il existe des cas où le dégagement de chaleur varie avec le nombre de moles adsorbées et permet d'obtenir des informations importantes pour interpréter les affinités d'adsorption, comme la nature de la surface des pores et le type d'interaction^{273, 274,275}.
2. La différence entre la chaleur isostérique et l'enthalpie d'adsorption est faible (Tableau 2). Ce résultat provient (i) de la très faible valeur de δ ²⁷⁶ proche de 10⁻³ voire 10⁻⁴ obtenue par intégration de l'Éq. 59, (ii) des expériences menées à des pressions qui n'ont pas permis de recouvrir toute la surface du matériau : $C_{AS}^{max} < C_{AS}^0$ (Figure 38) et (iii) des faibles températures choisies pour les expériences. En conséquence, le second terme de droite de l'Éq. 58 est souvent négligé dans la littérature. Cette décision appartient au chercheur et dépend du degré de précision souhaité.

²⁷⁰ Delachaux, F. (2018). Étude de la faisabilité d'un procédé d'adsorption gaz-solide pour le traitement des NOx et CO en présence d'eau : application aux émissions de moteurs diesel en espaces confinés, Thèse de l'Université de Lorraine

²⁷¹ Ruthven, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons, New York (1984). doi.org/10.1002/aic.690310335

²⁷² Dragoi, B., Gervasini, A., Dumitriu, E., & Auroux, A. (2004). Calorimetric determination of the acidic character of amorphous and crystalline aluminosilicates. *Thermochimica Acta*, 420(1-2), 127–134. doi:10.1016/j.tca.2003.10.031

²⁷³ Ahn, H., Yoo, H.-K., Shul, Y., Hyun, S., Lee, C.-H. Diffusion mechanism of N₂ and CH₄ in pelletized zeolite 4A, 5A and CaX. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 35 (2002) 334-345.

²⁷⁴ Ahn, H. Moon, J.-H. Hyun, S.-H. Lee. C.-H. Diffusion mechanism of carbon dioxide in zeolite 4A and CaX pellets. *Adsorption*, 10 (2004) 111-128.

²⁷⁵ Silva, J.A., Schumann, K., Rodrigues, A.E. Sorption and kinetics of CO₂ and CH₄ in binderless beads of 13X zeolite. *Microporous Mesoporous Mater.* 158 (2012) 219-228. 1387-1811. doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.03.042

²⁷⁶ Zito, P. F., Caravella, A., Brunetti, A., Drioli, E., & Barbieri, G. (2015). Estimation of Langmuir and Sips Models Adsorption Parameters for NaX and NaY Zeolites. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 60(10), 2858–2868. doi:10.1021/acs.jced.5b00215

$ \Delta H_{ads}^0 $ kJ/mol	q_{st} kJ/mol (contribution en %)	$\delta RT^2/(1 - \theta)$ kJ/mol (contribution en %)
33,1	30,4 (92%)	2,7 (8%)

Tableau 2 : Ordre de grandeur de la chaleur isostérique et du terme (Figure 38) $\delta RT^2/(1 - \theta)$ de l'Éq. 58 en kJ/mol – Importance de chaque terme pour le calcul de l'enthalpie d'adsorption - isothermes expérimentales d'adsorption du CO₂ sur de la faujasite NaY - T=303, 323, 343K

2.6.1.3 Méthode d'identification paramétrique

En adsorption et plus particulièrement lors de la recherche de matériaux d'intérêt, il est primordial de connaître la quantité de matière adsorbée à l'équilibre à T et P fixées, car elle permet d'une part de comparer les capacités d'adsorption des matériaux entre eux, indispensable au moment du choix et d'autre part, informe l'utilisateur qu'aucune molécule en plus ne peut être piégée. Pour cela, des expériences sont menées pour déterminer des isothermes d'adsorption qui sont modélisées à partir d'une description du phénomène d'adsorption la plus pertinente et la plus simple possible.

Le modèle le plus utilisé dans la littérature est celui de Langmuir car il est mathématiquement relativement simple et représente avec une justesse acceptable les données expérimentales dans beaucoup de cas où l'isotherme est de type I^{277,278,279,280} (Éq. 38).

$$C_{AS} = C_{AS}^0 \frac{bP}{1 + bP}$$

D'autres modèles sont utilisés comme ceux développées par Freundlich (Éq. 61), Toth (Éq. 63) ou Sips (Éq. 62)²⁸¹ lorsque les interactions entre le gaz et le média adsorbant ne permettent pas d'utiliser le modèle de Langmuir.

$$C_{AS} = C_{AS}^0 (bP)^{1/t}$$

Éq. 61

$$C_{AS} = C_{AS}^0 \frac{(bP)^{1/t}}{1 + (bP)^{1/t}}$$

Éq. 62

$$C_{AS} = C_{AS}^0 \frac{bP}{(1 + bP^t)^{1/t}}$$

Éq. 63

²⁷⁷ Do, D. D. (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Vol.2, Imperial College Press, London. ISBN: 1860943829 9781860943829

²⁷⁸ Mertens, F. O. (2009). Determination of absolute adsorption in highly ordered porous media. Surface Science, 603(10-12), 1979–1984. doi:10.1016/j.susc.2008.10.054

²⁷⁹ Lei, M., Vallières, C., Grevillot, G., & Latifi, M. A. (2013). Thermal Swing Adsorption Process for Carbon Dioxide Capture and Recovery: Modeling, Simulation, Parameters Estimability, and Identification. Industrial & Engineering Chemistry Research, 52(22), 7526–7533. doi:10.1021/ie3029152

²⁸⁰ Bedel, S., Vallières, C., & Latifi, M. A. (2017). Parameters estimability analysis and identification for adsorption equilibrium models of carbon dioxide. Adsorption, 23(2-3), 373–380. doi:10.1007/s10450-017-9864-7

²⁸¹ Do, D. D. (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Vol.2, Imperial College Press, London. ISBN: 1860943829 9781860943829

Avec t , un paramètre d'ajustement adimensionnel, sans sens physique.

Pour Langmuir, la surface du solide est composée de sites identiques et l'adsorption s'effectue en monocouche. La phase gazeuse est supposée parfaite ce qui interdit toute interaction et donc toute liaison des molécules gazeuses entre elles^{282, 283, 284}. En prenant en compte la dépendance à la température la constante d'équilibre, b est définie à partir de l'équation suivante (Éq. 64)²⁸⁵:

$$b = b_{\infty} \exp\left(\frac{q_{st}}{RT}\right)$$

Éq. 64

Avec q_{st} la chaleur isostérique, et b_{∞} , le pré facteur^{286,287,288}.

La Figure 39 illustre des résultats expérimentaux modélisés à partir de la Figure 38 et de l'Éq. 64 par interpolation des points expérimentaux^{289,290,291,292}. Un outil de résolution des moindres carrés non linéaire basée sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt permet de déterminer l'ensemble des paramètres de l'isotherme d'équilibre comme b , q_{st} et C_{AS}^0 ^{293,294,295} (Solveur Excel - Microsoft®).

²⁸² Do, D. D. (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Vol.2, Imperial College Press, London. ISBN: 1860943829 9781860943829

²⁸³ Mertens, F. O. (2009). Determination of absolute adsorption in highly ordered porous media. Surface Science, 603(10-12), 1979-1984. doi:10.1016/j.susc.2008.10.054

²⁸⁴ Yang RT. Adsorbents: fundamentals and applications. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

²⁸⁵ Murialdo, M., Stadie, N. P., Ahn, C. C., & Fultz, B. (2015). Observation and Investigation of Increasing Isothermic Heat of Adsorption of Ethane on Zeolite-Templated Carbon. The Journal of Physical Chemistry C, 119(2), 944-950. doi:10.1021/jp510991y

²⁸⁶ Do, D. D. (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Vol.2, Imperial College Press, London. ISBN: 1860943829 9781860943829

²⁸⁷ Panczyk, T. (2006). Sticking coefficient and pressure dependence of desorption rate in the statistical rate theory approach to the kinetics of gas adsorption. Carbon monoxide adsorption/desorption rates on the polycrystalline rhodium surface. Physical Chemistry Chemical Physics, 8(32), 3782. doi:10.1039/b602360f

²⁸⁸ Rudzinski, W., & Panczyk, T. (2002). The Langmuirian Adsorption Kinetics Revised: A Farewell to the XXth Century Theories? Adsorption, 8(1), 23-34. doi:10.1023/a:1015214406179

²⁸⁹ Mertens, F. O. (2009). Determination of absolute adsorption in highly ordered porous media. Surface Science, 603(10-12), 1979-1984. doi:10.1016/j.susc.2008.10.054

²⁹⁰ Lei, M., Vallières, C., Grevillot, G., & Latifi, M. A. (2013). Thermal Swing Adsorption Process for Carbon Dioxide Capture and Recovery: Modeling, Simulation, Parameters Estimability, and Identification. Industrial & Engineering Chemistry Research, 52(22), 7526-7533. doi:10.1021/ie3029152

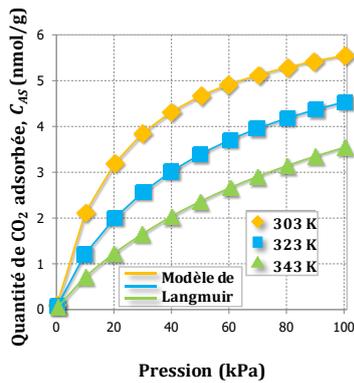
²⁹¹ Bedel, S., Vallières, C., & Latifi, M. A. (2017). Parameters estimability analysis and identification for adsorption equilibrium models of carbon dioxide. Adsorption, 23(2-3), 373-380. doi:10.1007/s10450-017-9864-7

²⁹² Do, D. D. (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Vol.2, Imperial College Press, London. ISBN: 1860943829 9781860943829

²⁹³ De Levie, R. (1999). Estimating Parameter Precision in Nonlinear Least Squares with Excel's Solver. Journal of Chemical Education, 76(11), 1594. doi:10.1021/ed076p1594

²⁹⁴ Harris, D. C. (1998). Nonlinear Least-Squares Curve Fitting with Microsoft Excel Solver. Journal of Chemical Education, 75(1), 119. doi:10.1021/ed075p119

²⁹⁵ Shao, W., Zhang, L., Li, L., & Lee, R. L. (2009). Adsorption of CO₂ and N₂ on synthesized NaY zeolite at high temperatures. Adsorption, 15(5-6), 497-505. doi:10.1007/s10450-009-9200-y



	T (K)	303	323	343
NaY (Si/Al=2,55)	b (Pa^{-1})	$4,41 \cdot 10^{-5}$	$2,10 \cdot 10^{-5}$	$1,19 \cdot 10^{-5}$
	C_{AS}^0 (mol/kg)	6,79	6,66	6,76
Approche Langmuir	$q_{st}^{\text{exp. Langmuir}}$ (kJ/mol)	33,8	33,3	32,4
Approche Isostere ($\theta \sim 0$)	$q_{st}^{\text{exp. isostere}}$ (kJ/mol)	30,4		

Figure 39 : Modélisation des isothermes de CO_2 sur de la zéolithe faujasite NaY 2,55 (Si/Al) pour une identification paramétrique (ANNEXE 11) – Détermination de la constante d'équilibre de Langmuir, la chaleur isostérique et la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de trois températures, 303 K, 323K et 343K (Éq. 58) – Comparaison avec la méthode des isostères, valeur extrapolée à $\theta \sim 0$ (§ 2.6.1.2 page 92)

L'enthalpie d'adsorption est déduite de la chaleur isostérique (§ 2.6.1.2, page 92, Éq. 58). Notons que pour ce dernier calcul, le coefficient d'expansion thermique δ doit être déterminé par intégration de l'Éq. 59 ($\delta = -(1/C_{AS}^0) \partial C_{AS}^0 / \partial T$). Pour cela, δ est calculé sur une gamme de température ce qui signifie que plusieurs isothermes sont nécessaires. La Figure 39 montre un exemple de résultat obtenu en accord avec la méthode des isostères (Figure 38).

Le tableau de la Figure 39 permet de calculer un écart entre le modèle et les points expérimentaux. Il ne dépasse pas 2% (ANNEXE 11). L'ordre de grandeur de la constante d'équilibre est de 10^{-5} (Pa^{-1}) dans la gamme de températures étudiée. Cela signifie que la désorption est plus rapide que l'adsorption puisque $b \propto k_{ads}/k_{des}$ (ANNEXE 9). La faujasite NaY permet de piéger le CO_2 mais la quantité adsorbée à l'équilibre est faible comparée à celle en phase gazeuse. Ce résultat est corroboré par les valeurs de la chaleur isostérique proche de -30 kJ/mol ce qui montre que les liaisons moléculaires sont faibles. L'adsorption est physique. Enfin, la chaleur isostérique calculée par identification paramétrique est de l'ordre de grandeur de celle obtenue par la méthode des isostères. Cette remarque se retrouve sur la

Figure 40 où des valeurs de la chaleur isostériques ont été extraites de la littérature pour valider ces résultats.

Les données recueillies ont été obtenues à partir de la méthode isostère et de mesures en microcalorimétrie. La forme des courbes indique bien que d'une part les interactions entre le CO_2 et la zéolite NaY sont faibles et d'autres part qu'elles dépendent peu de la quantité adsorbée, C_{AS} . En effet, q_{st} peut être supposé indépendant de la quantité adsorbée et sa valeur se situe entre 30 et 40 kJ/mol. Ces résultats confirment que l'adsorption est homogène et physique. Pour autant, alors que Shao et al. (2009) ont mesuré une chaleur qui diminue avec la quantité adsorbée de 40 à 12 kJ/mol - une évolution qui est imputée aux interactions entre Na^+ et CO_2 - Choudhary et al. (1995) ont observé une augmentation graduelle de q_{st} avec la quantité adsorbée malgré des données d'adsorption d'isothermes similaires à celles obtenues dans d'autres travaux. Cette remarque met en évidence la difficulté de traiter des données expérimentales pour atteindre des grandeurs thermodynamiques. La justesse des résultats dépend de la précision et de la nature des expériences réalisées (manométrie, thermogravimétrie, microcalorimétrie), des hypothèses posées (adiabaticité, température constante, adsorption en monocouche, etc) et du choix des modèles utilisés (Langmuir, Toth, etc).

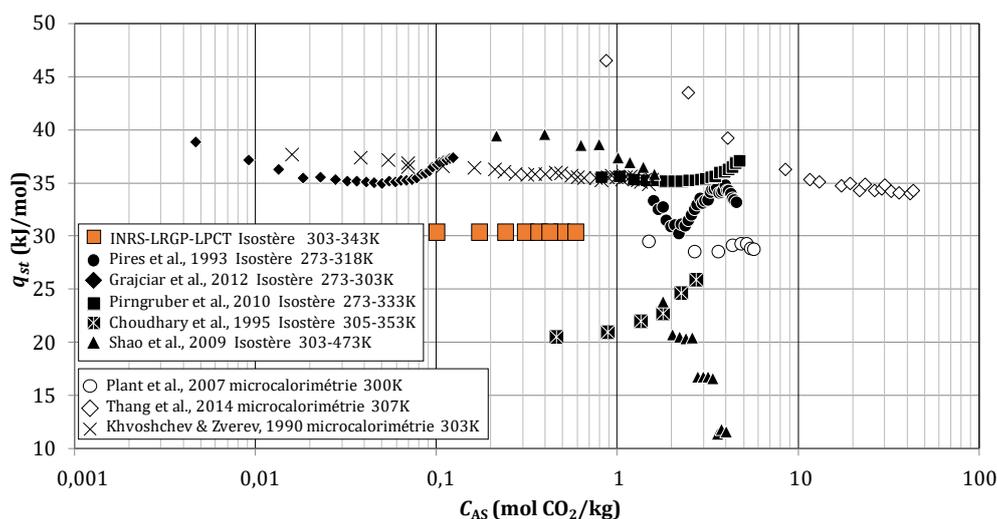


Figure 40 : Evolution de la chaleur isostérique en fonction de la quantité de CO_2 adsorbée sur de la zéolite NaY. Comparaison entre les travaux de l'INRS, du LRGP et du LCPT avec des données de la littérature isostères (points noirs pleins) et microcalorimétrie (points noirs vides)^{296,297,298, 299,300,301,302,303}

Sur ce dernier point, l'utilisation de modèles mathématiquement simples comme celui de Freundlich a l'avantage de réduire la complexité du traitement mathématique, en particulier lors de l'utilisation de la méthode d'identification paramétrique. C'est par exemple le cas lors des problématiques d'hygiène et de santé au travail où les milieux gazeux sont généralement très dilués. Dans cette éventualité, la relation de Freundlich est préférée à celle de Langmuir (Éq. 65) si l'évolution de l'isotherme dans cette gamme de concentration est linéaire. La

montre que les isothermes d'adsorption de l'azote sur de la faujasite NaY (Si/Al=2,55) peuvent être modélisées par la relation de Freundlich même en milieu concentré³⁰⁴.

²⁹⁶ Pires, J., de Carvalho, M. B., Ribeiro, F. R., & Derouane, E. G. Carbon dioxide in Y and ZSM-20 zeolites: Adsorption and infrared studies. *Journal of Molecular Catalysis* 85(3) (1993) 295–303 [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(93\)80057-2](https://doi.org/10.1016/0304-5102(93)80057-2).

²⁹⁷ Pirngruber, G. D., Raybaud, P., Belmabkhout, Y., Čejka, J., & Zúkal, A. The role of the extra-framework cations in the adsorption of CO_2 on faujasite Y. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(41) (2010). 13534 <https://doi.org/10.1039/b927476f>

²⁹⁸ Shao, W., Zhang, L., Li, L., & Lee, R. L. Adsorption of CO_2 and N_2 on synthesized NaY zeolite at high temperatures. *Adsorption* 15(5-6) (2009) 497–505 <https://doi.org/10.1007/s10450-009-9200-y>.

²⁹⁹ Grajciar, L., Čejka, J., Zúkal, A., Otero Areán, C., Turnes Palomino, G., & Nachtigall, P. Controlling the Adsorption Enthalpy of CO_2 in Zeolites by Framework Topology and Composition. *ChemSusChem* 5(10) (2012) 2011–2022 <https://doi.org/10.1002/cssc.201200270>.

³⁰⁰ Choudhary, V. R., Mayadevi, S., & Singh, A. P. Sorption isotherms of methane, ethane, ethene and carbon dioxide on NaX, NaY and Na-mordenite zeolites. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* 91(17) (1995) 2935 <https://doi.org/10.1039/ft9959102935>.

³⁰¹ Plant, D. F., Maurin, G., Deroche, I., & Llewellyn, P. L. Investigation of CO_2 adsorption in Faujasite systems: Grand Canonical Monte Carlo and molecular dynamics simulations based on a new derived Na^+ - CO_2 force field. *Microporous and Mesoporous Materials* 99 (1-2) (2007) 70–78 <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.07.033>.

³⁰² Thang, H.V., Grajciar, L., Nachtigall, P., Bludský, O., Arean O.C., Frýdová, E., Bulánek, R. Adsorption of CO_2 in Y zeolites: Effect of zeolite composition. *Catalysis Today* 227 (2014) 50-56 <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.036>.

³⁰³ Khvoshchev, S. S., & Zverev, A. V. Calorimetric study of NH_3 and CO_2 adsorption on erionites and zeolites L. *Thermochimica Acta* 164 (1990) 315–322 [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(90\)80447-7](https://doi.org/10.1016/0040-6031(90)80447-7).

³⁰⁴ Delachaux, F. (2018). Étude de la faisabilité d'un procédé d'adsorption gaz-solide pour le traitement des NO_x et CO en présence d'eau : application aux émissions de moteurs diesel en espaces confinés, Thèse de l'Université de Lorraine

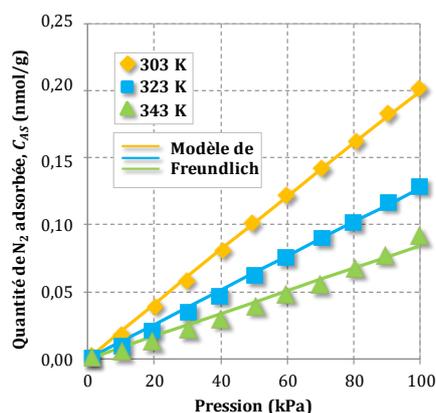


Figure 41 : isothermes de N_2 sur de la zéolithe faujasite NaY 2,55 (Si/Al) a trois températures pour une identification paramétrique à partir du modèle de Freundlich - $q_{st} \sim 19$ kJ/mol dans la gamme de température étudiée³⁰⁵

La constante b correspond à la pente de la tangente à la courbe prise à l'origine.

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{bP}{1 + bP} = bP$$

Éq. 65

En revanche, il existe des isothermes plus capricieuses où les interactions gaz-gaz et gaz-solide ne peuvent plus être négligées. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur de la faujasite NaY (Figure 42). Les résultats expérimentaux montrent la présence d'une hystérésis³⁰⁶. Elle est mise en évidence lors de l'étape de désorption. Elle caractérise la présence d'eau liquide qui provient de la condensation de l'eau qui apparaît en adsorption aux pressions proches de la pression de vapeur saturante. Ensuite au moment de la désorption, une partie du liquide s'évapore par cavitation alors que l'autre partie s'évacue par percolation. La présence d'un matériau microporeux tel qu'une zéolithe a pour effet que la nucléation a lieu non pas au sein du volume du pore mais à la paroi du solide. La percolation s'en trouve ralentie. Le système est dit hors équilibre ou en équilibre méta stable³⁰⁷. Le modèle de Langmuir ne convient plus. Par contre, le modèle de Toth qui fait apparaître dans sa relation le paramètre t ajustable représente bien les phénomènes observés (Éq. 66).

$$C_{AS} = C_{AS}^0 \frac{bRTC_A}{(1 + bRTC_A^t)^{1/t}}$$

Éq. 66

³⁰⁵ Delachaux, F. (2018). Étude de la faisabilité d'un procédé d'adsorption gaz-solide pour le traitement des NOx et CO en présence d'eau : application aux émissions de moteurs diesel en espaces confinés, Thèse de l'Université de Lorraine

³⁰⁶ Delachaux, F. (2018). Étude de la faisabilité d'un procédé d'adsorption gaz-solide pour le traitement des NOx et CO en présence d'eau : application aux émissions de moteurs diesel en espaces confinés, Thèse de l'Université de Lorraine.

³⁰⁷ Grosman, Annie; Ortega, Camille (2009). Influence of Elastic Strains on the Adsorption Process in Porous Materials: An Experimental Approach. , 25(14), 8083–8093. doi:10.1021/la9005955

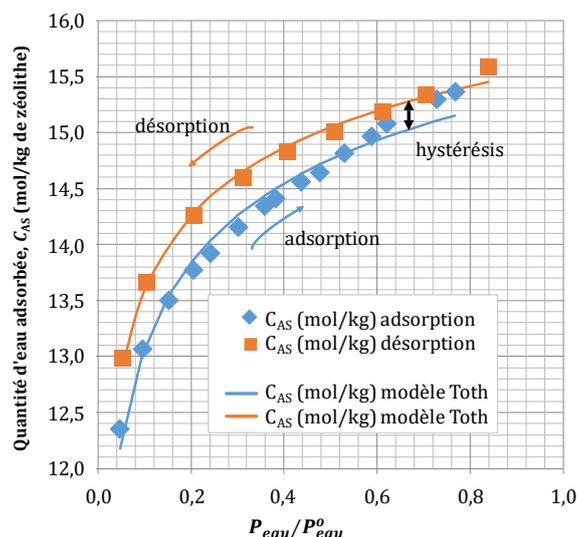


Figure 42 : isotherme de l'eau effectuée sur de la zéolithe faujasite NaY à 303K (présence d'une hystérésis) – points expérimentaux obtenus à partir de mesure en manométrie (Flex3® Micromeritics) et modélisation de l'isotherme par interpolation des données expérimentales par le modèle de Toth – présence d'une hystérésis au moment de la désorption

Il est possible que les courbes bleue et orange se confondent en milieu très dilués rendant possible l'utilisation d'un modèle plus simple. Cette voie n'est pas envisageable : la concentration en eau au sein d'un échappement diesel est élevée. En effet, si elle est souvent donnée proche de 10% en volume dans la littérature^{308,309}, il s'agit bien de la composition au sein du mélange dans la chambre de combustion et non de l'humidité relative. Une humidité relative qui va augmenter jusqu'à la saturation du mélange gazeux et la génération d'eau liquide puisque au fur et à mesure que le gaz circule dans le pot d'échappement la température décroît (ANNEXE 12). D'après les tables thermodynamiques de l'eau, l'humidité relative atteint les 100% à la pression atmosphérique et à l'approche de 45°C. Cela signifie qu'en dessous de cette température de l'eau est condensée. A 20°C, plus de 54 g d'eau par kg d'air sec se sont condensés, soit plus de 78% de l'eau générée lors de la combustion. Le gaz est saturé en eau ($P_{eau}/P_{eau}^o = 1$) et sa composition est passée de 10% à 2,3%-vol., à 20°C (ANNEXE 12).

En conclusion, malgré la diminution de la concentration volumique de l'eau de la phase gazeuse, elle reste suffisamment importante pour prendre en compte le phénomène d'hystérésis décrit Figure 42 notamment lors de l'étape de régénération du matériaux.

La dernière méthode utilisée pour quantifier la force des liaisons intermoléculaires entre l'entité gazeuse et le solide a recours à la modélisation moléculaire et plus précisément à l'application des méthodes numériques basées sur de la modélisation moléculaire type DFT (*Density Functional Theory*). Ce point est discuté au § 2.8 page 123.

³⁰⁸ Rebitođlu, Ý. A., Altiniþik, K., & Keskin, A., (2014) The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust after treatment systems. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17(1), 15–27. doi:10.1007/s10098-014-0793-9

³⁰⁹ Khair, M.K., Majewski, W.A., (2006) Diesel emissions and their control. SAE International. ISBN: 978-0-7680-0674-2

2.6.1.4 Sélectivité thermodynamique

La sélectivité en absorption est la capacité que possède un matériau à privilégier le piégeage d'une espèce chimique par rapport à une autre. Cette grandeur est primordiale lorsqu'il s'agit d'effectuer une séparation de différents gaz. Elle est très recherchée en particulier en hygiène et sécurité au travail et dans la protection de l'environnement où de nombreux gaz ciblés se trouvent dans des atmosphères polluées. Elle est d'autant plus intéressante puisqu'il n'est pas impératif de chercher le matériau ayant la plus grande « affinité » avec le gaz ciblé. Une différence marquée de la capacité d'adsorption est parfois suffisante. Cette « affinité » dépend du type de séparation. Trois types peuvent être rencontrés en milieux poreux et microporeux.

- Le tamisage moléculaire (*molecular sieving*) où la taille de l'entrée du micropore est comprise entre les tailles de deux molécules que l'on souhaite séparer.
- La séparation thermodynamique où les espèces ont une enthalpie d'adsorption différente qui caractérise l'affinité entre le gaz et le média adsorbant.
- La séparation cinétique où la diffusivité moléculaire diffère selon la nature de l'espèce. La séparation a lieu grâce au différentiel de vitesse des molécules.

Le « graal » en génie des procédés est le tamisage moléculaire puisque la séparation est totale. Pour autant, cela implique que les tailles des molécules soient bien différentes. Or pour répondre à la problématique des échappements de moteurs diesel où il est question de séparer les NO_x de l'eau et du CO₂, les conditions ne sont pas respectées. Le diamètre moléculaire de NO ou NO₂ est trop proche de celui de l'eau et du CO₂ pour qu'une telle séparation puisse avoir lieu. Pour la même raison, l'idée d'une séparation cinétique est compromise. En effet, si la diffusivité moléculaire augmente avec la masse et le diamètre moléculaires (ANNEXE 6), les caractéristiques des molécules à séparer sont trop proches les unes des autres pour envisager une séparation viable. La séparation est donc thermodynamique. Par exemple, la Figure 38 et la Figure 39 montrent que la zéolithe faujasite, NaY, est un matériau approprié pour séparer le CO₂ de l'azote³¹⁰. Une partie concave prononcée d'une isotherme de type I caractérise une forte affinité d'adsorption. Cette singularité se retrouve chez le CO₂ mais pas en présence d'azote. Aussi, pour une même pression et une même température, la quantité de CO₂ adsorbée est nettement supérieure à celle de l'azote. La zéolithe faujasite NaY est donc sélective. Elle peut se quantifier à partir du rapport de l'expression des constantes d'équilibre de chaque espèce adsorbée et des chaleurs isostériques (Éq. 67)³¹¹.

$$\eta = \frac{b_{CO_2}}{b_{N_2}} = \frac{b_{\infty}^{CO_2} \exp(q_{st}^{CO_2}/RT)}{b_{\infty}^{N_2} \exp(q_{st}^{N_2}/RT)} \sim \exp\left(\frac{q_{st}^{CO_2} - q_{st}^{N_2}}{RT}\right)$$

Éq. 67

Avec l'approximation $b_{\infty}^{CO_2} \sim b_{\infty}^{N_2}$ et les valeurs numériques de la chaleur isostérique déterminée pour les deux gaz, l'efficacité est estimée à plus de 95% à 303 K :

$$\eta \sim \exp\left(\frac{30390 - 18950}{8,32 \times 303}\right) = 95,5\%$$

³¹⁰ Delachaux, F. (2018). Étude de la faisabilité d'un procédé d'adsorption gaz-solide pour le traitement des NO_x et CO en présence d'eau : application aux émissions de moteurs diesel en espaces confinés, Thèse de l'Université de Lorraine

³¹¹ Delachaux, F. (2018). Étude de la faisabilité d'un procédé d'adsorption gaz-solide pour le traitement des NO_x et CO en présence d'eau : application aux émissions de moteurs diesel en espaces confinés, Thèse de l'Université de Lorraine

Le résultat est sans appel. L'azote s'adsorbe nettement moins que le CO₂ sur la NaY. Ce résultat est bien connu. C'est la raison pour laquelle, si la faujasite peut être utilisée pour séparer le CO₂ de l'azote, celui-ci est aussi régulièrement utilisé comme gaz vecteur ou diluant lors de la détermination d'isothermes en laboratoire puisqu'il s'adsorbe faiblement sur la plupart des médias. Cependant, ce calcul et les conclusions qui en découlent proviennent d'expériences menées en présence des espèces seules. Les éventuelles interactions intramoléculaires ne sont pas quantifiées. C'est pourquoi davantage d'investigations en co-adsorption sont nécessaires pour s'assurer du résultat final.

Les méthodes expérimentales et numériques mises en œuvre, dont les résultats ont été exploités et commentés dans cette partie ont été appliquées au couple CO₂ - azote. Les objectifs du travail mené actuellement ne concernent pas la séparation de ces deux gaz. L'intérêt d'étudier le comportement du CO₂ et de l'azote est de confirmer la fiabilité des méthodologies proposées (isostères, identification paramétrique, calcul de la sélectivité) afin d'asseoir d'autres méthodes principalement numériques comme l'utilisation de la DFT en modélisation moléculaire (§ 2.8 page 123). Le tandem CO₂ azote est un « couple test » qui a été étudié sous toutes ses facettes dans la littérature. Il permet ainsi de valider ces approches qui sont depuis peu appliquées au piégeage du NO et du NO₂ présents dans l'échappement diesel. L'une des difficultés dans ce cas de figure est la présence d'eau, en relativement grande quantité, et de CO₂ comparé à la concentration en NO_x. Bien entendu, l'échappement d'un moteur thermique contient principalement de l'azote. Cependant, les résultats commentés ci-dessus ont montré que l'azote est faiblement adsorbé. *A priori*, la sélectivité avec les NO_x est suffisamment importante pour négliger son implication. En revanche, l'eau et le CO₂ ont une telle affinité avec les zéolithes, les MOF et d'autres matériaux microporeux comme les argiles que leur action ne peut être écartée. Le travail à mener consiste à trouver des média adsorbants sélectifs afin de piéger les NO_x sans adsorber le CO₂ et l'eau. Le but est de ne pas saturer le matériau de molécules « inoffensives » au détriment des espèces ciblées. C'est l'objet de la proposition NOA (ANR-20-CE08-0024) en réponse à l'appel à projets générique 2020 (AAPG 2020) de l'ANR (ANNEXE 19).

2.6.2 La dynamique

Cette partie ne porte pas sur l'étude de la vitesse du phénomène d'adsorption à proprement parler. Il s'agit davantage de la modélisation du procédé d'adsorption dans son ensemble qui tient compte de la transformation des espèces à la surface du solide mais aussi de leur transport. Il n'est pas rare de considérer que l'adsorption est une étape bien plus rapide que les transports et les transferts. En conséquence, lors de l'adsorption d'une espèce gazeuse à la surface d'un solide que cela se passe au sein d'un macropore ou d'un micropore, l'hypothèse d'un équilibre atteint entre les espèces *A* et *AS* est acceptée.

La mise en forme des équations qui caractérisent le contacteur permet d'étudier la cinétique du phénomène et par la même occasion de déterminer les paramètres qui le définissent. Il s'agit d'étudier le transport des entités gazeuses au sein d'une phase solide jusqu'à leur adsorption et parfois leur transformation. Lorsque la structure du solide le permet, la migration des espèces adsorbées au sein des micropores est prise en compte (§2.5.2 page 87). Le principal objectif est de proposer des modèles macroscopiques de transport et de réaction des espèces dans les pores et de les insérer au cœur d'un modèle plus global caractérisant le fonctionnement dynamique du procédé.

Le point commun entre les trois exemples d'applications cités en introduction est le transport d'espèces chimiques au sein d'une phase hétérogène constituée d'une phase continue gazeuse et d'une phase

dispersée solide, parfois poreuse voire microporeuse au sein de laquelle l'adsorption d'un composé se produit. La méthodologie proposée s'applique aux trois exemples.

La concentration en espèce gazeuse ciblée peut être prédite en fonction du temps et de l'espace à partir d'un modèle qui représente au mieux les phénomènes de transports et de réactions chimiques qui se déroulent au sein des deux phases. L'ensemble des équations mathématiques nécessaires est connu via la littérature. En revanche, il manque parfois les ordres de grandeur de paramètres comme la diffusivité au sein des micropores, \mathcal{D}_{AS}^0 , une enthalpie d'adsorption, ΔH_{ads}^0 ou une loi de vitesse de réaction chimique. Pour combler ces manques, des expériences doivent être réalisées. Elles peuvent être nombreuses et très chronophages. C'est pourquoi, au-delà de l'écriture du modèle et du cheminement intellectuel nécessaire à la compréhension des phénomènes, il s'agit (i) de déceler l'étape de transfert limitante qu'il faut absolument prendre en compte dans le modèle, (ii) d'évaluer la sensibilité des paramètres nécessaires pour leur identification et (iii) de déterminer les leviers qui permettront d'intensifier le processus d'adsorption comme les caractéristiques géométriques du contacteur et de la phase solide. La solution n'est pas universelle. Elle dépend avant tout de l'étude concernée : le fonctionnement de la cémentation gazeuse basse pression est à bien des égards différents du traitement d'un échappement diesel par adsorption gaz solide. A commencer par la pression et la température de fonctionnement. Aussi, l'état de surface des pièces métalliques à cémenter est *a priori* rugueuse et peu poreuse. A contrario, les zéolithes, le charbon, voire les MOFs proposent des structures microporeuses pour piéger sélectivement les gaz toxiques. Dans le premier cas, le transfert limitant est probablement le transfert externe (en dehors de la diffusion du carbone en phase solide) : la conductance, k , au transfert est le paramètre clé. En revanche, l'utilisation de solide microporeux nécessite de connaître la diffusivité moléculaire puisqu'*a priori* l'étape limitante risque d'être la migration au sein des micropores.

Cependant une analogie existe entre ces différentes applications et une méthodologie commune peut être appliquée. Cette dernière n'est pas novatrice. Elle s'appuie sur un bilan matière effectué sur un volume infinitésimal du contacteur où les phénomènes de transport et de réactions chimiques sont pris en compte. Afin d'alléger le calcul, des hypothèses simplificatrices peuvent être posées en fonction de l'application ciblée.

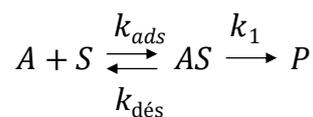
1. Dans beaucoup de procédés la phase gazeuse est habituellement mise en mouvement forcée. Lors de la cémentation gazeuse, l'acétylène est transporté, en continu, à l'aide d'une pompe à vide. Pour le traitement d'un échappement diesel, la force motrice provient de l'explosion du carburant au sein des pistons ; elle procure aux produits de la réaction de combustion, une quantité de mouvement qui permet leur échappement. L'écoulement est supposé, dans les deux cas, très fortement convectif. Ainsi il n'est pas rare de négliger la diffusion aux dépens de la convection³¹². Cependant il existe des situations comme le fonctionnement d'un capteur passif, où l'écoulement de la phase gazeuse s'effectue à des vitesses très faibles. Le régime hydrodynamique est *a priori* laminaire. Dans ce cas, la diffusion ne peut plus être négligée.
2. Les valeurs extrêmes de la pression et de la température influencent certains paramètres comme la diffusivité moléculaire. C'est le cas en cémentation gazeuse basse pression qui se déroule à haute température et basse pression (ANNEXE 6). De la dispersion peut être observée et doit être prise en compte dans le modèle.

³¹² Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (1960). Transport Phenomena. Chemical Engineering Department, University of Wisconsin-Madison, John Wiley & Sons, Inc. New York.

3. Le transport des espèces chimiques s'effectue dans les trois directions de l'espace. Cependant, il est courant de réduire le problème à deux dimensions voire à une quand la géométrie du système étudié le permet³¹³.
4. Le procédé est supposé isotherme. Rien n'est moins sûr. En cémentation gazeuse, la température du four est comprise entre 800°C et 950°C. Il n'est pas rare de trouver des points froids où justement des HAP se condensent (ANNEXE 22). La température surfacique des pièces est difficilement atteignable et il serait réducteur de penser que l'ensemble est homogène en température. En ce qui concerne l'adsorption des NO_x, le processus est exothermique. Il s'accompagne tout naturellement d'un dégagement de chaleur. Pourtant en première approximation, l'hypothèse d'une température constante est posée pour les deux applications. En revanche, les équations de bilan thermique seront prises en compte lors des expériences menées pour déterminer la loi de vitesse de réaction surfacique en cémentation basse pression pour (i) un besoin de précision et (ii) montrer la viabilité de l'hypothèse.

2.6.2.1 Lois de vitesse

Soit A l'espèce suivie et S le solide sur lequel A va s'adsorber puis réagir pour former AS , l'entité adsorbée. P correspond aux éventuels produits formés à partir de la transformation de AS . L'étape d'adsorption est une réaction équilibrée caractérisée par deux constantes de vitesse, k_{ads} et $k_{dés}$. La réaction chimique de formation de P est seulement modélisée par un acte élémentaire, irréversible, dont la constante de vitesse est noté k_1 (Éq. 69) :



Éq. 69

La forme générale de la loi de vitesse suit la relation suivante (Éq. 70 -ANNEXE 13) :

$$r = \frac{dC_P}{dt} = k_2 \frac{k_{ads} C_A C_S}{k_{ads} C_A + k_{dés} + k_1}$$

Éq. 70

Il s'agit aussi de la méthodologie Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson couramment adoptée pour étudier les phénomènes impliqués aux surfaces, en réactions catalytiques.

Concrètement, la concentration d'une des espèces chimiques est suivie au cours du temps, en sortie du contacteur. Ensuite, une identification paramétrique permet à partir de la courbe obtenue de déterminer les différentes inconnues intervenant dans la loi de vitesse. Des expériences à différentes températures doivent être menées puisque les constantes d'équilibre et de vitesses en dépendent.

Cependant, plusieurs difficultés peuvent intervenir :

1. Le produit P , dont la concentration doit être mesurée au cours du temps, ne désorbe pas. Ainsi, il n'est pas possible d'évaluer sa concentration en continu. Sa masse au sein du solide doit être déterminée au cours du temps par une méthode analytique appropriée : thermogravimétrie, par

³¹³ La pose des équations prend en compte le transport d'une seule espèce au sein d'un mélange gazeux en mouvement. Il s'agit de l'acétylène pour la cémentation gazeuse basse pression ou de NO₂ dans le cas de la problématique diesel ou du développement d'un capteur passif.

exemple ; c'est le cas de la cémentation gazeuse basse pression où il est difficile d'évaluer la prise en masse en carbone.

2. Le produit P désorbe mais la réaction chimique est plus rapide que la vitesse de l'analyse.
3. La part du réactif A qui n'a pas réagi (cas de la cémentation) est mesurable mais il est en trop grande quantité pour déceler, lors de la mesure de sa concentration, une variation significative.
4. Plusieurs réactions s'effectuent en parallèle ou consécutivement.

Enfin, dans le cas de la cémentation gazeuse plusieurs espèces peuvent être susceptibles de s'adsorber pour réagir ensuite afin de libérer leur atome de carbone. Toutefois la grande quantité d'acétylène utilisée nous invite, en première approximation, à considérer uniquement cet hydrocarbure. Dans le cas du piégeage des NO_x , le problème est plus complexe puisqu'il faut tenir compte de l'adsorption et de la réaction chimique de chaque espèce à la surface ainsi que les éventuelles interactions entre les molécules. Il en est de même pour le capteur passif dont l'efficacité de fonctionnement dépend de la prise en compte de son l'environnement : nature, nombre et concentration des composés chimiques. Le modèle proposé ici tente de comprendre le fonctionnement d'un procédé en explicitant les transports et les réactions chimiques d'une seule espèce chimique. Toutefois, il existe des modèles plus complexes qui tiennent compte du nombre de produits^{314,315}.

2.6.2.2 En présence d'un média peu poreux

Le bilan matière en espèce chimique, A , en transitoire et en présence d'éventuelles réactions chimiques (Éq. 71) sur la surface $dx dz$ (Figure 43), s'écrit (Éq. 72) :

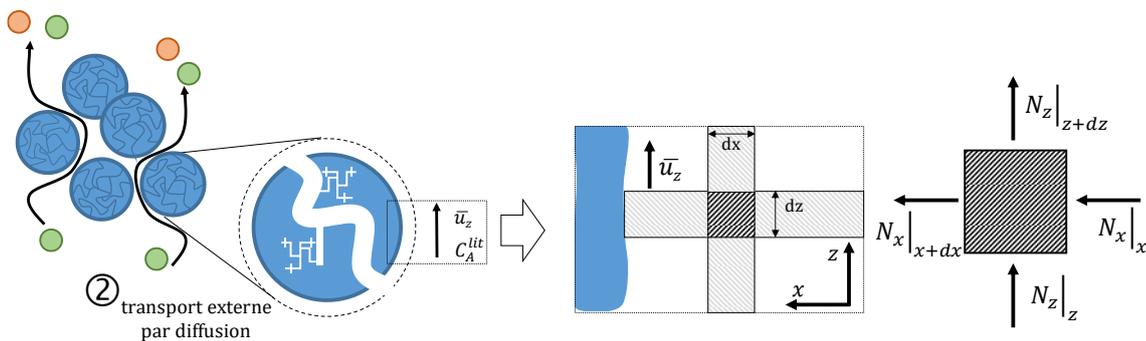
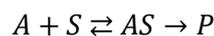


Figure 43 : Adsorption au sein d'un milieu peu poreux – Cellule infinitésimale à deux dimensions pour effectuer le bilan matière



Éq. 71

$$\{accumulation\} + \{entrée\} - \{sortie\} + \{production\} = 0$$

³¹⁴ Vuong, F. (2016). Modélisation du comportement des cartouches de protection respiratoire : exposition à des atmosphères complexes de vapeurs organiques et effet des cycles d'utilisation. Thèse Université de Lorraine

³¹⁵ Chauveau, R., Grévilot, G., Marsteau, S., & Vallières, C. (2013). Values of the mass transfer coefficient of the linear driving force model for VOC adsorption on activated carbons. Chemical Engineering Research and Design, 91(5), 955–962. doi:10.1016/j.cherd.2012.09.019

Éq. 72

Il vient l'Éq. 73 dont la démonstration de chaque terme se situe en ANNEXE 14.

$$\varepsilon_{lit} \frac{\partial C_A}{\partial t} + \rho_{app} \frac{\partial C_{AS}}{\partial t} + u_z \frac{\partial C_A}{\partial z} - \mathcal{D}_{axiale} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} + r = 0$$

Éq. 73

L'étape limitante est supposée être le transfert externe. Les autres étapes sont considérées comme instantanées. Le terme d'accumulation ($\partial C_{AS}/\partial t$) représente la vitesse de la transformation de A à la surface. Il s'agit du flux de matière adsorbé. Puisqu'il est égal au flux de transfert externe, il s'exprime à partir d'une différence de concentration et d'une constante de transfert de matière externe, k_{ext} (Éq. 74 - § 2.4 Transfert externe, page 77).

$$\frac{\partial C_{AS}}{\partial t} = k_{ext} \left(C_{AS} - \frac{C_A}{\rho_{app}} \right)$$

Éq. 74

Avec :

C_{AS} la concentration de l'adsorbat AS, par unité de masse de solide en mol/kg,

C_A , la concentration de l'espèce gazeuse A, en mol/m³,

k_{ext} , la constante de transfert externe, en s⁻¹,

et ρ_{app} , la masse-volumique apparente du milieu poreux (Éq. 75):

$$\rho_{app} = \frac{m_{solide}}{V_{total}} = (1 - \varepsilon_{lit}) \frac{m_{solide}}{V_{solide}} = (1 - \varepsilon_{lit}) \rho_{solide}$$

Éq. 75

La constante de transfert externe s'exprime en fonction de la conductance au transfert externe, k (m/s) caractérisant la dynamique de la couche limite, de l'aire spécifique, a (m²/kg) et de la masse volumique du gaz, ρ_g .

$$k_{ext} = \rho_g k a$$

Éq. 76

La difficulté de l'Éq. 74 se situe dans la détermination de la concentration de l'espèce adsorbée à la surface de la paroi solide, C_{AS} . Cette grandeur est difficilement atteignable. Pour lever ce verrou technique, l'adsorption est supposée plus rapide que le transfert externe. Ainsi, à l'approche de la paroi, l'espèce chimique est adsorbée instantanément. L'équilibre thermodynamique est atteint. La concentration en AS est liée à celle en A par la relation d'équilibre si l'isotherme est modélisable (Éq. 61-Figure 39) :

$$C_{AS} = C_{AS}^0 \frac{b' C_A}{1 + b' C_A}$$

Les termes b' ($= bRT$) et C_{AS}^0 sont déterminées lors de l'étude thermodynamique des équilibres gaz solide.

Le terme réactionnel s'exprime à partir des lois de vitesse des réactions en phase gazeuse. Il est supposé nul lors d'une application de purification d'un gaz par exemple. En revanche, en cémentation gazeuse basse pression, les réactions de pyrolyse sont nombreuses. Le logiciel ChemKin® est utilisé uniquement en vue de déterminer le terme réactionnel. Pour donner un ordre de grandeur T. Bensabath a proposé un mécanisme de transformation des espèces chimiques avec 1265 actes élémentaires caractérisés par leur loi d'Arrhenius et qui fait intervenir 535 espèces chimiques³¹⁶.

Les conditions limites et initiales sont les suivantes:

- en $z = 0$, $C_A = C_A^{ent}$
- en $z = H$, $\partial C_A / \partial z = 0$
- $t = 0$, $\forall z$, $C_A = 0$

La résolution du système numérique (Éq. 56, Éq. 73- Éq. 76) permet de tracer l'évolution de la concentration en fonction du temps et de l'espace. Les simulations effectuées évaluent l'influence de la vitesse moyenne en fût vide, de la dispersion axiale et radiale et de la conductance, k sur la concentration en A au cours du temps.

2.6.2.3 En présence d'un média macro et méso poreux

L'objectif est de représenter la courbe de percée qui caractérise le contacteur et ses conditions opératoires. Il s'agit de déterminer l'évolution de C_A en sortie du contacteur en fonction du temps. L'espèce A circule à la fois au sein de la phase continue et dans les pores du média solide. Il n'existe pas de volume infinitésimal qui après intégration du bilan matière en A représente le contacteur dans son ensemble. La présence de deux phases nous oblige à effectuer un bilan matière sur deux volumes distincts caractérisant d'une part la phase continue gazeuse avec le lit granulaire et d'autre part la phase solide et les phénomènes qui s'y produisent. La continuité de la matière entre les deux phases est assurée par l'égalité des flux de matière au sein de la particule et dans le film laminaire.

Le transport de A au sein de la phase continue s'écrit (Éq. 77 - Figure 43):

$$\varepsilon_{lit} \frac{\partial C_A}{\partial t} + \rho_{app} \frac{\partial q}{\partial t} + u_z \frac{\partial C_A}{\partial z} - \mathcal{D}_{axiale} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = 0$$

Éq. 77

Avec $\partial q / \partial t$ le flux de matière transféré au sein de la particule en mol/kg.s. Dans la partie précédente, il correspondait au flux adsorbé. Or l'adsorption n'a plus lieu à la surface de la particule mais en son sein. $\partial q / \partial t$ s'exprime en fonction de la constante de transfert caractérisant le transport à travers le film laminaire et de la force motrice représentée par la différence entre la concentration en A dans la phase continue et celle dans la particule, à l'entrée du macropore, en $r = R$ (Éq. 78).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{k_{ext}}{\rho_{app}} \left(C_{Ap} \Big|_{r=R} - C_A \right)$$

Éq. 78

Avec

$$k_{ext} = \rho_g k a$$

³¹⁶Bensabath, T., Monnier, H., & Glaude, P.-A. (2016). Detailed kinetic modeling of the formation of toxic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) coming from pyrolysis in low-pressure gas carburizing conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122, 342-354. doi:10.1016/j.jaap.2016.09.007

L'écriture d'un bilan massique sur un volume infinitésimal d'une tranche d'un macropore permet de décrire le transport de la matière par diffusion (Figure 44).

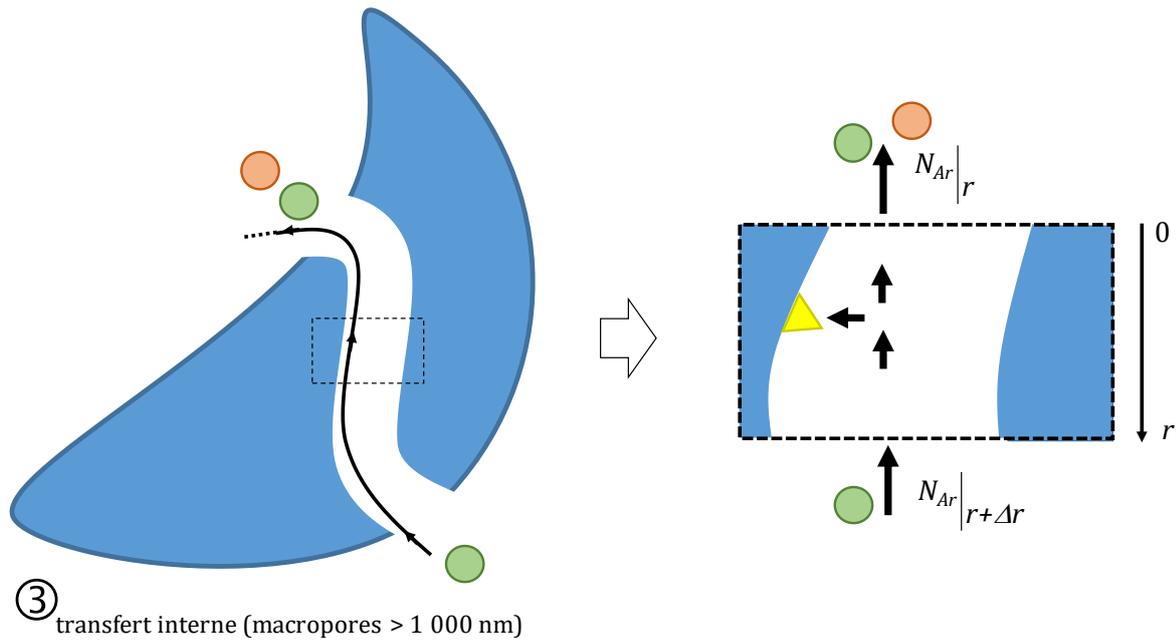


Figure 44 : Bilan matière sur une section d'un macropore – utilisation des coordonnées sphériques en cas de forme sphérique du solide

Si la phase solide s'apparente à un lit granulaire où les particules sont supposées se comporter comme des sphères, l'utilisation des coordonnées sphériques est adaptée. Dans le cas de pièces de taille beaucoup plus grande, il n'est pas rare de trouver un formalisme cartésien dans la littérature pour expliciter le bilan matière. L'écart obtenu à partir de calculs menés en coordonnées cartésiennes n'est pas notable³¹⁷. Cela provient de la faible influence de la forme que prend le solide qu'elle soit parallélépipédique, cylindrique ou sphérique, sur la diffusion et l'adsorption au sein du solide poreux. La porosité et la tortuosité dépendent peu de la forme du grain ; il s'agit plutôt d'une question d'échelle.

L'élément de volume comprend une phase gazeuse au sein des pores et une surface solide. Le bilan donne l'Éq. 79. Les détails de ce calcul se trouvent en ANNEXE 15.

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{A_p}}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \rho_p \frac{\partial C_{AS}}{\partial t} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \mathcal{D}_A \frac{\partial C_{A_p}}{\partial r} \right) + r_A = 0$$

Éq. 79

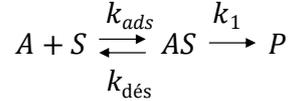
Il est acceptable de considérer que les espèces chimiques sont en équilibre thermodynamique au sein des macro- et des mésopores. En effet, l'adsorption et les éventuels réactions chimiques de surface sont supposées plus rapides que la diffusion des espèces gazeuses. La concentration en AS est calculée à partir d'une expression de l'isotherme d'équilibre, ici représentée par le modèle de Langmuir.

³¹⁷Levenspiel, O. (1972). Chemical Reaction Engineering. 2nde édition, John Wiley & Sons, ISBN 0-471-53019-0

$$C_{AS} = C_{AS}^0 \frac{b' C_{Ap}}{1 + b' C_{Ap}}$$

Éq. 80

Quant à l'éventuelle réaction chimique supplémentaire, l'expression de la loi de vitesse s'écrit :



$$r_A = + \frac{dC_P}{dt} = k_1 \frac{k_{ads} C_{Ap} C_S}{k_{ads} C_{Ap} + k_{dés} + k_1}$$

Éq. 81

Avec $C_S = C_{AS}^0$ (ANNEXE 13).

Les conditions limites et initiales sont les suivantes :

- en $z = 0$, $C_A = C_A^{ent}$
- en $r = 0$ (centre de la particule) :

$$\frac{dC_{Ap}}{dr} = 0$$

Éq. 82

- en $z = H$, $\partial C_A / \partial z = 0$
- en $r = R$ (périphérie de la particule) :

$$-\frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \mathcal{D}_A \frac{\partial C_{Ap}}{\partial r} \Big|_{r=R} = k_{ext} (C_{Ap} \Big|_{r=R} - C_A)$$

Éq. 83

- $t = 0, \forall z, \forall r, C_A = C_{Ap} = 0$

Éq. 84

2.6.2.4 En présence d'un média microporeux

Cette partie concerne uniquement les solides microporeux. Les analyses structurales (MEB, DRX) montrent que ces matériaux se trouvent sous forme d'agglomérats de cristaux microstructurés. Le « vide » laissé entre les cristaux agglomérés forme un réseau de macro et de mésopores où les molécules diffusent de la surface du granulé vers le cristal. A son approche, elles s'adsorbent au sein de ses micropores où elles peuvent migrer³¹⁸.

Le système d'équations à résoudre contient toujours le bilan qui représente le transport en phase continue. A cela se rajoute, le bilan au sein des micro pores où la migration intervient, l'équilibre d'adsorption et éventuellement la réaction chimique (Éq. 77 et Éq. 78).

318 Do, D. D. (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Vol.2, Imperial College Press, London. ISBN: 1860943829 9781860943829, page 767

$$\varepsilon_{lit} \frac{\partial C_A}{\partial t} + \rho_{app} \frac{\partial q}{\partial t} + u_z \frac{\partial C_A}{\partial z} - \mathcal{D}_{axiale} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = 0$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{k_{ext}}{\rho_{app}} \left(C_{Ap} \Big|_{r=R} - C_A \right)$$

Le bilan de matière s'effectue sur un volume de solide poreux qui contient des macro- et des micropores. La Figure 45 schématise les entrées et les sorties de la matière du volume de calcul à travers des pores de différentes tailles (pointillés noirs). Dans le cas de cristaux tels que des zéolithes ou des MOF, la dimension microporeuse demande d'ajouter le flux transporté de la phase adsorbée par migration au sein des micropores (Éq. 85).

$$N_{AS} = -\mathcal{D}_{AS}^0 \rho_p \frac{\partial C_{AS}}{\partial r}$$

Éq. 85

Le bilan de matière s'exprime en coordonnées sphériques comme (Éq. 86) ³¹⁹:

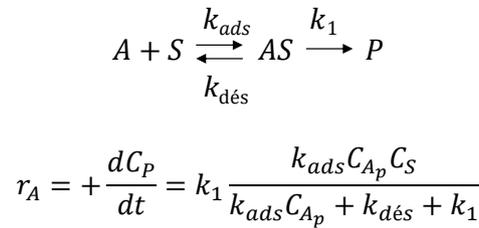
$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{Ap}}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \rho_p \frac{\partial C_{AS}}{\partial t} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \left[\frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \mathcal{D}_A + (1 - \varepsilon_p) \mathcal{D}_{AS}^0 \rho_p \frac{C_{AS}}{C_{Ap}} \right] \right) \frac{\partial C_{Ap}}{\partial r} + r_A = 0$$

Éq. 86

La concentration en espèce adsorbée C_{AS} s'obtient à partir de l'isotherme d'équilibre modélisée (Éq. 80).

$$C_{AS} = C_{AS}^0 \frac{b' C_{Ap}}{1 + b' C_{Ap}}$$

Le terme réactionnel s'exprime de la façon suivante (Éq. 81) :



Avec $C_S = C_{AS}^0$ (ANNEXE 13).

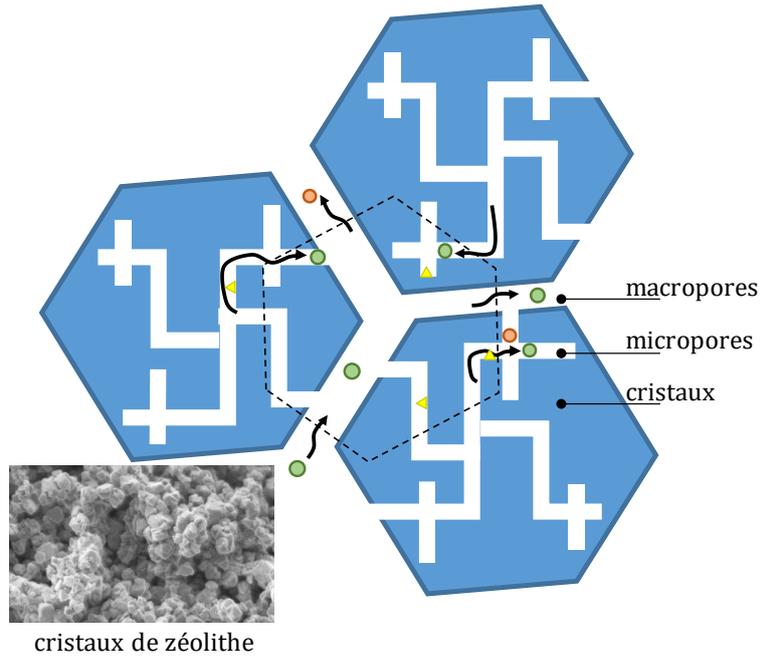


Figure 45 : Bilan matière sur un élément de volume () contenant des macro- et des micro pores

ε_p est le rapport entre le volume macro- mésoporeux et le volume poreux total. Ainsi $(1 - \varepsilon_p)$ correspond à la fraction de micropores. Le terme $(\varepsilon_p/\tau_p)\mathcal{D}_A$ caractérise la diffusion macro- mésoporeuse qui tient compte de la tortuosité des pores . Quant à \mathcal{D}_{AS}^0 , elle correspond à la diffusivité intra cristalline appelée aussi diffusion de surface responsable de la migration³²⁰. Enfin, k_{ext} s'exprime en fonction du coefficient de transfert, k ($k_{ext} = \rho_g k a$) qui s'obtient à partir du nombre de Sherwood (§ 2.4.1 page 78).

Les conditions limites et initiales sont les suivantes :

En $r = 0$:

$$\frac{dC_{A_p}}{dr} = 0$$

Éq. 87

En $r = R$, l'équation de continuité du flux de matière où le flux transporté à travers le film laminaire s'identifie au flux transféré dans la particule et s'écrit :

$$-\left[\frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \mathcal{D}_A + (1 - \varepsilon_p) \mathcal{D}_{AS}^0 \rho_p \frac{C_{AS}}{C_{A_p}} \right] \frac{\partial C_{A_p}}{\partial r} \Big|_{r=R} = k_{ext} (C_A|_{r=R} - C_A^{lit})$$

Éq. 88

$$t = 0, \forall z, \forall r, C_A = C_{A_p} = 0$$

³²⁰ Chauveau, R. (2014). Modélisation multiparamètre du phénomène d'adsorption : détermination du temps de percée des cartouches de masques à gaz. Thèse Université de Lorraine

Lors de la modélisation du comportement transitoire du contacteur, le choix de la complexité du modèle va dépendre de l'application visée. En cémentation gazeuse basse pression, l'absence d'un milieu poreux permet de supposer que l'adsorption et les réactions surfaciques ont lieu uniquement à la périphérie des pièces. En revanche lors de la purification d'un gaz par adsorption sur un milieu microporeux, la taille des granulés, la migration, la présence de micropores, etc, doivent être pris en compte pour dimensionner correctement le contacteur. En effet, le modèle complet permet alors de montrer l'influence de plusieurs paramètres comme les diffusivités, le diamètre des particules et la taille des pores sur la forme de la courbe de percée. Ces données sont d'une grande utilité lors de l'étape de la mise en forme des granulés pour une application industrielle. Elles détermineront la forme optimale des granulés à synthétiser : *le shaping*.

2.7 Loi de vitesse surfacique et verrous technologiques

La modélisation d'un procédé nécessite de savoir si la surface solide est le siège de réactions chimiques et si tel est le cas de connaître les lois de vitesse. Il s'agit du verrou scientifique et technologique le plus difficile à lever. Pour atteindre les paramètres cinétiques et thermodynamiques qui caractérisent une réaction chimique, des expériences doivent être menées. Il suffit le plus souvent de suivre la concentration d'une espèce formée ou d'un réactif consommé, à différentes températures, au cours du temps. Ce travail permet d'atteindre une vitesse moyenne, une constante de vitesse (loi d'Arrhenius) et un ordre de réaction lorsqu'il en existe un. Cependant, l'étude se complique lorsque les réactions chimiques ont lieu à la surface d'un solide ou en son sein ou lorsqu'elles sont très rapides.

L'impossibilité de mesurer une concentration ou une température dans un solide d'une part, et la lenteur du système analytique en aval du procédé empêchant de mettre en évidence l'évolution d'une concentration au cours du temps d'autre part, sont les raisons de cette difficulté. Quand bien même, l'estimation de la concentration et de la température nécessite des mesures indirectes au sein du flux gazeux. Ces dernières peuvent ne pas être identiques à celles proches de la paroi solide voire dans les pores. Des phénomènes connexes comme les transferts internes et externes de la matière et de la chaleur sont à même de fausser leur valeur et ainsi l'expression de la cinétique. La mise en œuvre expérimentale est donc fastidieuse car elle demande de développer un montage adéquat en laboratoire et de travailler dans des conditions opératoires imposant le régime chimique^{321,322}. Autrement dit, la mesure de la concentration des espèces chimiques et de la température doit être suffisamment proche de celle au sein des pores pour les supposer identiques et les imputer à la réaction chimique de surface dite « vraie », celle qui caractérise uniquement la transformation de la matière (§2.6.2.1, Lois de vitesse page 106, ANNEXE 13).

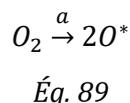
La méthodologie utilisée pour mener à bien ces expériences repose sur (i) la résolution des équations de bilans, transports et transformation de la matière appliquées aux réacteurs polyphasiques catalytiques gaz solide, (ii) l'utilisation d'un protocole opératoire adapté, celui-ci inclut le choix réacteur, (iii) des campagnes d'expériences judicieusement choisies pour, (iv) effectuer une identification paramétrique afin de déterminer les éléments manquants, comme les paramètres de la relation d'Arrhenius, l'influence des concentrations, l'ordre de la réaction.

Les exemples proposés dans ce manuscrit n'impliquent pas de catalyseur à proprement parlé. Cependant, en cémentation basse pression, la réaction de décomposition de l'acétylène sur une surface métallique est analogue à une catalyse par le fer. De même, l'adsorption des NO_x au sein d'une zéolithe

³²¹ Villiermaux, J. (1982). Génie de la réaction chimique. Technique et Documentation (Lavoisier). ISBN 2-85206-132-5

³²² Levenspiel, O. (1972). Chemical Reaction Engineering. 2nde édition, John Wiley & Sons, ISBN 0-471-53019-0

s'accompagne de la formation de liaisons électrostatiques (physisorption) voire de liaisons covalentes avec le cation compensateur de charge. D'ailleurs, la cinétique d'apparition de nouvelles espèces est parfois augmentée par la présence du solide. C'est le cas de l'oxydation du NO en NO₂ en présence d'oxygène qui, adsorbé sur une surface, a (m²/kg) se décompose pour former une espèce radicalaire, plus réactive^{323,324,325,326,327,328,329,330,331,332} (Éq. 89).



La cinétique est plus rapide en présence du milieu poreux qu'en phase gazeuse³³³. C'est pour ces raisons que le formalisme, exposé et détaillé dans la littérature^{334,335} pour le dimensionnement des réacteurs catalytiques, a été utilisé. Il en découle des nombres adimensionnels sur lesquels la méthodologie s'appuie afin de déterminer les différents régimes réactionnels et effectuer les bons choix (géométrie du réacteur, forme du solide, débit, vitesse, etc)^{336,337} pour atteindre la loi de vitesse « vraie » de la réaction chimique.

2.7.1 Le critère de Thiele

Le critère de Thiele, Φ_s^2 , permet de comparer la vitesse de la réaction chimique de surface, r_s , en mol/m³s (Éq. 91), au transfert interne des espèces. La forme de son expression dépend de l'ordre de la réaction. Dans le cas simple d'une réaction du premier ordre, il obéit à l'expression suivante (Éq. 90, Figure 46)³³⁸:

$$\Phi_s^2 = \frac{r_s L^2}{D_A C_A^s}$$

Éq. 90

Avec,

³²³ Delachaux, F., Vallières, C., Monnier, H., & Lecler, M.-T. (2018). Experimental study of NO and NO₂ adsorption on a fresh or dried NaY zeolite: influence of the gas composition by breakthrough curves measurements. *Adsorption*. doi:10.1007/s10450-018-9989-3

³²⁴ Monticelli, O., Loenders, R., Jacobs, P. A., & Martens, J. A. (1999). NO_x removal from exhaust gas from lean burn internal combustion engines through adsorption on FAU type zeolites cation exchanged with alkali metals and alkaline earth metals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 21(3), 215–220. doi:10.1016/S0926-3373(99)00025-9

³²⁵ Sedlmair, C., Gil, B., Seshan, K., Jentys, A., & Lercher, J. A. (2003). An in situ IR study of the NO_x adsorption/reduction mechanism on modified Y zeolites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(9), 1897–1905. doi:10.1039/b209325a

³²⁶ Savara, Aditya, Sachtler, W.M.H., Weitz, E.: TPD of NO₂⁻ and NO₃⁻ from Na-Y: The relative stabilities of nitrates and nitrites in low temperature DeNO_x catalysis. *Appl. Catal. B Environ.* 90, 120–125 (2009). doi:10.1016/J.APCATB.2009.02.024

³²⁷ Szanyi, J., Hun Kwak, J., Burton, S., Rodriguez, J.A., Peden, C.H.F.: Characterization of NO_x species in dehydrated and hydrated Na- and Ba-Y, FAU zeolites formed in NO₂ adsorption. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 150, 164–170 (2006). doi:10.1016/J.ELSPEC.2005.05.007

³²⁸ Szanyi, J., Hun Kwak, J., Moline, R.A., Peden, C.H.F.: The adsorption of NO₂ and the NO + O₂ reaction on Na-Y,FAU: an in situ FTIR investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 4045–4051 (2003). doi:10.1039/B306585E

³²⁹ Szanyi, J., Hun Kwak, J., Peden, C.H.F.: The Effect of Water on the Adsorption of NO₂ in Na- and Ba-Y, FAU Zeolites: A Combined FTIR and TPD Investigation. *J. Phys. Chem. B.* 108, 3746–3753 (2004). doi:10.1021/JP037472V

³³⁰ Borchert, H., Baerns, M.: The effect of oxygen-anion conductivity of metal-oxide doped lanthanum oxide catalysts on hydrocarbon selectivity in the oxidative coupling of methane. *J. Catal.* 168, 315–320 (1997). doi:10.1006/jcat.1997.1662

³³¹ Che, M., Tench, A.J.: Characterization and Reactivity of Molecular Oxygen Species on Oxide Surfaces. Presented at the (1983)

³³² Chi, Y., Chuang, S.S.C.: Infrared and TPD Studies of Nitrates Adsorbed on Tb4O₇, La₂O₃, BaO, and MgO/y-Al₂O₃. *J. Phys. Chem. B.* 104, 4673–4683 (2000). doi:10.1016/j.jhydene.2015.05.098

³³³ Leblanc, E., Jokela, K., Perier-Camby, L., Thomas, G.: Étude physico-chimique des réactions entre oxydes d'azote Application à l'analyse de ces gaz en sortie de systèmes de combustion. *J. Chim. Phys. Physico-Chimie Biol.* 96, 759–777 (1999). doi:10.1051/jcp:1999169

³³⁴ Villiermaux, J. (1982). *Génie de la réaction chimique. Technique et Documentation (Lavoisier)*. ISBN 2-85206-132-5

³³⁵ Levenspiel, O. (1972). *Chemical Reaction Engineering*. 2nde édition, John Wiley & Sons, ISBN 0-471-53019-0

³³⁶ Villiermaux, J. (1982). *Génie de la réaction chimique. Technique et Documentation (Lavoisier)*. ISBN 2-85206-132-5

³³⁷ Levenspiel, O. (1972). *Chemical Reaction Engineering*. 2nde édition, John Wiley & Sons, ISBN 0-471-53019-0

³³⁸ Schaer, E., Cours CNAM, http://gpip.cnam.fr/ressources-pedagogiques-ouvertes/GRCpoly/co/1div_catalytique.html

$$r_s = -\frac{dC_A^s}{dt}$$

Éq. 91

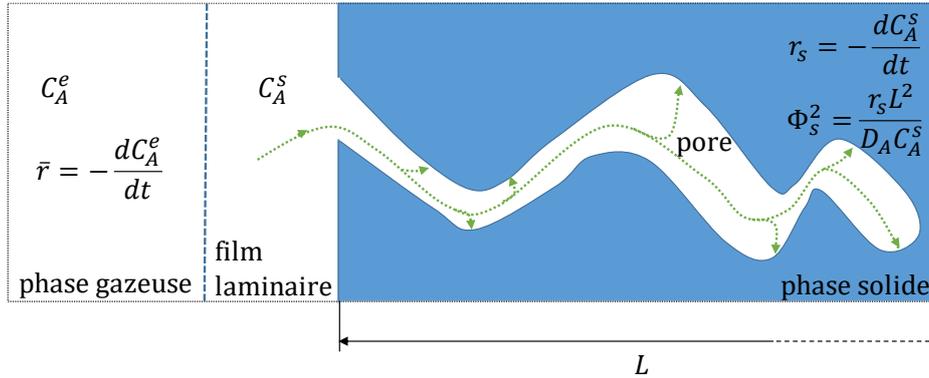


Figure 46 : Schéma et relations explicitant le transport et la réaction chimique à la paroi d'un solide

Le coefficient de diffusivité D_A est un coefficient apparent puisqu'il prend en compte la tortuosité et la porosité du milieu (Éq. 45 page 86). C_A^s représente la concentration en réactif A en phase gazeuse, proche de la paroi, avant son adsorption, en mol/m³. L est la distance caractérisant la forme du solide définie comme le rapport entre le volume occupé par le solide, V_p , (grain de zéolithe ou pièce à cémenter, par exemple) et la surface qu'il offre au gaz, S_p (Éq. 92).

$$L = \frac{V_p}{S_p}$$

Éq. 92

Dans le cas d'une sphère (cas d'un lit granulaire pour le traitement des NO_x) :

$$L = \frac{R}{3}$$

Éq. 93

Dans le cas d'une pièce cylindrique (engrenage à cémenter) :

$$L = \frac{R}{2}$$

Éq. 94

Pour une surface plane (membrane adsorbante pouvant être utilisée lors du développement d'un capteur passif) :

$$L = R$$

Éq. 95

Si Φ_s^2 est supérieur à l'unité, alors cela signifie que la réaction est plus rapide que le transfert interne. En revanche, s'il est inférieur à l'unité alors le transfert de A au sein des pores est plus rapide que la réaction; la réaction, plus lente, est dite limitante. C'est ce qui est souhaité. Toutefois, pour que le régime soit considéré comme chimique, il faut que le critère de Thiele soit nettement inférieur à l'unité. Dans ce cas, le transport n'a pas d'influence sur la valeur des concentrations (réactifs et produits éventuels)

mesurées au sein de la phase gazeuse, à l'extérieur du solide. Ces dernières sont supposées identiques à celles proches de la paroi où ont lieu l'adsorption et la réaction chimique.

Pour autant, l'utilisation du critère de Thiele est difficile pour concevoir un réacteur qui fonctionne en régime chimique. En effet, si l'estimation de L et D_A est envisageable, C_A^s n'est pas mesurable puisqu'il s'agit de la concentration à la paroi, tout comme r_s qui justement est la grandeur recherchée. L'objectif est que la vitesse de la réaction déterminée à partir de mesures globales effectuées au sein de la phase continue, le plus souvent en sortie de réacteur soit égale à r_s . Il faut par conséquent se placer dans ces conditions avantageuses. Les phénomènes connexes à la réaction (transports, inhomogénéité de la température) ne doivent pas interférer sur le résultat de la mesure des paramètres qui caractérisent la vitesse « vraie » de la réaction chimique. Un second critère est utilisé. Il s'agit de l'efficacité du réacteur qui définit son écart à l'idéalité pour la détermination d'une loi de vitesse.

2.7.2 L'efficacité du réacteur

L'efficacité, η_s , est définie comme (Éq. 96) :

$$\eta_s = \frac{\bar{r}}{r_s}$$

Éq. 96

\bar{r} représente la vitesse moyenne au sein de la phase continue du contacteur (Éq. 97) :

$$\bar{r} = -\frac{dC_A^{ext}}{dt}$$

Éq. 97

Et C_A^{ext} correspond à la concentration en A au sein de la phase gazeuse mesurée en sortie du réacteur dont le transport (transfert externe) est supposé non limitant (Figure 46).

η_s représente l'écart entre la vitesse moyenne obtenue expérimentalement, \bar{r} et celle calculée dans les « conditions des pores », r_s indépendante des transferts. Si le transport des espèces chimiques est nettement plus rapide que la réaction, alors \bar{r} est égale à r_s et l'efficacité est de un. Les conditions opératoires mises en œuvre sont en adéquation avec l'objectif de déterminer la vitesse de la réaction : le régime est chimique. Par contre, si la réaction n'est pas limitante alors \bar{r} caractérise à la fois la réaction « vraie » (r_s) mais prend aussi en compte le transport des espèces. Dans ce cas, la vitesse de la réaction dépend des conditions hydrodynamiques, de la géométrie du réacteur et de la phase solide.

La méthodologie appliquée aux réacteurs polyphasiques catalytiques gaz-solide permet de relier l'efficacité du réacteur au critère de Thiele en fonction de la géométrie du solide³³⁹. Les expressions analytiques de l'efficacité montrent qu'elles sont indépendantes des caractéristiques physico-chimiques des espèces et des phases en présence (Éq. 98 et Éq. 99).

Cas d'une surface plane :

$$\eta_s = \frac{th\Phi_s}{\Phi_s}$$

Éq. 98

³³⁹ Villermaux, J. (1982). Génie de la réaction chimique. Technique et Documentation (Lavoisier). ISBN 2-85206-132-5

Cas d'une sphère :

$$\eta_s = \frac{3\Phi_s \coth(3\Phi_s) - 1}{3\Phi_s^2}$$

Éq. 99

La Figure 47 représente l'évolution de l'efficacité du réacteur en fonction du critère de Thiele à température constante. Quelle que soit la forme du solide, l'allure des courbes est sensiblement identique. Ces courbes permettent de délimiter trois zones de fonctionnement.

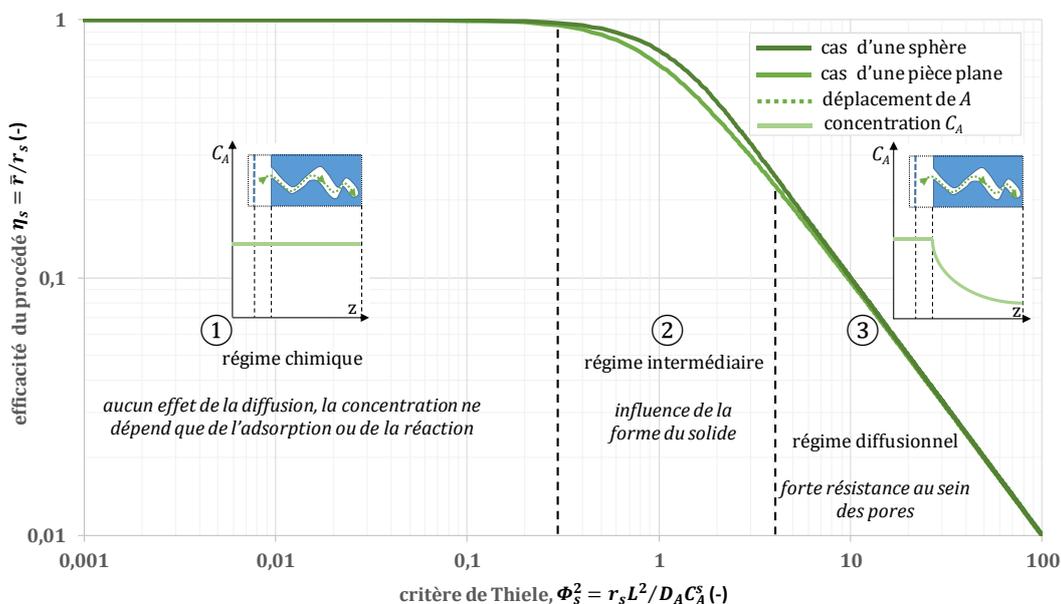


Figure 47 : Evolution de l'efficacité du réacteur en fonction du critère de Thiele – Détails des régimes de fonctionnement lors d'une transformation en milieu polyphasique gaz-solide^{340,341,342} - cas d'une sphère et d'un solide plan – Température homogène

- ① Le régime chimique : l'efficacité est égale à l'unité et le critère de Thiele est inférieur à 0,3. Le transport des espèces par diffusion n'a aucune influence sur leur concentration. Le profil de la concentration au sein du pore est plat. La réaction est limitante.
- ② Le régime intermédiaire : le critère de Thiele est compris entre 0,3 et 3. L'efficacité n'est plus égale à l'unité car la vitesse moyenne mesurée prend en compte le temps mis par l'espèce A à s'approcher de la paroi solide. Le transfert interne n'est pas négligeable. La forme du solide a une légère influence sur l'efficacité. Ce régime n'est pas intéressant.
- ③ Le régime diffusionnel : le transfert interne est limitant. La concentration de A mesurée au sein de la phase continue est différente de celle proche de la paroi du pore où a lieu la transformation.

De ce fait, si l'objectif est de déterminer une loi de vitesse et donc d'atteindre la vitesse « vraie » r_s , il faut se placer en régime chimique. Le protocole expérimental doit être élaboré de sorte que le nombre de Thiele soit inférieur à 0,3 voire 0,1 afin de s'assurer que l'efficacité soit de 100% (zone ①). *A priori*,

³⁴⁰ McGreavy, C. & Cresswell, D.L. (1969), A lumped parameter approximation to a general model for catalytic reactors. Can. J. Chem. Eng., 47: 583-589. doi:10.1002/cjce.5450470618

³⁴¹ Villiermaux, J. (1982). Génie de la réaction chimique. Technique et Documentation (Lavoisier). ISBN 2-85206-132-5

³⁴² Levenspiel, O. (1972). Chemical Reaction Engineering. 2nde édition, John Wiley & Sons, ISBN 0-471-53019-0

l'unique paramètre qui reste à la main du chercheur est la distance caractéristique, L (Éq. 90). Dans ce cas il est préférable de travailler avec des grains de petite taille afin de diminuer la valeur du critère de Thiele (Éq. 93, Éq. 94 et Éq. 95). La diminution de la pression peut permettre d'augmenter la diffusivité moléculaire et ainsi de réduire le critère de Thiele. Néanmoins il faut préalablement s'assurer que la pression n'influence pas d'autres paramètres propres à la loi de vitesse comme le facteur de fréquence A de la loi d'Arrhenius.

Pour autant, ce « levier » géométrique peut de pas être suffisant. L'efficacité et le critère de Thiele comparent uniquement la vitesse de la réaction au transfert interne. Or il est primordial que le transfert externe soit comme le transfert interne plus rapide que la réaction.

2.7.3 Le nombre de Biot

Le nombre de Biot (Éq. 100) compare le transfert externe, représenté par la conductance, k , au transfert interne (Éq. 30), caractérisé par le rapport D_A/L . Avec D_A le coefficient de diffusivité effectif (Éq. 45 - $D_A = (\varepsilon_p/\tau_p) \mathcal{D}_A$).

$$Bi = \frac{kL}{D_A}$$

Éq. 100

Pour s'assurer d'être en régime chimique, ni le transfert interne, ni le transfert externe ne doivent être limitants. Cette condition semble facile à mettre en œuvre puisque le transfert externe est dans de nombreuses situations plus rapide que le transfert interne. En effet, le transfert externe bénéficie de la convection forcée pour augmenter sa vitesse. Il faut juste s'assurer que le nombre de Reynolds soit suffisamment important pour que la conductance au transfert permette au nombre de Biot d'être supérieur à l'unité. Si le transfert interne reste plus rapide que la réaction alors le régime est garanti d'être chimique. Pourtant, il existe des situations complexes où il est difficile de se placer dans les conditions idéales à l'instar de la cémentation gazeuse basse pression.

Afin de modéliser entièrement le procédé de pyrolyse, des expériences en laboratoire sont menées pour déterminer la vitesse de dissociation de l'acétylène sur une surface en fer. En première approximation, il est convenu que d'une part seul l'acétylène réagit à la surface et d'autre part le solide n'est pas un acier mais du fer pur. Pour les besoins de l'expérience, le fer se trouve sous la forme de grains sphériques supposés dans un premier temps lisses ; autrement dit sans rugosité ni porosité. La diffusivité effective s'apparente à la diffusivité moléculaire (Éq. 101). Ces deux grandeurs seront prises en compte après avoir caractérisé l'état de surface des grains.

$$\mathcal{D}_{C_2H_2} = D_{C_2H_2}$$

Éq. 101

La conductance au transfert externe et le nombre de Biot s'expriment en fonction de la taille des particules et de la vitesse du gaz en fût vide (Éq. 24, Éq. 93 et Éq. 100 - Figure 48).

$$k = \frac{\mathcal{D}_{C_2H_2}}{d_p} \left[2,0 + 1,8 \left(\frac{\rho_{C_2H_2} \bar{u} d_p}{\mu_{C_2H_2}} \right)^{0,5} \left(\frac{\mu_{C_2H_2}}{\rho_{C_2H_2} \mathcal{D}_{C_2H_2}} \right)^{0,33} \right]$$

$$Bi = \frac{kL}{\mathcal{D}_{C_2H_2}}$$

$$L = \frac{d_p}{6}$$

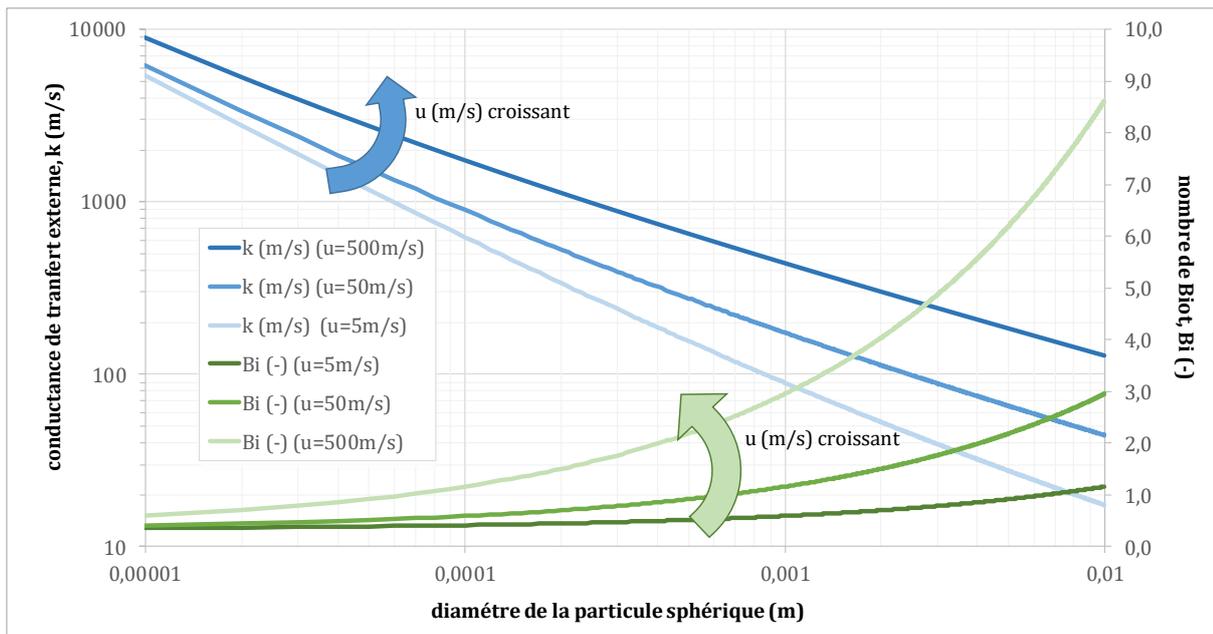


Figure 48 : Evolution de la conductance du transfert externe et du nombre de Biot en fonction du diamètre de la particule et de la vitesse du gaz en fût vide – exemple de la cémentation gazeuse basse pression ($P=8\text{kPa}$, $T=1173\text{K}$)

La Figure 48 confirme que la diminution du diamètre de la particule accroît la conductance au transfert, et donc le transfert externe. En revanche, elle réduit le nombre de Biot. Ce n'est pas si dommageable que cela tant que l'étape la plus lente reste bien la réaction chimique « vraie » (Éq. 90). Par ailleurs l'augmentation de la vitesse du gaz va dans le sens d'un accroissement de la conductance au transfert de matière et du nombre de Biot. La tentation d'augmenter la vitesse du gaz, \bar{u} , et de travailler avec des grains, d_p , de petite taille est forte.

La Figure 49 permet de déterminer un point de fonctionnement caractérisé par un couple (d_p, \bar{u}). Elle représente des zones où le nombre de Biot est borné qui dépendent du diamètre des particules et de la vitesse de la phase gazeuse, en fût vide. L'ordre de grandeur du nombre de Reynolds est renseigné pour chaque zone de couleur.

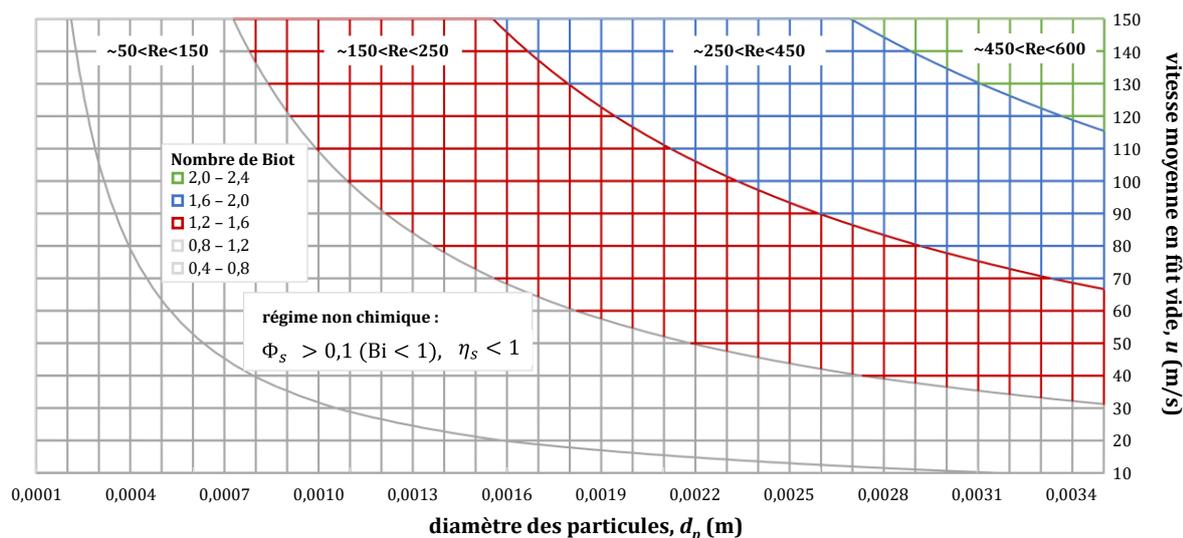


Figure 49 : Evolution du nombre de Biot (zone de couleur) en fonction du diamètre des particules de fer et de la vitesse du gaz en fût vide - cas de la réaction de l'acétylène pure sur une surface supposée non rugueuse et non poreuse à 8 kPa et 1 173 K – zone grisée pour un $Bi < 1$ caractéristique de $\Phi_s > 0,1$ (régime non chimique)³⁴³

Dans la gamme de diamètres des particules considérées ($\sim 1 - 3$ mm), les nombres de Reynolds obtenus sont très faibles malgré des vitesses de gaz atteignant les 150 m/s (échelle de valeur inexploitable) : $50 < Re < 600$. Le régime hydrodynamique est laminaire. Ce résultat s'explique par une température élevée et une faible pression qui influencent considérablement la masse volumique, la viscosité du gaz (Éq. 19) et le coefficient de diffusivité. Dans ces conditions propres à la cémentation gazeuse basse pression, le nombre de Biot atteint péniblement la valeur de 2,4. Son ordre de grandeur est considéré comme faible puisqu'habituellement il est pris supérieur à dix pour que le transfert externe ne soit pas limitant par rapport au transfert interne.

La zone grisée correspond aux nombres de Biot qui sont inférieurs à l'unité. Cette limite fixée à l'unité est arbitraire même si elle exprime un régime intermédiaire où ni le transfert interne ni le transfert externe ne prédomine sur l'autre. Pour autant, elle garantit qu'au-delà, le transfert externe n'est pas limitant. En revanche, choisir une valeur de dix ou au-delà est une prise de risque importante. En effet, le transfert externe y est facilité mais au détriment du transfert interne. Ce dernier plus lent ne doit en aucune façon devenir limitant par rapport à la réaction. La littérature^{344,345} s'accorde sur un seuil acceptable qui se situe à un nombre de Biot proche de l'unité où il est encore possible de se placer avec une efficacité de 1 pour un module de Thiele dont l'ordre de grandeur serait proche $Bi/10$ soit 0,1.

La Figure 49 propose des zones de fonctionnement réalisables expérimentalement. Avec une taille de particule de 2 mm et l'utilisation d'une vitesse de gaz de 60m/s ($Re \sim 150$), le nombre de Biot calculé, est proche de 1,2 à 900°C et 8 kPa. Dans ces conditions, l'efficacité est de 100%, pour un module de Thiele inférieur à l'unité. Pour autant, les conditions ne sont pas si excellentes que cela : le nombre de Biot est faible, le régime est laminaire et la vitesse du gaz est assez élevée. Sur ce dernier point, un compromis

³⁴³ Villiermaux, J. (1982). Génie de la réaction chimique. Technique et Documentation (Lavoisier). ISBN 2-85206-132-5

³⁴⁴ Levenspiel, O. (1972). Chemical Reaction Engineering. 2nde édition, John Wiley & Sons, ISBN 0-471-53019-0

³⁴⁵ Villiermaux, J. (1982). Génie de la réaction chimique. Technique et Documentation (Lavoisier). ISBN 2-85206-132-5

doit être trouvé entre la vitesse du gaz, la taille des particules et le diamètre du réacteur. L'inquiétude émane d'une possible apparition de passages préférentiels si le rapport entre le diamètre du réacteur et celui des particules est inférieur à dix^{346,347}. La tentation de travailler avec des particules très fines est forte mais leur utilisation peut générer une perte de charge considérable empêchant l'installation de fonctionner correctement. Mais surtout, travailler à une vitesse de gaz élevée, en présence de particules fines est délicat, voire impossible en lit fixe sans prendre le risque de la fluidisation (ANNEXE 16).

Sur la Figure 50 sont représentées les deux zones limites de fonctionnement de la fluidisation : zone non fluidisée et zone d'entraînement. La figure montre que la zone de fonctionnement est assez étendue. En revanche, si le souhait est de rester en lit fixe alors il est nécessaire de travailler à des vitesses inférieures à 20 m/s et des diamètres de particules supérieurs à 2 mm. Dans ces conditions le régime n'est pas chimique.

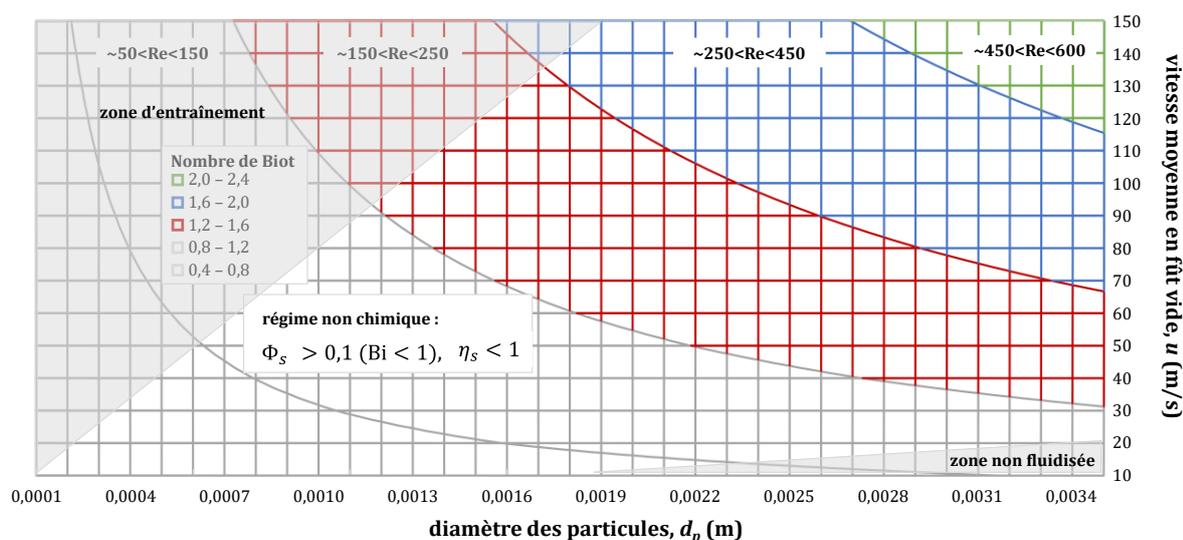


Figure 50 : Figure 49 avec les zones d'entraînement et de non fluidisation

Il s'agit là du verrou technique à lever dans les prochains mois pour atteindre une expression juste de la vitesse de réaction chimique « vraie ».

En conclusion, de prime abord, le nombre de Biot doit être le plus grand possible puisqu'il caractérise une valeur importante de la conductance au transfert externe. Cette dernière est habituellement obtenue à partir d'un niveau de turbulence élevée explicitée par la relation entre les nombres de Sherwood, Reynolds et Schmidt (Éq. 24). Pour autant, l'objectif premier est que la réaction chimique soit limitante. Dit autrement, qu'importe si le nombre de Biot n'a pas la valeur habituellement requise proche de 100, tant que le critère de Thiele prend une valeur suffisamment petite pour que l'efficacité soit égale à un. Ainsi, la petite taille des grains est privilégiée à une conductance élevée. Cette dernière, pouvant être améliorée grâce à la vitesse de la phase gazeuse (Éq. 24 et Éq. 19). Le réacteur à lit fixe ou le réacteur parfaitement agité (RPA) sont les deux options les plus viables pour une telle investigation. Toutefois, dans certaines conditions (P , T), le lit fluidisé doit être utilisé.

Bien entendu, au sein du procédé, la réaction chimique peut ne pas être limitante. Dans ce cas nul besoin de connaître l'expression mathématique (loi d'Arrhenius, expression de la vitesse) qui la caractérise

³⁴⁶ Catalytica, (1987). A practical Guide to Catalyst Testing, Mountain View, CA : Catalytica, 685 pp, 1987.

³⁴⁷ Heinemann, H. (1994). Advances heterogeneous catalysts for energy applications - Chapter 4 catalyst performance testing, 22, Issue 2, 12, 281-293

pour modéliser correctement le procédé. Seule la connaissance de la formation de coproduits qui peuvent être toxiques pour l'homme et son environnement est importante dans la proposition et la validation d'une solution de prévention. Un travail analytique qualitatif et quantitatif doit permettre de s'en assurer.

En revanche, si la loi de vitesse est nécessaire, deux solutions s'offrent au chercheur.

La première est de se tourner vers une expression approchée. C'est le cas en cémentation gazeuse basse pression où des modèles simplifiés de cinétiques chimiques³⁴⁸ en phases gaz-solide ont été proposés à partir des modèles chimiques de pyrolyse^{349,350}. Une loi de vitesse de la décomposition de l'acétylène sur une surface solide, indépendante de sa nature a été proposée. Toutefois, elle n'a pas été validée expérimentalement. En revanche la loi de vitesse déterminée en densification carbone^{351,352} a l'avantage d'avoir été validée. Cependant, rien ne nous dit que les phénomènes en densification carbone sont les mêmes qu'en cémentation. Elle peut toutefois être utilisée en première approximation. En ce qui concerne, les réactions des NO_x au sein de milieu microporeux, en l'absence de catalyse, la littérature est très pauvre sur ce sujet.

La seconde possibilité est de déterminer expérimentalement les paramètres qui caractérisent la loi de vitesse. Après s'être assuré de se placer en régime chimique, il faut exprimer mathématiquement la vitesse de transformation de l'espèce adsorbée au cours du temps. Il est habituel d'y impliquer l'étape d'adsorption qui est difficilement dissociable de la réaction chimique de formation des coproduits. Pour autant, toutes les conditions ne seront peut-être pas réunies.

2.8 Modélisation moléculaire

Il n'est pas rare d'entendre en génie des procédés que le cœur d'un procédé chimique, siège de transports et de transformations de la matière, est la réaction chimique. Une attention toute particulière est souvent accordée à cette seule thématique, au détriment des opérations unitaires de séparation. Plusieurs raisons à cela. Le besoin industriel de mettre sur le marché de nouveaux produits d'intérêts, une science physique souvent considérée comme plus complexe, plus intéressante, et surtout une matière enseignée dès le plus jeune âge. La transformation de la matière au sens de Lavoisier captive. Les électrons qui forment les nuages électroniques autour des noyaux interagissent entre eux, tendent à acquérir une énergie minimale et parfois forment de nouvelles liaisons chimiques. Le nouveau système chimique est plus stable, un produit est formé. La curiosité invite à savoir si un mécanisme de transformation a lieu et, si tel est le cas, quelle est l'énergie du système chimique obtenue. Plus son énergie sera importante, plus les interactions seront fortes et plus le système sera stable.

Si le but est de trouver le meilleur réactif pour un traitement par cémentation, l'énergie d'interaction carbone-fer obtenu avec deux prétendants (acétylène et propane, par exemple) est une grandeur à

³⁴⁸ Khan, R. U., Bajohr, S., Graf, F., & Reimert, R. (2007). Modeling of Acetylene Pyrolysis under Steel Vacuum Carburizing Conditions in a Tubular Flow Reactor. *Molecules*, 12(3), 290–296. doi:10.3390/12030290

³⁴⁹ Norinaga, K., Deutschmann, O., & Hüttinger, K. J. (2006). Analysis of gas phase compounds in chemical vapor deposition of carbon from light hydrocarbons. *Carbon*, 44(9), 1790–1800. doi:10.1016/j.carbon.2005.12.050

³⁵⁰ Norinaga, K., Deutschmann, O., Saegusa, N., & Hayashi, J. (2009). Analysis of pyrolysis products from light hydrocarbons and kinetic modeling for growth of polycyclic aromatic hydrocarbons with detailed chemistry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(1), 148–160. doi:10.1016/j.jaap.2009.05.001

³⁵¹ Ziegler, I., Fournet, R., & Marquaire, P.-M. (2005). Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73(2), 231–247. doi:10.1016/j.jaap.2005.03.007

³⁵² Ziegler, I., Fournet, R., & Marquaire, P.-M. (2005). Influence of surface on chemical kinetic of pyrocarbon deposition obtained by propane pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73(1), 107–115. doi:10.1016/j.jaap.2004.12.004

déterminer et à comparer afin d'évaluer leur réactivité. Il peut aussi être question de déceler ou de réaliser un matériau d'intérêt pour développer un piège à adsorption sélectif. La liaison entre le polluant gazeux et le solide doit être suffisamment forte pour que le piège soit viable mais pas trop non plus si le matériau est destiné à être régénéré. Autant de situations complexes qui nécessitent un très grand nombre d'expériences-tests à réaliser. Un travail expérimental qui demande du temps, lié à la synthèse des matériaux, la mise en œuvre de réacteurs de laboratoire, de méthodes analytiques et aux nombreuses manipulations pour déterminer la réactivité du système chimique considéré : acétylène-fer, propane-fer ou bien NO/AgY, NO₂/eau/NaY, etc.

Une approche plus rationnelle, fondée sur une compréhension à l'échelle moléculaire des phénomènes mis en œuvre permet de réduire le temps de manipulation voire d'accéder à des grandeurs et des phénomènes impossibles à obtenir expérimentalement³⁵³. Il s'agit, par exemple, de connaître l'orientation dans l'espace d'une molécule gazeuse à l'approche de la surface solide avant sa transformation³⁵⁴, d'évaluer les interactions intermoléculaires (gaz-solide) et intramoléculaires (gaz-gaz) lors de la co-adsorption de polluants au sein d'un adsorbant, de savoir si une séparation en *molecular sieving* est possible avec un solide microporeux, ou de s'assurer que les radicaux H• ne restent pas accrochés aux atomes de fer lors d'une cémentation. Cette démarche demande des connaissances en chimie quantique et en méthodes mathématiques. L'estimation de l'énergie de l'état fondamental, de la densité électronique du système, de la longueur et de la nature des liaisons formées relèvent de la résolution de l'équation de Schrödinger³⁵⁵. Elle permet d'atteindre l'énergie totale du système étudié lorsque qu'il se situe dans son état fondamental et toutes les grandeurs qui le définissent. Pour cela l'énergie totale est assimilée à la somme des énergies électroniques qui caractérisent le nuage électronique. Le formalisme mathématique est complexe et difficile à saisir pour les non-initiés. Pour les autres, la résolution de l'équation de Schrödinger est inconcevable avec les moyens informatiques actuels dès que le système contient plus de deux électrons. Bien entendu, il est impensable de modéliser l'ensemble de la matière utilisée (gaz solide) dans un échantillon de laboratoire. Pour autant, la résolution mathématique doit représenter au mieux un état réel. C'est pourquoi des modèles ont été développés. Ils ont obligation de caractériser la nature et de représenter la structure du système chimique sans que le nombre d'atomes soit pharaonique. Si la structure solide est cristalline, le modèle peut s'intéresser à une maille d'atomes représentative, limitant ainsi le nombre d'atomes dans le calcul. C'est le cas des MOFs ou des zéolithes dont le squelette est connu. Par contre, si la matière est amorphe³⁵⁶ comme le charbon (actif) la simplification du modèle géométrique engendre des résultats approximatifs (Figure 51).

³⁵³ Badawi, M. (2019). Modélisation ab initio de matériaux pour des applications en adsorption, catalyse et flottation, Habilitation à diriger les recherches de l'Université de Lorraine

³⁵⁴ Berro, Youssef; Gueddida, Saber; Lebègue, Sébastien; Pasc, Andreea; Canilho, Nadia; Kassir, Mounir; Hassan, Fouad El Haj; Badawi, Michael (2019). Atomistic description of phenol, CO and H₂O adsorption over crystalline and amorphous silica surfaces for hydrodeoxygenation applications. Applied Surface Science, 494, 2019, 721-730 doi:10.1016/j.apsusc.2019.07.216

³⁵⁵ Schrödinger, E. (1926). An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. Physical Review, 28(6), 1049-1070. doi:10.1103/physrev.28.1049

³⁵⁶ Amorphe : se dit d'un composé dans lequel les atomes ne respectent aucun ordre à moyenne et grande distance ; aucune maille représentative ne peut être dessinée.

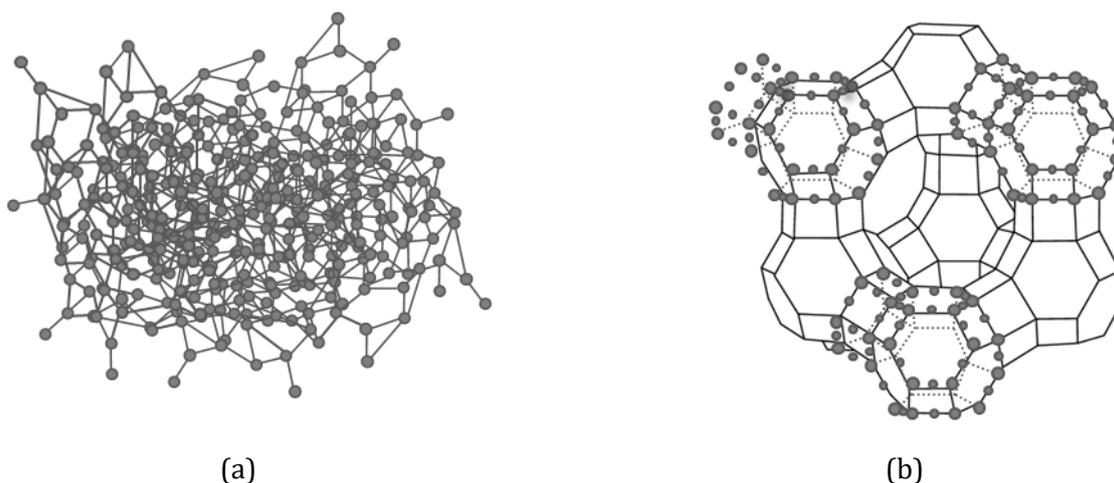


Figure 51 : Schémas de structure amorphe du carbone constituée d'un mélange d'atomes de carbone sp^3 et sp^2 (a) et de l'arrangement des atomes d'aluminium, silicium et oxygène dans une zéolithe faujasite (b)

Ensuite, différentes méthodes approchées ont été développées telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité^{357,358} (DFT). Son utilisation est courante pour les calculs de structure électronique des systèmes hétérogènes. Elle permet d'approcher l'énergie totale du système avec une précision raisonnable pour un faible coût de calcul. La méthode DFT utilise des modèles réalistes de structures de matériaux et de processus physico-chimiques qui ont lieu à l'interface des phases (adsorption, réactions chimiques). Son objectif est de déterminer la densité électronique, ρ , qui caractérise le système car elle permet de situer la position des noyaux et des électrons. Concrètement, la connaissance de la densité électronique suffit à comprendre pourquoi un produit formé est stable ou pourquoi une molécule a une affinité suffisante vis-à-vis d'une paroi solide pour y rester accrochée voire y réagir. En 1964, Hohenberg et Kohn énoncent deux théorèmes³⁵⁹. Dans le premier, ils affirment que l'énergie totale d'un système s'exprime comme la somme de trois énergies : l'énergie cinétique des électrons, l'énergie d'interaction électron-électron et l'énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux, $E_{n \leftrightarrow e^-}$. Les deux premières concernent exclusivement le nuage électronique. Leur somme est habituellement nommée « fonctionnelle », notée F_{HK} . L'énergie totale s'exprime alors de la façon suivante (Éq. 102) :

$$E(\rho) = F_{HK}(\rho) + E_{n \leftrightarrow e^-}$$

Éq. 102

En calculs quantiques, il convient de trouver l'état fondamental du système, son état le plus stable qui se caractérise par une énergie, $E(\rho)$, minimale. C'est pourquoi, dans leur second théorème, ils démontrent que cette énergie est minimale pour la véritable valeur de la densité du système, ρ . Autrement dit, il s'agit de trouver ρ qui minimise $E(\rho)$. Mais un verrou technique demeure. Il repose sur l'expression mathématique de la fonctionnelle qui est tenue d'être simple pour pouvoir être utilisée. C'est pourquoi, depuis 1926, les théoriciens redoublent d'efforts pour proposer des expressions approchées de l'énergie totale à la fois réaliste et facile à calculer.

³⁵⁷ Smit, B., & Maesen, T. L. M. (2008). Molecular Simulations of Zeolites: Adsorption, Diffusion, and Shape Selectivity. *Chemical Reviews*, 108(10), 4125–4184. doi:10.1021/cr8002642

³⁵⁸ Dans les années 60, Pierre Hohenberg et Walter Kohn (Hohenberg and Kohn, 1964) ont prouvé que l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique ne dépend que de sa seule densité. La position des noyaux, leur nature et le nombre d'électrons sont déterminés par intégration de cette densité. Il est alors possible de décrire le système et de reconstruire l'équation de Schrödinger à partir de la densité électronique (Badawi, 2019 ; Smit & Maesen, 2008).

³⁵⁹ Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871. doi:10.1103/physrev.136.b864

Concrètement, une simulation DFT demande de :

- Connaitre un modèle réaliste représentant l'architecture de la matière étudiée.
- Savoir utiliser un formalisme mathématique caractérisant les différents processus physico-chimiques.

Ce travail est effectué à partir du code de calcul VASP³⁶⁰ (Vienna Ab initio Simulation Package) qui fait intervenir la fonctionnelle PBE, F_{PBE} , proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof^{361,362,363}. Dans un premier temps, la forme de l'énergie totale est explicitée à la température de 0 K. Ensuite l'énergie est déterminée à la température T .

Pour affiner le calcul de l'énergie totale à 0 K, notée à présent $E_{DFT_{0K}}$, certains systèmes chimiques nécessitent la prise en compte d'énergies de faible intensité :

- Par exemple, lors de l'adsorption dite « physique » d'une molécule gazeuse sur une paroi solide, les forces d'interaction sont faibles. Il s'agit de forces de van der Waals et plus précisément des forces de dispersion^{364,365} ($E_{disp.}$) appelées interactions de London.
- Egalement, pour des raisons de justesse, l'énergie de vibration à 0 K, $E_{vib.0K}$, est introduite dans le calcul de l'énergie. Il s'agit d'une correction habituellement appelée « Zero Point Vibrational Energy » (ZPVE).

Il vient :

$$E_{DFT_{0K}} = F_{PBE} + E_{n \leftrightarrow e^-} + E_{disp.} + E_{vib.0K}$$

Éq. 103

Dans le cas de l'adsorption d'une molécule de gaz sur de la faujasite, notée FAU ; le modèle de structure choisi s'appuie sur la connaissance de son squelette cristallin (Figure 52 et Figure 53).

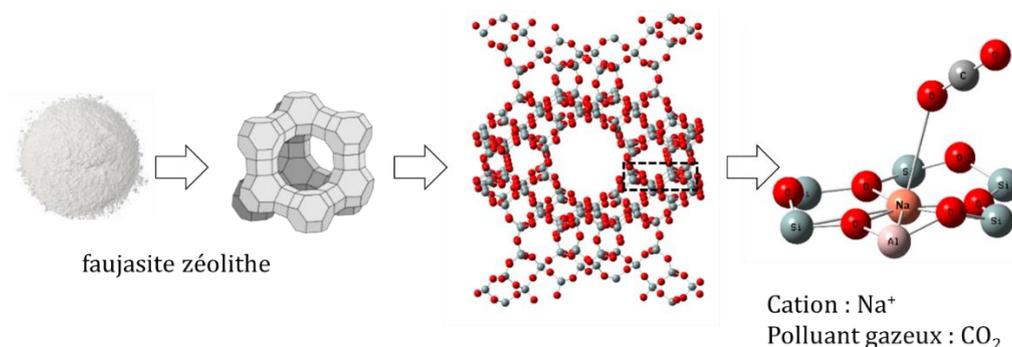


Figure 52 : schéma simplifié du modèle structural utilisé – cas de la faujasite NaY Si/Al=47 avec CO₂ comme gaz polluant à piéger – Atome Na⁺ comme compensateur de charge au sein de la fenêtre D6R

³⁶⁰ Kresse, G., & Hafner, J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47(1), 558–561. doi:10.1103/physrevb.47.558

³⁶¹ Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev. A* 140 A1133-A1138. doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133

³⁶² Perdew, J.P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1997). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865-3868. doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865

³⁶³ Chibani, S., Chebbi, M., Lebègue, S., Bučko, T., & Badawi, M. (2016). A DFT investigation of the adsorption of iodine compounds and water in H-, Na-, Ag-, and Cu-mordenite. *Journal Chem. Phys.* 144, 244705. doi.org/10.1063/1.4954659

³⁶⁴ Tkatchenko, A., & Scheffler, M. (2009) Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Phys. Rev. Lett.*, 102, 073005. doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.073005

³⁶⁵ Bučko, T., Lebègue, S., Hafner, J., & Ángyán, J. G. (2013). Tkatchenko-Scheffler van der Waals correction method with and without self-consistent screening applied to solids. *Physical Review B*, 87(6). doi:10.1103/physrevb.87.064110

La cellule primitive de la faujasite contient trois types de cavités : le prisme hexagonal (D6R pour *double 6-membered ring*), la sodalite et la supercage. La cage D6R est reliée à deux sodalites. La largeur d'une D6R est de l'ordre de 2,3 Å alors que le passage à une sodalite atteint 6,6 Å. Ces deux cavités sont reliées par d'autres fenêtres à des supercages. Le diamètre d'une supercage est 12,4 Å. Toutefois, pour y rentrer, les espèces chimiques doivent passer par une fenêtre hexagonale de 7,4 Å. Les cations compensateur de charges, notés X (Figure 53 – sphère jaune), se situent soit au sein des cavités soit au niveau des passages. Sur l'illustration ci-dessous (Figure 53) le cation a été placé dans un site de passage qui est une ouverture entre la supercage et une sodalite. Des modélisations ont été réalisées sur tous les sites mais une modélisation se concentre sur un site à la fois. Les interactions entre le cation compensateur de charges, les atomes de Si, Al et O, et une molécule gazeuse sont prises en compte. Au total, 160 atomes constituent la structure géométrique modélisée.

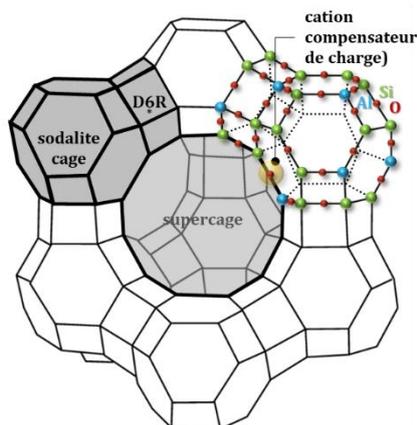


Figure 53 : Schéma d'une Maille cristalline d'une zéolithe faujasite ($X_{56}Al_{56}Si_{136}O_{384}$) avec X, un unique cation compensateur de charge monovalent – Trois cages : sodalite (6,6 Å), supercage (12,4 Å) et D6R (double 6-membered ring - 2,3 Å) – En rouge les atomes d'oxygene, vert les atomes de silium, bleu les atomes d'aluminium

En adsorption, l'objectif des calculs de DFT est de déterminer l'enthalpie d'adsorption. Elle correspond à peu de chose près à l'énergie d'interaction entre la molécule de gaz et la faujasite. En pratique, il s'agit de déterminer la différence d'énergie fondamentale entre l'état initial et l'état final du système. L'état initial est constitué de la faujasite (FAU) et du polluant pris indépendamment. L'état final est, quant à lui, défini par le système FAU-polluant. La variation de l'enthalpie d'adsorption s'exprime d'après l'Éq. 104 :

$$\Delta_r H_{ads.} = H_{FAU-polluant} - H_{FAU} - H_{polluant}$$

Éq. 104

Chaque terme enthalpique se détermine à partir de l'énergie totale, $E_{DFT_{0K}}$ (Éq. 103) à laquelle se rajoutent les influences de la température : l'enthalpie de vibration pour tous les atomes constituant le système, et les enthalpies de rotation et de translation pour uniquement la molécule gazeuse (Figure 54)³⁶⁶.

³⁶⁶Jensen, F. (2007). Introduction to Computational Chemistry, 2nd Edition, John Wiley and Sons Ltd. ISBN: 978-1-118-82599-0

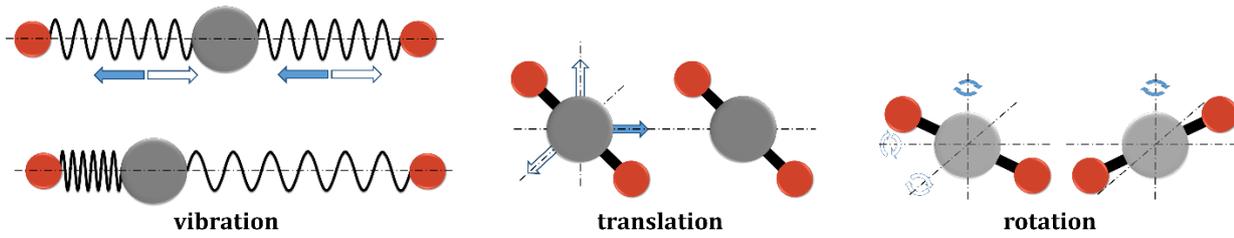


Figure 54 : Mouvement de la molécule de dioxyde de carbone – vibration, translation et rotation – la structure figée du solide ne permet pas les mouvements de translation et de rotation des atomes – en rouge les atomes d'oxygène, en gris l'atome de carbone

Il vient les équations suivantes (Éq. 105, Éq. 106 et Éq. 107) :

$$H_{FAU-polluant} = E_{DFT_{OK}} + H_{vib.}|_{FAU-polluant}$$

Éq. 105

$$H_{FAU} = E_{DFT_{OK}} + H_{vib.}|_{FAU}$$

Éq. 106

$$H_{polluant} = E_{DFT_{OK}} + H_{vib.} + H_{rot.} + H_{trans.}|_{polluant}$$

Éq. 107

Avec :

$$H_{rot.} = \frac{3}{2}RT \quad (H_{rot.} = RT, \text{ cas des molécules linéaire, comme le } CO_2)$$

Éq. 108

$$H_{trans.} = \frac{5}{2}RT$$

Éq. 109

$$H_{vib.} = R \sum_{i=0}^{3N-6} \frac{h\nu_i}{k_B} \frac{1}{\exp(h\nu_i/k_B T) - 1}$$

Éq. 110

Des simulations ont été conduites pour étudier l'efficacité et la sélectivité de la faujasite NaY (Si/Al=2,55) sur l'adsorption du CO₂ et du N₂. Ce travail a été mené en collaboration avec M. Badawi, Maître de Conférences HDR de l'Université de Lorraine. Son expertise en chimie moléculaire et le savoir-faire du LCPT (Laboratoire de Chimie et Physique Théoriques – UL CNRS) auquel il est rattaché ont permis d'accroître nos connaissances sur les affinités polluant-matériaux pour des applications de purification de gaz toxiques par adsorption.

L'étude de la séparation CO₂ – N₂ se justifie pour des questions environnementales. Il s'agit de trouver un adsorbant efficace pour capturer et séparer le dioxyde de carbone d'un mélange gazeux contenant de l'azote. Mais ce choix d'espèces chimiques permet surtout, dans le cadre de notre travail, de valider la méthodologie mise en œuvre. En effet, leur séparation a fait l'objet de nombreuses recherches

publiées dans la littérature. La méthodologie ainsi proposée peut être utilisée après sa validation pour effectuer des criblages cationiques afin de trouver un adsorbant pour le piégeage sélectif des NO_x et du CO. L'objectif est de déterminer les enthalpies d'adsorption du CO₂ et de N₂ sur trois faujasites se différenciant par leur cation compensateur de charge : Na⁺, H⁺ et NH₄⁺. Il s'agit de comparer les résultats de modélisation moléculaire à ceux obtenus à partir des isothermes d'équilibre et de la méthode des isostères (§2.6, page 89).

La Figure 55 indique une bonne adéquation entre le calcul et l'expérience ce qui est de bonne augure pour la validation de la méthode numérique. En effet, les écarts sont pour tous les systèmes étudiés inférieurs à 5%. Par ailleurs, l'étude théorique permet aussi d'expliquer la différence notable des enthalpies d'adsorption entre le CO₂ et N₂ : entre 3 et 12 kJ/mol. Pour chaque zéolithe, le CO₂ est plus fortement adsorbé que l'azote³⁶⁷ ce qui présage une séparation efficace. L'explication provient de la non polarité de la molécule de diazote, tandis que le dioxyde de carbone a un pôle permanent. Cette polarité a pour conséquence l'apparition d'interactions qui sont prises en compte dans le calcul DFT à travers les forces de dispersion³⁶⁸.

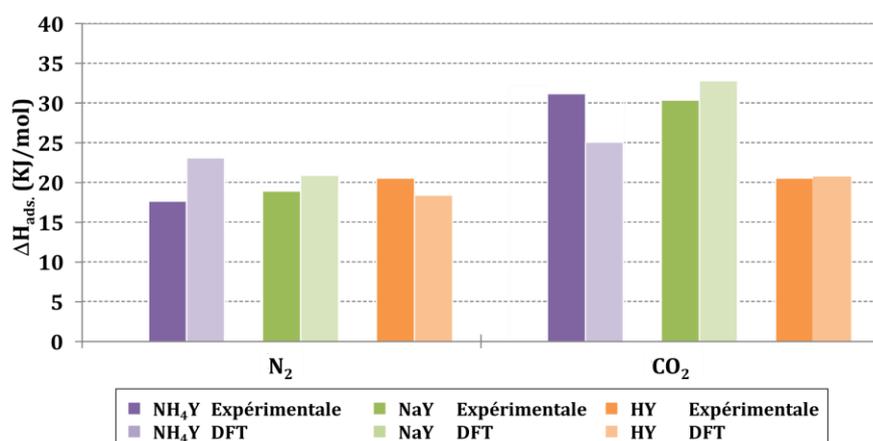


Figure 55 : Variation de l'enthalpie d'adsorption du diazote et du dioxyde de carbone sur de la zéolithe faujasite NaY, HY et NH₄Y (Si/Al=2,55) – comparaison entre la modélisation ab initio DFT et les expériences effectuées en manométrie – utilisation de la fonctionnelle PDE avec la prise en compte des forces de dispersion de London et des effets thermiques – les enthalpies sont indiquées en valeur absolue.

Face à cet outil et malgré les bons résultats obtenus, la Figure 55 ne présage en rien du comportement de ces gaz en présence d'autres espèces chimiques. L'étude de la co-adsorption est primordiale. Pour cela, il appartient au modélisateur de mener des campagnes de calculs en présence des deux entités gazeuses au sein d'une cavité. Il s'agit de s'assurer que l'hypothèse intrinsèquement posée qui consiste à négliger les interactions entre les molécules gazeuses est justifiée. Ce travail intervient en seconde partie de la méthodologie car il a beau être calculatoire, il reste chronophage.

³⁶⁷ Shao, W., Zhang, L., Li, L., & Lee, R. L. (2009). Adsorption of CO₂ and N₂ on synthesized NaY zeolite at high temperatures. *Adsorption*, 15(5-6), 497–505. doi:10.1007/s10450-009-9200-y

³⁶⁸ Savitz, S., Myers, A. L., & Gorte, R. J. (2000). A calorimetric investigation of CO, N₂, and O₂ in alkali-exchanged MFI. *Microporous and Mesoporous Materials*, 37(1-2), 33–40. doi:10.1016/s1387-1811(99)00190-0

2.9 Conclusion et perspectives

Le contenu de cette partie intitulée « Savoir » n'est pas exhaustif. Davantage de connaissances sont nécessaires pour développer des procédés pour plus de prévention. Il nous appartient de mieux comprendre le fonctionnement du procédé de cémentation. C'est l'objet des thèses de T. Bensabath³⁶⁹ et de F. Matamoros Marin. Le mécanisme de pyrolyse en phase gazeuse a été proposé et validé par l'expérience. Mais modifier les conditions opératoires pour réduire la concentration en HAP peut être considéré comme un verrou pour l'industriel. Un traitement à la « source » est, de prime abord, une belle proposition pour une protection collective mais elle susceptible de bouleverser le cahier des charges de l'industriel. D'autres investigations sont essentielles pour tendre vers une ou des solutions viables et fiables comme la détermination de la loi de vitesse de la réaction chimique et l'optimisation du pilotage du procédé.

En ce qui concerne le traitement des NO_x, la priorité est de trouver des matériaux viables et fiables. Les candidats sont tenus d'être efficaces, sélectifs vis-à-vis des polluants et des autres gaz. Leur synthèse et leur mise en forme doivent être possibles car elles sont primordiales pour une utilisation industrielle. Bien entendu la modélisation du procédé est attendue, toutefois elle n'est pas, *a priori*, un verrou à la réussite de ce projet. Les équations sont connues les outils mathématiques ont déjà été utilisés dans le passé. Ce travail est l'objet de la thèse de G. Karamanis et du programme ANR, NOA (ANNEXE 19).

Enfin le développement d'un capteur passif, pour les NO_x ou le CO par exemple, est à l'état de projet. Il s'agit d'une perspective (ANNEXE 8). Mon Savoir est insuffisant. Bien entendu les résultats du travail effectué sur la recherche d'un matériau adsorbant pour le traitement d'un échappement diesel sera mis à profil. Néanmoins, la fabrication d'une membrane sélective et la structuration du capteur pour éviter l'influence de l'hydrodynamique environnant la personne (le transfert externe) sur le flux de matière transféré sont des verrous qu'il faudra lever. Enfin, le Savoir-Faire d'un capteur ne s'invente pas. Le couplage entre la prise en masse d'un matériau adsorbant et un transfert d'information à apporter à l'utilisateur nécessite un partenariat avec un ou des laboratoires spécialisés dans ce domaine comme Sabine Devautour Vinot, Maître de Conférence HdR de l'Institut Charles Gerhardt à Montpellier.

369 Bensabath, T. (2017). Approche préventive pour une réduction des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans les fours à pyrolyse : application à la cémentation gazeuse à basse pression. Thèse de l'Université de Lorraine

3 Savoir-faire

Le dictionnaire Larousse de la langue française donne la définition suivante du Savoir-Faire : « Compétence acquise par l'expérience dans les problèmes pratiques, dans l'exercice d'un métier. ». Ce chapitre va donc s'intéresser aux questions qu'un préventeur peut se poser lors du développement d'outils pour la réduction des risques professionnels et à la difficulté d'y répondre en l'absence d'une solide formation initiale.

La prévention des risques professionnels regroupe l'ensemble des mesures à mettre en œuvre pour préserver la santé et la sécurité des salariés, améliorer les conditions de travail et tendre vers le bien-être au travail. Deux dispositifs peuvent être distingués : la protection collective et la protection individuelle. L'un des points développés dans cette partie est de caractériser ces deux outils à travers des exemples de recherches actuellement menées à l'INRS. Il s'agit de montrer l'intérêt de la protection collective (§3.1, page 132) au détriment de l'individuelle (§3.2, page 137) sans pour autant évincer cette dernière. Elle permet en effet, à bien des égards, de protéger les salariés^{370,371}.

Ensuite, une réflexion a été menée quant à l'innocuité des solutions proposées et en particulier vis-à-vis du recyclage d'un air traité au sein d'un lieu de travail. En effet, si la société reste attachée à la protection de l'environnement, elle continue de générer des déchets, gaz, liquide, solide qu'elle rejette dans l'environnement. Il en est de même de l'air chargé en polluants au sein des ateliers ou des bureaux des entreprises. Ces dernières « nettoient » leur air pollué grâce à des centrales de traitement de l'air avant de le rejeter vers l'extérieur. Un apport d'air pur est prévu pour la compensation. L'air traité et rejeté est impur. En aucun cas, il est renvoyé dans les locaux. Le débat qui anime certains préventeurs porte sur les questions suivantes : le salarié doit-il être protégé coûte que coûte au détriment de l'environnement ? Est-il acceptable de recycler l'air traité au sein des lieux de travail sur le principe du droit à l'environnement ? Une exposition du salarié à un air, si purifié soit-il, est-elle tolérable, tangible d'un point de vue de la prévention ? Doit-on hiérarchiser protection des salariés et protection de l'environnement ? Pour mener à bien cette réflexion, il semble essentiel de rappeler quelques définitions, de fixer le cadre réglementaire, de se pencher sur le regard que porte la société sur son environnement et de se positionner sur la priorité à donner entre la protection de l'environnement et celle du salarié (§3.3, page 141).

Enfin une quatrième partie est consacrée à la méthodologie à déployer pour atteindre une solution scientifique et technique viable et fiable (§ 3.4 page 143). Les enjeux de la prévention de demain dépassent les compétences scientifiques et technologiques d'un unique organisme de recherche. La mise en œuvre de solutions de protection collective ou individuelle découle du partage des connaissances entre les entreprises, les universitaires et les préventeurs. Le choix du consortium est important. Il peut être complexe à mettre en œuvre : faire travailler une entreprise du CAC 40 avec un laboratoire universitaire de renom sur l'amélioration d'un produit existant ne représente pas le même défi que de regrouper un ensemble de PME de secteurs industriels différents autour d'une même problématique de santé au travail avec des universitaires habituellement plus académiques. Aussi les PME comptent entre dix et 249 salariés. Elles représentent 99,9 % des entreprises et près de 50 % de l'emploi salarié en France. Ces chiffres montrent toute l'importance de fédérer ainsi que la complexité de concevoir un projet commun. Ce travail de recherche de développement et de transfert technologique peut être

³⁷⁰ Le Monde. (24 mars 2020). Coronavirus : la pénurie de masques, incompétence logistique de l'Etat français.

³⁷¹ Le Monde. (2 avril 2020). Coronavirus : masques, surblouses... Du matériel manque toujours dans les hôpitaux.

facilité à travers des programmes de recherche des agences comme l'ANR, l'ADEME, l'ANSES, et ce avec une attention toute particulière portée à la rapidité du transfert technologique des nouvelles connaissances acquises vers les entreprises. Car à l'instar de l'étude du microprocédé de purification du tetrachloroéthylène pour les pressings où la phase de transfert vers les utilisateurs n'a pas été conduite^{372,373,374,375}, des procédés de substitution auront déjà vu le jour.

3.1 Proposer une prévention collective

Il faut se réjouir de ce changement d'époque où la prévention s'intéresse de plus en plus à la protection collective. En évitant le piège de la facilité qui consiste à proposer uniquement une protection individuelle aux salariés, les réflexions des préventeurs ont débouché sur le traitement du risque « à la source ». Il s'agit, ni plus ni moins, de transformer un procédé industriel pour le rendre plus propre et plus sûr. L'ambition est immense et la voie étroite puisqu'il s'agit d'effectuer des propositions d'amélioration viables et fiables appuyées par des données scientifiques et techniques robustes pour un industriel habitué à son procédé.

C'est sur cet aspect que repose l'objectif des études menées à l'INRS concernant la réduction du risque chimique chez les salariés opérant autour des fours de cémentation basse pression (ANNEXE 1). Ce procédé comporte généralement deux phases pouvant être répétées plusieurs fois : une phase d'enrichissement durant laquelle la surface de l'acier se sature en carbone grâce à l'apport en continu du gaz comme l'acétylène, et une phase de diffusion permettant l'augmentation de la teneur superficielle en carbone. Durant cette seconde phase, un gaz inerte circule à la place de l'hydrocarbure dans le four de cémentation afin de garder une pression et une température constantes. La gestion des cycles d'enrichissement et de diffusion s'effectue à l'aide de relations empiriques, appelées « recettes » propres aux constructeurs. Ces « recettes » représentent un savoir-faire s'appuyant sur la volonté de saturer la surface des pièces métalliques en carbone afin de garantir une constance dans leur qualité. Le basculement sur un cycle de diffusion où la phase gazeuse est constituée uniquement d'azote permet d'économiser de l'hydrocarbure. Le développement de ce procédé a demandé du temps et de l'énergie aux entreprises qui ont développé ces fours³⁷⁶. Pourtant, ce fonctionnement est loin d'être « optimal » puisqu'il repose sur des données empiriques jamais optimisées. Les industriels désireux de cémenter des pièces en acier, vérifiant un contrôle qualité sévère, en sont satisfaits. Le changement n'est pas impossible mais il doit être argumenté.

Le procédé a donc été modélisé pour évaluer les besoins scientifiques et techniques et envisager un éventuel traitement « à la source ». Un mécanisme simplifié de neuf réactions chimiques³⁷⁷ en phase gazeuse a été utilisé. Il a été couplé à un bilan carbone en phase gazeuse et solide (ANNEXE 17). La Figure 56 donne un exemple de résultats de la modélisation effectuée sur Matlab® du procédé de cémentation gazeuse basse pression avec une alimentation cyclique.

³⁷² Monnier, H., Falk, L., Lopicque, F., Hadjoudj, R., Roizard, C. (2010). Intensification of G/L absorption in microstructured falling film. Application to the treatment of chlorinated VOC's. Part I: Comparison between structured and microstructured packings in absorption devices. *Chemical Engineering Science*, 65, 6425-6434. doi: 10.1016/j.ces.2010.09.027

³⁷³ Monnier, H., Mhiri, N., Falk, L. (2010). Falling liquid film stability in micro gas/liquid absorption. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49, 953-957. doi: 10.1016/j.cep.2010.05.001

³⁷⁴ Monnier, H., Falk, L. (2011). Intensification of G/L absorption in microstructured falling film. Application to the treatment of chlorinated VOC's. Part II - Modeling and geometric optimisation. *Chemical Engineering Science*, 66, 2475-2490. doi: 10.1016/j.ces.2011.01.016

³⁷⁵ Mhiri, N., Monnier, H., Falk, L. (2011). Intensification of G/L absorption in microstructured falling film. Application to the treatment of chlorinated VOC's. Part III - Influence of gas thickness channel on mass transfer. *Chemical Engineering Science*, 66, 5989-6001. doi: 10.1016/j.ces.2011.08.021

³⁷⁶ Goldsteinas, A., & Pelissier, L. (2002). Procédé de cémentation basse pression. Brevet WO 02/068707 A1

³⁷⁷ Khan, R. U., Bajohr, S., Graf, F., & Reimert, R. (2007). Modeling of Acetylene Pyrolysis under Steel Vacuum Carburizing Conditions in a Tubular Flow Reactor. *Molecules*, 12(3), 290-296. doi:10.3390/12030290

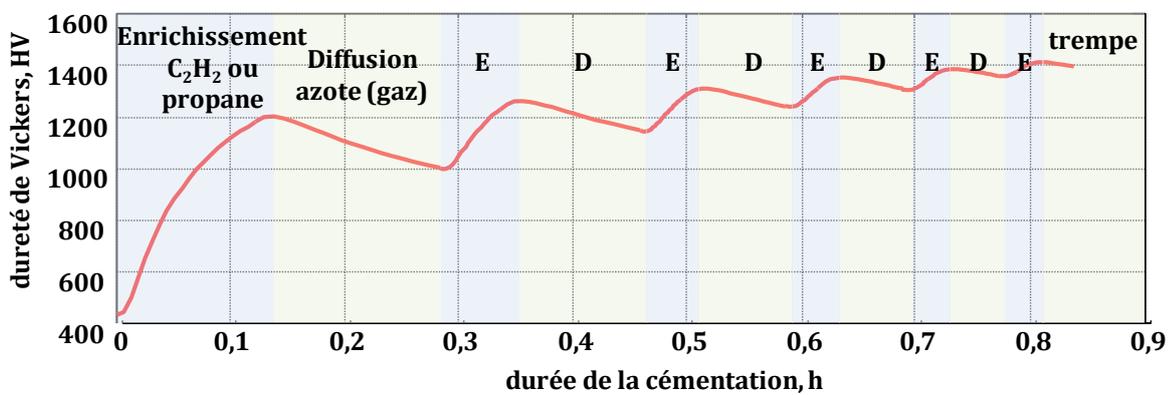
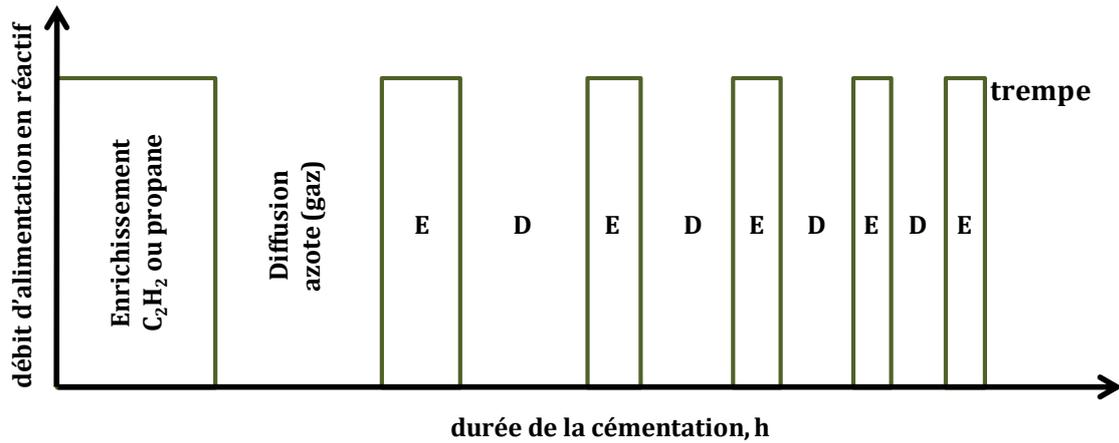


Figure 56 : Exemple de simulation du procédé de cémentation gazeuse basse pression avec alimentation cyclique (alternance d'étapes d'enrichissement et de diffusion) effectuée à partir d'un modèle simplifié^{378,379} (ANNEXE 17) - $T=1173\text{ K}$, 90% d'acétylène, 10% d'azote - $P=10\text{ mbar}$

Le modèle tient compte, entre autres, de la formation du carbone à la surface des pièces métalliques, du benzène en phase gazeuse et du carbone-suié³⁸⁰ (ANNEXE 3). Pour montrer l'influence des paramètres du procédé sur l'évolution des espèces chimiques, un bilan matière a été effectué au sein d'un film gazeux proche de la surface de métal à partir de la seconde loi de Fick. L'objectif a été d'extraire des pistes de réflexion. Les premiers résultats ont permis de négliger le gradient de concentration aux abords de la surface métallique lorsque la pression est très faible (Figure 57b) car elle génère de forts coefficients de diffusivité (ANNEXE 6). Enfin, les simulations ont montré que l'augmentation de la concentration en benzène dont la formation est un passage obligé dans le processus de formation des HAP³⁸¹, ne dépend que faiblement de la présence de réactions de surface (Figure 58).

³⁷⁸ Khan, R. U., Bajohr, S., Graf, F., & Reimert, R. (2007). Modeling of Acetylene Pyrolysis under Steel Vacuum Carburizing Conditions in a Tubular Flow Reactor. *Molecules*, 12(3), 290–296. doi:10.3390/12030290

³⁷⁹ Monnier, H., Champmartin, C., & Silvente, E. (2013). Réduction des HAP à la source dans les fours à pyrolyse en cémentation gazeuse. *Récents Progrès en Génie des Procédés*. Ed. SFGP Paris France.

³⁸⁰ Le carbone-suié représente les HAP et les suies.

³⁸¹ Bensabath, T., Monnier, H., & Glaude, P.-A. (2016). Detailed kinetic modeling of the formation of toxic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) coming from pyrolysis in low-pressure gas carburizing conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122, 342–354. doi:10.1016/j.jaap.2016.09.007

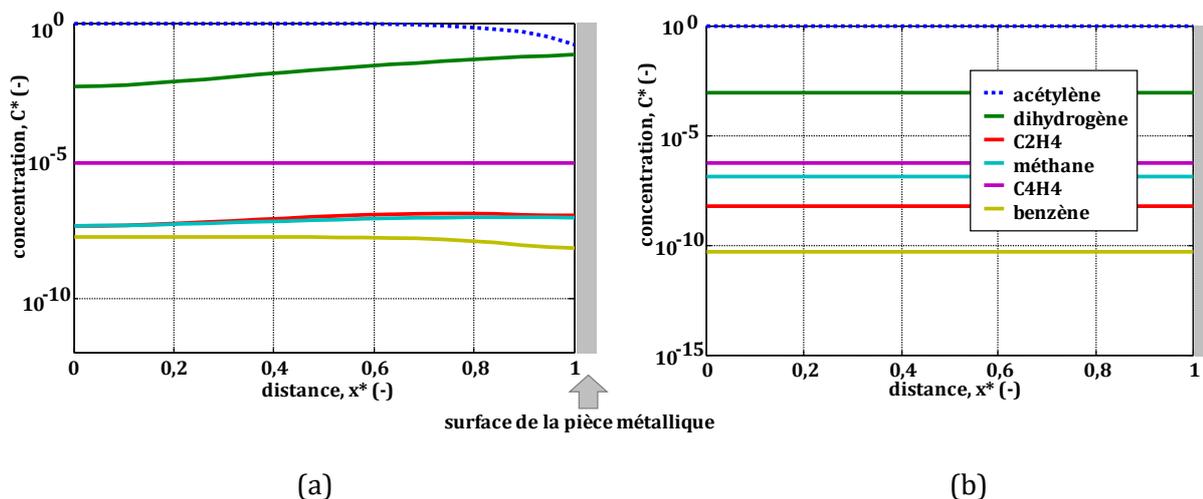


Figure 57 : Evolution des concentrations des espèces gazeuses en fonction de la distance à la surface de la pièce - $t_s = 0,01$ s à $T=1173$ K, 90% d'acétylène - (a) $P=1$ bar - (b) $P=10$ mbar - note : la paroi se situe en $x^*=1$ (ANNEXE 17)

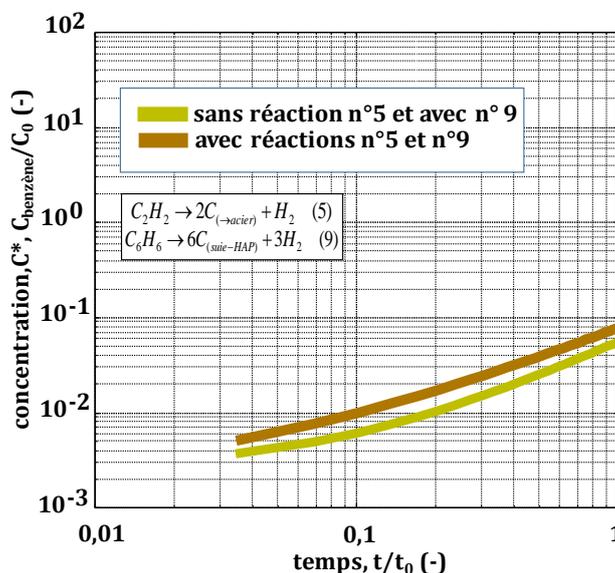


Figure 58 : Evolution de la concentration en benzène au sein du four en fonction du temps et de la concentration en acétylène diluée dans de l'azote - $T=1173$ K, $P=10$ mbar - MatLab® (ANNEXE 17)

L'idée de ne pas saturer la surface de la pièce en carbone, avant de basculer à la phase de diffusion, afin d'éviter d'accroître la formation de benzène n'est peut-être pas si judicieuse que cela. La présence de la pièce métallique n'a peut-être pas une si grande importance sur la génération de HAP. Cependant, ces investigations ont nécessité d'être approfondies. En 2013, T. Bensabath a développé un modèle de cinétique chimique constitué de 1255 réactions et 325 espèces chimiques à partir du logiciel ChemKin®. Il permet d'évaluer la concentration des 16 HAP cités par l'EPA-US lors de la pyrolyse d'un hydrocarbure gazeux en fonction de sa nature (alcane, alcène, alcyne), de sa composition, de la pression, de la température, et du temps de passage, en réacteur *piston* ou parfaitement agité³⁸².

³⁸² Bensabath, T., Monnier, H., & Glaude, P-A. (2016). Detailed kinetic modeling of the formation of toxic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) coming from pyrolysis in low-pressure gas carburizing conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122, 342-354. doi:10.1016/j.jaap.2016.09.007

Les premières simulations révèlent que la conversion du réactif de départ augmente avec le temps de passage dans le réacteur mais reste faible (<30%). Ainsi, le réactif est toujours présent majoritairement. Vient ensuite l'hydrogène car la formation des HAP entraîne une augmentation du rapport entre le nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène dans les produits lourds par rapport au réactif initial, l'acétylène. Puis arrive le méthane, l'éthylène mais surtout le vinylacétylène et le benzène, « passages » obligés pour la formation de HAP. Le choix du benzène pour suivre la quantité de HAP générée apparaît alors comme une piste sérieuse.

Aussi, le modèle, développé au LRGP, a montré ses limites. L'augmentation de la concentration en réactif a fait apparaître une réduction de la formation de HAP. Mais cette diminution provient, *a priori*, de leur conversion en espèces plus lourdes comme les suies. En effet, ce modèle s'est arrêté à la formation du Coronène. Il est alors difficile de conclure si une concentration faible en B[a]P provient de conditions opératoires judicieusement choisies – nature de l'hydrocarbure, temps de séjour, P(Pa), T(K) - ou si une fraction de la quantité de B[a]P s'est transformée en suie. La Figure 59 révèle une bonne adéquation entre le modèle et les expériences pour des espèces relativement légères comme le benzène et le naphthalène (1^{er} HAP). Par contre la concentration en B[a]P obtenue expérimentalement décroît avec le temps. Ceci n'est, d'une part, pas en accord avec le modèle et, d'autre part, fait apparaître qu'aux forts temps de séjour, le procédé produit moins de B[a]P. En réalité, après avoir été formé, le B[a]P a participé à la génération de particules de suie. Les expériences, répétées plusieurs fois, ont confirmé les valeurs des concentrations en B[a]P. Le modèle, quant à lui, surévalue la concentration en B[a]P puisqu'avec le temps, l'ensemble des hydrocarbures va participer à la formation des HAP qui « ferment » le modèle cinétique.

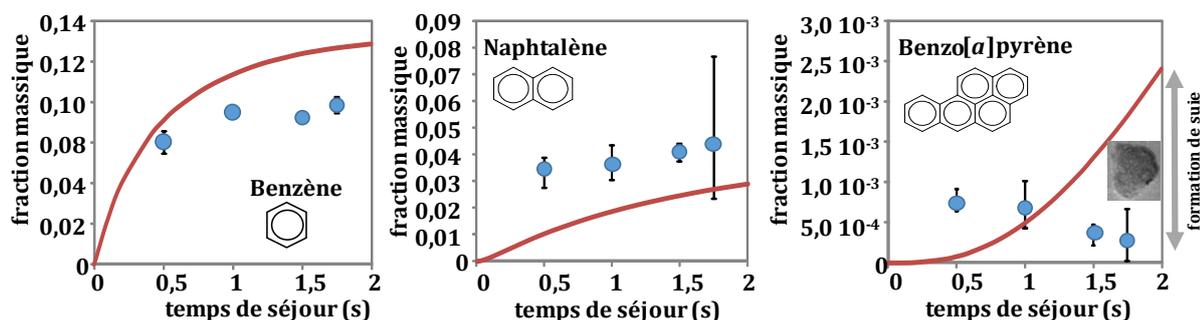


Figure 59 : Concentration en Benzène, Naphthalène et B[a]P en fonction du temps de séjour à 1173 K, 8kPa, 100% d'acétylène en entrée – Réacteur sphérique^{383,384} - ● Expériences INRS, — Simulations LRGP ChemKin®

Enfin, les simulations ont mis en évidence que les HAP sont présents en plus grande quantité lors de la pyrolyse de l'acétylène comparativement à celle de l'éthylène. L'utilisation du propane permet *a priori* de former encore moins de HAP. La raison provient d'un faible ratio C/H chez les insaturés. Les alcanes doivent donc passer par des espèces insaturées pour former des aromatiques tels que le benzène pour générer des HAP. Cependant, l'acétylène reste l'un des hydrocarbures les plus efficaces pour la cémentation³⁸⁵. Dit autrement, le propane doit se transformer pour former des espèces cémentantes

³⁸³ Matras, D., & Villermaux, J. (1973). Un réacteur continu parfaitement agité par jets gazeux pour l'étude cinétique de réactions chimiques rapides, *Chemical Engineering Science* 28 (1) 129-137. doi.org/10.1016/0009-2509(73)85093-6

³⁸⁴ Bensabath, T., Monnier, H., Bardin-Monnier, N., & Glaude, P.-A. (2018). Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon formation during acetylene pyrolysis in a jet-stirred-reactor and numerical investigations of Residence Time Distribution using CFD simulations. *Chemical Engineering Journal*. doi:10.1016/j.cej.2018.10.181

³⁸⁵ Lacroix, R., Fournet, R., Ziegler-Devin, I., & Marquaire, P.-M. (2010). Kinetic modeling of surface reactions involved in CVI of pyrocarbon obtained by propane pyrolysis. *Carbon*, 48(1), 132-144. doi:10.1016/j.carbon.2009.08.041

telles que l'acétylène. En faisant l'approximation que seules les alcynes s'adsorbent et réagissent sur l'acier, la quantité de HAP générée s'inverse.

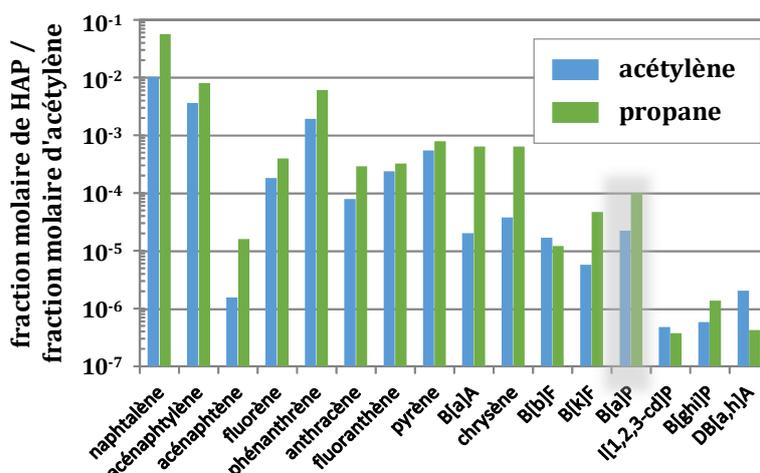


Figure 60 : Comparaison de fractions molaires de 16 HAP de l'EPA US divisées par la fraction molaire d'acétylène obtenue par simulation (ChemKin II) lors de la pyrolyse de l'acétylène et du propane - temps de passage = 1 s, T = 1173 K, P = 8kPa

Enfin, des investigations ont été menées quant au choix de la pression. La fraction de chaque HAP augmente avec la pression. La diminuer serait donc, *a priori*, une solution. Toutefois une modification de cette dernière entraîne un changement dans le débit molaire du réactif. Or le débit a une influence sur la quantité de carbone disponible dans la phase gazeuse à tout instant, donc sur la cémentation. Cette analyse met en avant l'interdépendance des différents paramètres du système.

En conclusion, il nous appartient de tout faire pour réduire la quantité de HAP générée dans l'environnement qu'il soit professionnel ou extraprofessionnel. Mais les HAP sont des constituants naturels, présents dans le charbon, le pétrole, ou produits lors de combustion ou de pyrolyse incomplètes de matières organiques. Ainsi, il paraît difficile à partir du modèle cinétique de proposer des conditions opératoires (T, P, temps de séjour) évitant leur production. Le pilotage du procédé dans son ensemble doit être étudié et peut amener à la solution. Cependant, développer un modèle caractérisant le fonctionnement global d'un procédé pour, par la suite, l'optimiser est loin d'être trivial s'il repose sur un modèle de cinétique chimique en phase gazeuse constitué de 1255 réactions et plus de 325 espèces gazeuses³⁸⁶. Le nombre d'équations mathématiques à résoudre atteint des sommets. Pour cela il est nécessaire de faire communiquer entre eux des logiciels qui permettent de (i) simuler et optimiser un procédé (MatLab® par exemple) et (ii) modéliser un système chimique (ChemKinII® ou ChemKinPro®). En effet, le développement d'un outil numérique utile pour les industriels et pour la prévention est l'objectif premier de ce travail. Ce produit doit permettre d'optimiser les cycles d'alimentation en acétylène et en azote pour générer moins de HAP, limiter la consommation d'hydrocarbure tout en « garantissant » une certaine qualité des pièces cémentées (taux de carbone demandé dans le cahier des charges). Pour cela le modèle cinétique doit prendre en compte la formation des suies (§ 4.1.3 page 152) et déterminer la loi de vitesse de la réaction de surface (§ 4.2.1 page 156). C'est le travail de F. Matamoros Marin, Doctorante UL LRGP CNRS.

³⁸⁶ Bensabath, T., Monnier, H., & Glaude, P-A. (2016). Detailed kinetic modeling of the formation of toxic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) coming from pyrolysis in low-pressure gas carburizing conditions. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,

3.2 Maintenir une protection individuelle

Le traitement à la source du risque chimique n'est pas toujours évident. En particulier lorsque les procédés sont utilisés depuis des décennies. Les transformer c'est aussi accepter le changement des habitudes. Par exemple, les gaz d'échappement des véhicules non routiers issus des motorisations diesel contiennent de grande quantité de NO_x (ANNEXE 5). La première des solutions doit concerner la protection collective. Elle existe. Il suffit d'avoir recours à des moteurs électriques alimentés par des batteries. Citons Caterpillar et Pon Equipment qui ont réussi à électrifier un tractopelle pourtant gros consommateur d'énergie (26 tonnes-300 kWh) et qui doit contenir d'imposantes batteries pour fonctionner aussi efficacement que son équivalent diesel; Liebherr et sa foreuse « 100% » électrique ou encore le e-dumper géant des sociétés Lithium Storage GmbH et Kuhn Schweich AG doté d'une batterie de 700 kWh qui est actuellement le plus gros véhicule électrique (sur pneus) au monde. Une autre alternative est l'utilisation de l'hydrogène comme le fait le groupe Toyota, en partenariat avec Ivys, McPhy et PDC machines, pour ses engins de manutention. Mais cette proposition se fait rare et le début de sa commercialisation ne sera effective pour les engins de chantier et véhicules légers que vers 2030 (Volvo Trucks, Caterpillar). Ainsi, compte tenu des difficultés associées à l'usage de l'électricité sur des engins de chantier supers puissants, il est probable que des alternatives au diesel ne se développent qu'à relativement long terme. Par conséquent, il est fondamental de proposer des solutions pour le parc de véhicules diesel non routiers actuel et futur, de manière à les rendre compatibles avec l'évolution des normes en matière d'émission d'oxyde d'azote.

Une solution alternative moins radicale est envisagée suite au travail mené par de nombreux laboratoires depuis le début de ce siècle sur le traitement des gaz d'échappements (programme ANR NOA - ANNEXE 19). Le principe s'appuie sur la séparation des gaz toxiques (oxydes d'azote, oxydes de carbone, etc) des non toxiques (eau, azote, oxygène) en sortie de pot d'échappement. Cependant, il s'agit d'un travail conséquent et les verrous scientifiques et techniques sont nombreux pour une efficacité qui n'est pas assurée.

C'est pourquoi, il est parfois nécessaire d'avoir recours à la protection individuelle lorsque la protection collective n'est pas encore disponible. En effet, les équipements de protection individuelle (EPI) sont destinés à protéger le travailleur contre un ou plusieurs risques. Leur utilisation ne doit être envisagée qu'en complément des autres mesures d'élimination ou de réduction des risques³⁸⁷. Les règles relatives à leur conception et leur utilisation sont définies par le code du travail³⁸⁸. Dans la classe des EPI se trouve la catégorie des appareils de protection respiratoire (APR)³⁸⁹. Elle fait l'objet de nombreuses études de recherche en procédé de par son importance vitale (la respiration) et la multiplicité des situations de travail où la qualité de l'air inhalé nécessite une protection.

Le port du « masque » devient l'unique barrière entre le salarié et le polluant. En s'appuyant sur l'exemple de l'échappement diesel, le développement de masques adsorbants apparaît moins contraignant que celui d'un piège à poser en sortie d'échappement. En effet, l'adsorption des NO_x et du CO doit tenir compte des autres espèces présentes dans l'air. Elle doit être sélective : attraper les NO_x et

³⁸⁷ Balty, I., & Chapouthier, A. (2013). Les équipements de protection individuelle (EPI) – Règles d'utilisation. INRS ED 6077

³⁸⁸ Code du travail. Conception et mise sur le marché des équipements de travail et des moyens de protection. Articles L 4311-1 modifié par LOI n°2012-387 du 22 mars 2012 - art. 54 et L4311-7.

³⁸⁹ Guimon, M. (2019). Les appareils de protection respiratoire – Choix et utilisation. INRS ED 6106

le CO sans stocker l'eau^{390,391}. Cependant les quantités d'eau dans l'air ne sont pas du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans l'échappement d'un moteur (10 % vol.). Par contre, capturer le CO₂ même s'il n'est pas considéré comme un gaz nocif peut être une bonne chose. Les soucis de perte de charge à résoudre sont moindres puisque de nombreuses études ont déjà été menées pour la conception d'EPR³⁹². La température ambiante est suffisamment basse pour que l'adsorption soit une solution fiable. Après avoir identifié les matériaux supposés efficaces, une phase d'investigations expérimentales est nécessaire en particulier pour déterminer l'éventuelle présence de réactions chimiques de surface source de produits toxiques. Des expériences d'adsorption de mélange gazeux en dynamique (mesure de fronts de perçes) ont été menées pour extraire des informations pertinentes indispensables au développement d'une telle protection. La Figure 61 illustre bien les phénomènes mis en jeu. Elle montre les courbes de percée obtenues lors de l'adsorption d'un mélange de NO, NO₂, H₂O dilués dans de l'azote en présence d'eau et d'oxygène sur de la zéolithe faujasite NaY³⁹³.

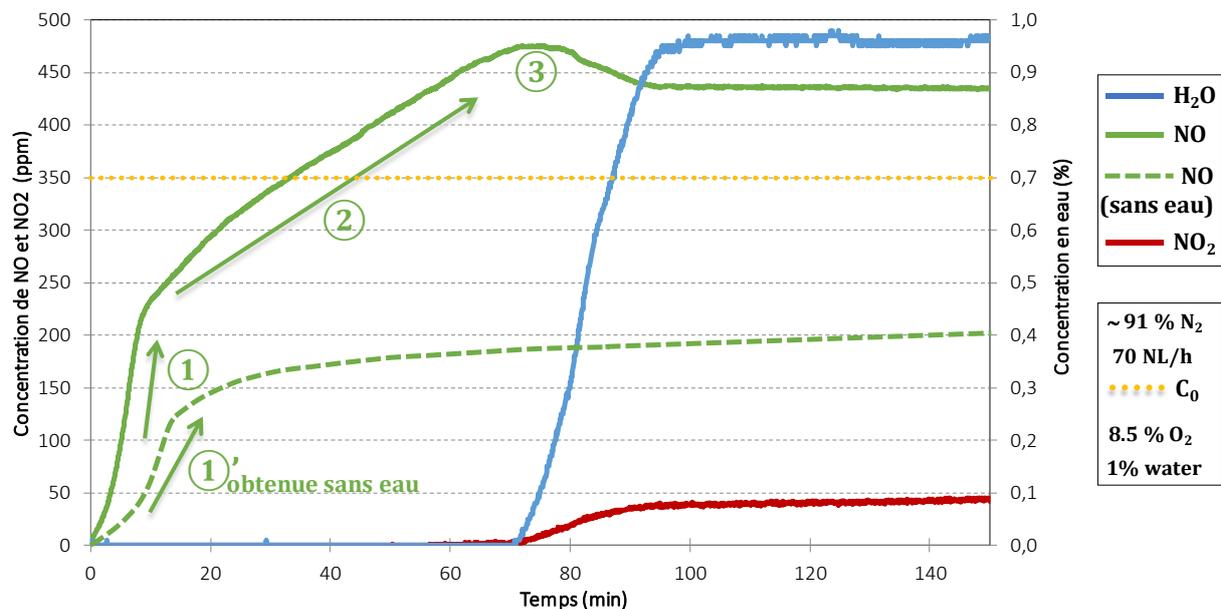


Figure 61 : Courbes de percée d'un mélange de NO, NO₂ et CO dilués dans de l'azote en présence d'eau (1% vol.) au sein de ~2 g de zéolithe faujasite NaY (Si/Al=2,55) - concentrations initiales en NO et NO₂ identiques : C₀=350 ppm. Concentration en initiale en eau : 1% vol. Oxygène 8,5% vol.

La Figure 61 montre que le NO (courbe verte) ne s'adsorbe quasiment pas sur la zéolithe alors que le NO₂ et l'eau restent piégés pendant au moins 70 min. Lorsque le régime permanent est atteint, la concentration en eau en sortie est sensiblement égale à celle en entrée. En revanche, le NO₂ ne parvient pas à sa concentration initiale. Il se stabilise à hauteur de 50 ppm. Par contre le NO dépasse sa concentration d'entrée pour se stabiliser à près de 440 ppm soit à plus de 20 % de sa concentration

³⁹⁰ Delachaux, F., Vallières, C., Monnier, H., & Lecler, M.-T. (2018). Experimental study of NO and NO₂ adsorption on a fresh or dried NaY zeolite: influence of the gas composition by breakthrough curves measurements. *Adsorption*, 25(1), 95-103. doi:10.1007/s10450-018-9989-3

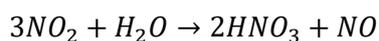
³⁹¹ Hessou, E. P., Kanhounon, W. G., Rocca, D., Monnier, H., Vallières, C., Lebègue, S., & Badawi, M. (2018). Adsorption of NO, NO₂, CO, H₂O and CO₂ over isolated monovalent cations in faujasite zeolite: a periodic DFT investigation. *Theoretical Chemistry Accounts*, 137(12). doi:10.1007/s00214-018-2373-2

³⁹² Equipement de Protection Respiratoire

³⁹³ Delachaux, F. (2018). Étude de la faisabilité d'un procédé d'adsorption gaz-solide pour le traitement des NO_x et CO en présence d'eau : application aux émissions de moteurs diesel en espaces confinés, Thèse de l'Université de Lorraine

initiale. Enfin la concentration en NO_x en sortie (490 ppm) est inférieure de 30 % à celle en entrée (deux fois 350 ppm). Le bilan en azote n'est pas satisfait.

La courbe de percée du NO (courbe verte) montre une première pente (①) qui caractérise l'évolution du débit molaire de NO en sortie du lit de zéolithe (ppm/min). Dès les premiers instants, la proportion de NO et donc son débit ne fait que croître au sein du flux de sortie. Toujours en vert mais en pointillés, la courbe de percée obtenue à partir d'expériences réalisées sans eau, toutes choses égales par ailleurs, montre une pente plus faible (①'). Cela signifie que l'accroissement du débit molaire de NO est plus important en présence d'eau. Du NO est généré par une réaction entre le NO₂ et l'eau au sein de micropores de la zéolithe³⁹⁴ (Éq. 111 -ANNEXE 18).



Éq. 111

Cette réaction explique le problème du bilan massique d'azote qui à la vue de la Figure 61 ne semblait pas équilibré. En effet, de l'acide nitrique est généré mais il reste à l'intérieur de la zéolithe. Il n'apparaît pas dans les spectrogrammes infrarouges des gaz de sortie, à la température ambiante. La Figure 61 montre après quelques minutes, une diminution de la pente de la courbe de percée du NO (②). Cette décroissance s'explique par la transformation du NO en NO₂ à partir de l'oxygène de surface^{395,396,397} qui dès son entrée dans le lit granulaire s'adsorbe et se décompose.

La concentration de NO poursuit son ascension et dépasse sa concentration d'entrée (Figure 61, pointillés orange – 350 ppm). Ce phénomène s'explique par la réaction de formation de NO (Éq. 111) générant du NO. Enfin un *roll-up* est observé (③). Cette singularité est attribuée à la substitution de molécules de NO par H₂O en raison de la différence d'affinité d'adsorption sur la zéolithe. Ensuite, au plus haut de la concentration de NO, aux alentours de 70 min, l'eau adsorbée est en équilibre thermodynamique avec l'eau en phase gazeuse (§2.6 page 89) ce qui a pour conséquence sa présence au sein du flux de sortie et la mesure d'une concentration. Les sites qui acceptaient l'eau pouvant accueillir le NO sont à présent disponibles et la concentration en NO décroît. Après l'étape d'adsorption, une étape de désorption thermique de la zéolithe a été réalisée à 400°C afin d'étudier sa régénération (Figure 62).

La figure montre l'évolution de la concentration de différentes espèces chimiques en sortie du lit granulaire en fonction de la température. Elle met en évidence la présence de NO₂ adsorbé au sein de la zéolithe et paradoxalement l'absence d'eau et de NO. En revanche, de l'ammoniaque s'est formé au cours de l'adsorption ainsi que de l'acide nitrique.

En effet, l'analyse spectrale IR à 270°C indique que de l'acide nitrique se désorbe de la zéolithe. Le spectre montre également que seule une faible quantité d'H₂O est désorbée. Ce résultat confirme la transformation de l'eau durant l'étape d'adsorption (Éq. 111). Aucun pic caractéristique d'espèce NO n'apparaît sur le spectre pendant l'étape de désorption. Cela signifie que le NO ne s'accumule pas dans la zéolithe mais réagit pour former le NO₂. Les différentes investigations expérimentales ont montré que

³⁹⁴ Szanyi, J., Kwak, J. H., & Peden, C. H. F. (2004). The Effect of Water on the Adsorption of NO₂ in Na- and Ba-Y, FAU Zeolites: A Combined FTIR and TPD Investigation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(12), 3746–3753. doi:10.1021/jp037472v

³⁹⁵ Borchert, H., Baerns, M.: The effect of oxygen-anion conductivity of metal-oxide doped lanthanum oxide catalysts on hydrocarbon selectivity in the oxidative coupling of methane. *J. Catal.* 168, 315–320 (1997). doi:10.1006/jcat.1997.1662

³⁹⁶ Che, M., Tench, A.J.: Characterization and Reactivity of Molecular Oxygen Species on Oxide Surfaces. Presented at the (1983)

³⁹⁷ Chi, Y., Chuang, S.S.C.: Infrared and TPD Studies of Nitrates Adsorbed on Tb4O7, La2O3, BaO, and MgO/y-Al2O3. *J. Phys. Chem. B*. 104, 4673–4683 (2000). doi:10.1016/j.jhydene.2015.05.098

HNO₃ débute sa désorption à partir de 130° C^{398,399}. Dit autrement, même si HNO₃ se forme, l'espèce peut être conservée au sein des pores de la zéolithe NaY. En ce qui concerne la présence d'ammoniaque, elle s'explique par la nature de la zéolithe. La faujasite NaY est habituellement obtenue à partir de la HY qui elle-même provient de la calcination de la faujasite NH₄Y. Il est fort probable que l'échange cationique ne soit pas total. Ainsi des cations NH₄⁺ présents au sein de la NaY se transforment en NH₃.

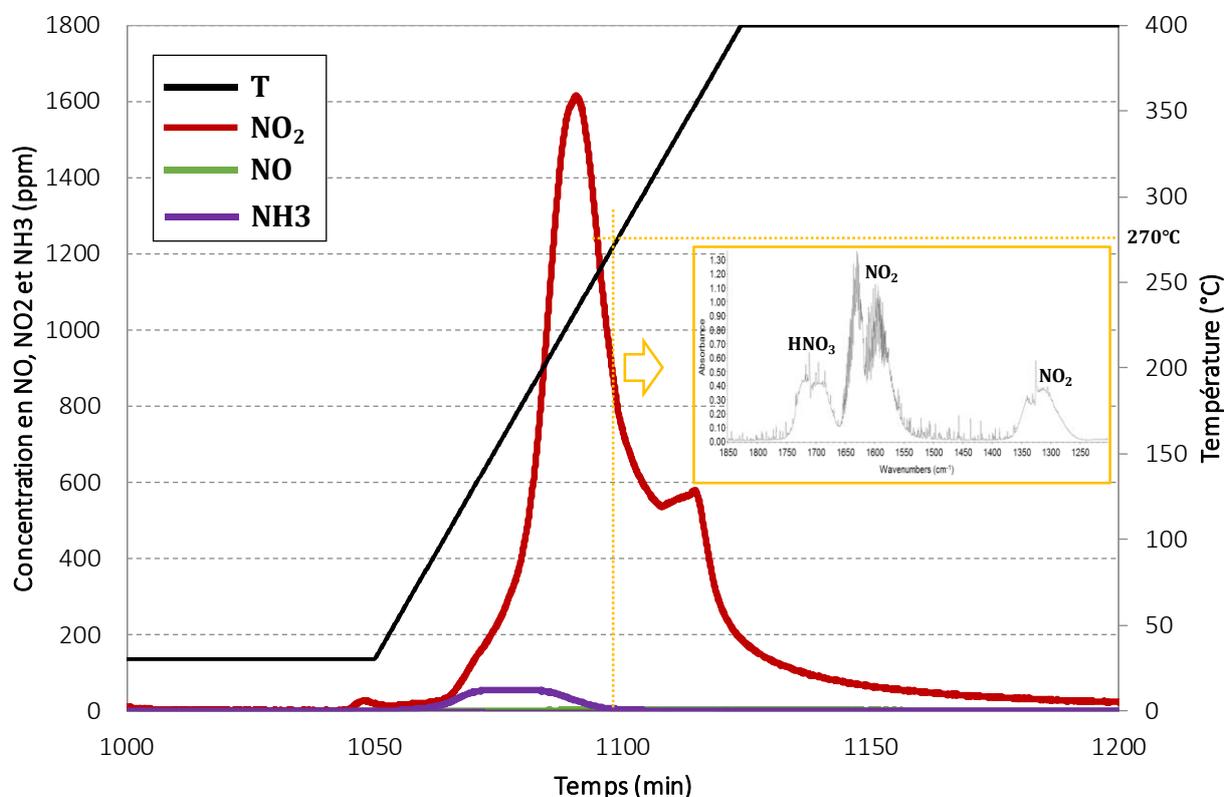


Figure 62 : Courbes de désorption thermique suite à l'adsorption d'un mélange de NO et NO₂ dilués dans de l'azote en présence d'eau (1% vol.) au sein de ~2 g de zéolithe faujasite NaY (Si/Al=2,55) - spectre FTIR montrant les caractéristiques HNO₃ et NO₂ lors de la désorption de NaY à 270° C -résolution 4 cm⁻¹, 4 scan/s, T_{analyse FTIR}=190°C, P=101,3 kPa.

Cet exemple montre bien la complexité de proposer une solution viable. En effet, il n'est pas tenable auprès des préventeurs, de proposer un APR⁴⁰⁰ à partir d'un matériau performant source de produit toxique comme l'acide nitrique, même s'il a été montré que ce dernier reste stocké au sein du milieu adsorbant à des températures inférieures à 130°C. En revanche, ces investigations sont à même d'être utilisées dans le développement d'un capteur passif pour NO_x. La présence d'acide nitrique stocké n'est pas rédhibitoire avec l'utilisation d'un tel outil.

³⁹⁸ Szanyi, J., Kwak, J. H., & Peden, C. H. F. (2004). The Effect of Water on the Adsorption of NO₂ in Na- and Ba-Y, FAU Zeolites: A Combined FTIR and TPD Investigation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(12), 3746–3753. doi:10.1021/jp037472v

³⁹⁹ Delachaux, F., Vallières, C., Monnier, H., & Lecler, M.-T. (2018). Experimental study of NO and NO₂ adsorption on a fresh or dried NaY zeolite: influence of the gas composition by breakthrough curves measurements. *Adsorption*, 25(1), 95-103. doi:10.1007/s10450-018-9989-3

⁴⁰⁰ Appareil de Protection respiratoire

3.3 Privilégier la protection des salariés à celle de l'environnement

La prévention des risques professionnels est une obligation réglementaire qui s'impose à l'employeur. La dernière partie Faire-Savoir revient sur la genèse de cette définition. Neuf principes généraux sont inscrits dans le code du travail français^{401,402} comme « Éviter les risques, c'est supprimer le danger » ou « Adapter le travail à l'Homme [...] dans le but de réduire les effets du travail sur la santé » (ANNEXE 20). A aucun moment l'environnement, son respect et sa protection n'apparaissent pas dans ces neuf principes. Les solutions mises en œuvre ne prennent pas en compte cette « contrainte ». Est-ce un tort ? La priorité donnée à la protection des travailleurs permet difficilement d'effectuer une recirculation d'un air traité au sein d'un atelier ou de bureaux. Celui-ci doit être rejeté à l'extérieur et une entrée d'un air propre est prévue en compensation (code du travail, articles R4222-1 à R4222-26). C'est un principe comme une doctrine qui fait foi dans le milieu de la prévention en l'absence d'une substitution du produit ou du procédé par un équivalent plus sain. Comment accepter, à notre époque, que d'un côté la protection de la planète représente une priorité pour la société et que de l'autre, pour protéger une personne (un salarié), un transfert de pollution vers l'extérieur est approuvé ? Il semble y avoir un décalage dans le discours qui par conséquent sonne comme une contradiction. Mais est-ce vraiment incohérent ?

De nos jours, tenter de proposer un procédé sans tenir compte de la trajectoire climatique et de la qualité de l'air environnant, serait faire preuve d'une dangereuse myopie. La demande sociétale est de plus en plus pressante sur les questions d'environnement aussi bien à l'échelle planétaire que locale. Les technologies d'efficacité énergétique qui produisent moins de CO₂, les moyens déployés pour une mobilité durable en ville comme dans les entreprises (réduction du CO₂ mais aussi des NO_x et des PUF⁴⁰³), l'utilisation de procédés économes en solvant organique voire transformés car le solvant a été substitué (cas des pressings), etc, ont été marqués par des progrès spectaculaires ces dernières décennies. Il s'agit de solutions matures, de plus en plus compétitives. Il appartient aux services de recherche et de développement de procédés industriels de redoubler d'efforts pour les rendre plus propres et plus sûrs.

En revanche, la société s'intéresse peu aux questions d'hygiène et de santé au travail. Rares sont les débats à ce sujet. Pour elle, l'environnement et ce qui se passe au sein d'un atelier d'une entreprise sont indépendants. Les accidents ou les conditions de travail difficiles sont abordés sous l'angle de la fatalité. « C'est le métier qui veut ça », « ce sont les risques du métier » (Chapitre «

⁴⁰¹ www.inrs.fr

⁴⁰² Code du travail. Obligation de l'employeur, article L.4121-2.

⁴⁰³ PUF : Particules Ultra Fines

Faire-Savoir », page 173). Pourtant, les accidents du travail et les maladies professionnelles devraient être considérés comme des questions de santé publique du fait des atteintes à la santé de la population salariée^{404,405}, au même titre que l'alimentation ou la qualité de l'air qui, elles, se trouvent au centre des préoccupations des citoyens et du gouvernement⁴⁰⁶. Au final, la sauvegarde de l'environnement est souvent priorisée par rapport à la santé des travailleurs. La cémentation gazeuse basse pression en est un parfait exemple (ANNEXE 1). L'une de ses particularités par rapport au procédé de cémentation atmosphérique, en dehors de la basse pression, est l'absence totale de l'élément oxygène au sein des fours. La quantité de CO₂ générée est donc nulle. Ce résultat est une aubaine pour les états, les régions et les entreprises qui peuvent, dès lors, se vanter d'accueillir un traitement thermique de surface produisant « zéro » gaz à effet de serre au regard de son homologue plus ancien, polluant, assurément mis au pilori. En contrepartie, le procédé de cémentation gazeuse basse pression génère des HAP hautement cancérigènes et en grande quantité. Ces sous-produits proviennent de la pyrolyse des hydrocarbures utilisés à des températures supérieures à 500°C. Le phénomène est connu depuis des décennies^{407,408,409,410,411}. La toxicité des HAP fait l'objet d'investigations depuis les années 80^{412,413,414,415}. Les développeurs auraient dû par conséquent se méfier. Un partenariat universitaire avec des laboratoires de chimie spécialisés en pyrolyse et en toxicologie aurait peut-être permis d'éviter de proposer ce procédé relativement toxique pour les utilisateurs et l'environnement. Cependant, à l'instar de la recommandation de la CNAM qui concernait le Comité Technique National des Industries Chimiques, et la manipulation des brais de houille cancérigènes de par la présence de benzo(a)pyrène, il est compliqué pour les entreprises, dont le cœur de métier est éloigné de la chimie, d'être sensibilisées au risque chimique. Avec du recul, et en replaçant le problème dans le contexte de l'époque (la pollution au CO₂), il aurait été difficile de prévoir les risques encourus par les travailleurs : la littérature n'était pas si abondante que cela en matière de génération et de toxicité de HAP à ces hautes concentrations⁴¹⁶. Au final, l'environnement a été priorisé devant la santé des employés. La leçon à retenir est qu'il est primordial d'étudier l'impact de la toxicité d'un nouveau procédé sur le salarié avec autant d'attention, sinon plus, que celle portée à l'environnement. Le salarié doit être protégé coûte que coûte même si cela

⁴⁰⁴ Daubas-Letourneux, V. (2016). Connaissance des accidents du travail et parcours d'accidentés. Regard sociologique sur les angles morts d'une question de santé publique. Thèse de l'Université de Nantes. HAL Id : tel-01285158, version 1

⁴⁰⁵ Le Monde, mardi 16 juillet 2019. Morts au travail : les oubliés de la santé publique. M00147

⁴⁰⁶ Santé Publique France (2019). L'essentiel des recommandations sur l'alimentation

⁴⁰⁷ Boehm, P. D. (1964). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Environmental Forensics*, 313-337. doi:10.1016/b978-012507751-4/50037-9

⁴⁰⁸ Frenklach, M. (1989). On the driving force of PAH production. *Symposium (International) on Combustion*, 22(1), 1075-1082. doi:10.1016/s0082-0784(89)80117-1

⁴⁰⁹ Böhm, H., & Jander, H. (1999). PAH formation in acetylene-benzene pyrolysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(16), 3775-3781. doi:10.1039/a903306h

⁴¹⁰ Bockhorn, H. A (1994). Short introduction to the problem - structure of the following parts, Chapter 1, in *Soot formation in combustion*. Springer 3-7. ISBN 978-3-642-85167-4

⁴¹¹ Bruinsma, O. S. L., & Moulijn, J. A. (1988). The pyrolytic formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from benzene, toluene, ethylbenzene, styrene, phenylacetylene and n-decane in relation to fossil fuels utilization. *Fuel Processing Technology*, 18(3), 213-236. O.S.L. Bruinsma, J.A. Moulijn (1988). The pyrolytic formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from benzene, toluene, ethylbenzene, styrene, phenylacetylene and n-decane in relation to fossil fuels utilization. *Fuel Processing Technology*, 18(3), 213-236. doi:10.1016/0378-3820(88)90048-3

⁴¹² Caisse Nationale d'Assurance Maladie des Travailleurs Salariés (1984). Risques pathologiques liés à l'exposition au brai de houille dans l'industrie de l'aluminium, l'électro-metallurgie, l'électro-chimie et la fabrication des carbures et siliciures de calcium. *Recommandation R235*

⁴¹³ Nisbet, I. C. T., & LaGoy, P. K. (1992). Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 16(3), 290-300. doi:10.1016/0273-2300(92)90009-x

⁴¹⁴ Environmental Protection Agency (1984). *Health Effects Assessment for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH)*. EPA 540/1-86-013. Environmental Criteria and Assessment Office, Cincinnati, OH.

⁴¹⁵ International Agency for Research on Cancer (1983). *IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*, Vol. 32, Part I. World Health Organization, Lyon, France.

⁴¹⁶ Champmartin, C., Jeandel, F., & Monnier, H. (2017). Maintenance of Low-Pressure Carburising Furnaces: A Source of PAH Exposure. *Annals of Work Exposures and Health*, 61(3), 321-332. doi:10.1093/annweh/wxw024

doit se faire au détriment de l'environnement. Il n'est pas pensable de recycler l'air traité au sein d'un lieu de travail. Cette situation ne serait pas soutenable humainement car les opérations de purification des gaz ne permettent pas d'obtenir un air assurément propre. Il s'agit avant tout de convaincre de l'innocuité de la solution de prévention proposée. C'est pourquoi, l'intention donnée à la protection des travailleurs à travers les neuf principes généraux ne tient pas compte de l'environnement. Qu'il soit purifié ou pas, l'air impur est rejeté à l'extérieur. Il nous appartient d'en assumer les conséquences environnementales car le salarié a les mêmes droits que tout à chacun vis-à-vis de sa santé. Cette prise de position peut en premier lieu choquer. Pourtant elle s'appuie sur le comportement actuel de nos sociétés dites « développées ». Du fait que le secteur de l'automobile, depuis le protocole de Kyoto,⁴¹⁷ a transformé ses motorisations thermiques afin de générer moins de CO₂ au détriment de la formation de NO_x et de particules de suie, la pollution s'est invitée dans les villes. Le réchauffement climatique est un problème global même si l'effet de serre provoqué par la génération de CO₂ touche principalement des pays en voie de développement ou certains insulaires de l'océan Indien. En revanche, la génération de NO_x, d'ozone et de particules fines de suie a une influence directe sur leurs principaux producteurs : les pays développés et plus précisément les habitants des villes. La bienfaisance et l'altruisme dont ont fait preuve les citoyens pour les habitants des pays pauvres a été remarquable mais de courte durée. La qualité d'un environnement local est (re-) devenue l'une de leurs principales préoccupations. En conséquence, les véhicules se sont dotés d'un filtre à particules (FAP) pour stocker les suies. Pour rester dans une plage de fonctionnement avec une perte de charge convenable, le FAP est régulièrement élevé à haute température pour brûler et pour transformer les suies en CO₂, augmentant un peu plus l'effet de serre. La vente de SUV⁴¹⁸ explose : qu'importe la masse et la consommation de ce type de véhicule, les villes sont propres.

Dans ce contexte où le paradoxe est omniprésent et où la pollution générée est par voie de conséquence partagée avec des populations innocentes, comment demander à un salarié de respirer un air traité, mais toujours chargé, si peu soit-il, en produits toxiques ? Sur quel principe un travailleur devrait-il respirer une partie de « ses » déchets alors qu'au même moment le citoyen libère en toute impunité les siens dans l'atmosphère. Au même titre que la prise d'eau d'une ville ne se fait pas en sortie d'une station d'épuration mais bien en amont du fleuve pour éviter tout problème d'hygiène et de santé à la population, il ne serait pas équitable que le salarié ne soit pas traité avec le même égard. A quand le traitement du CO₂ des chaudières à gaz domestique et la recirculation des effluents au sein des foyers ? Impensable, même avec une efficacité d'abattage de 99 %. Bien entendu, l'épuration de l'air d'un atelier permet toujours de réduire la concentration d'un polluant et d'améliorer les conditions de travail : « c'est toujours mieux que rien ». Mais à y regarder de plus près, pour reprendre en partie les mots de Verkindt, 2008⁴¹⁹, il s'agit en fait d'un mélange très ambigu « d'égoïsme, d'hypocrisie et d'utilitarisme cynique ».

3.4 Développer un partenariat robuste

Dans l'exemple de la cémentation gazeuse basse pression, l'un des premiers besoins a été de comprendre le mécanisme de pyrolyse en phase gazeuse d'un hydrocarbure gazeux. C'est tout naturellement que P-A. Glaude, Directeur de Recherche CNRS au LRGP, spécialisé dans le développement de tels modèles, a été approché (Figure 63). La thèse effectuée par T. Bensabath (2014-

⁴¹⁷ Protocole de Kyoto (1997). Convention-cadre des Nations unies (COP 3). FCCC/INFORMAL/83 GE.05-61647 (F) 070605 090605

⁴¹⁸ Sport Utility Vehicle

⁴¹⁹ Pierre-Yves Verkindt, Santé au travail : l'ère de la maturité, SSL 2008 p 239

2017) a permis de proposer un modèle contenant près de 1255 réactions chimiques et 325 espèces. La fermeture du « modèle » obtenue par l'ajout des réactions de formation de suie (« Faire » §4.1.3 page 152) n'a pas pour le moment nécessité la collaboration avec le PC2A⁴²⁰ de l'Université de Lille. Un modèle simplifié utilisé par F. Matamoros Marin actuellement en thèse (2019-2022) suffit en première approximation à compléter le modèle de cinétique chimique de T. Bensabath. Pour autant, si le besoin s'en ressent le PC2A, reconnu nationalement et internationalement dans le domaine de la caractérisation des suies lors de combustion ou de pyrolyse, sera contacté. Son activité de recherche sur la formation des particules de suies fait partie des thématiques du laboratoire d'excellence Labex CaPPA (Chemical and Physical Properties of the Atmosphere). Les résultats de ce travail seront recoupés avec les analyses carbone des suies (carbone-suie et carbone-organique) effectuées après leur prélèvement par le laboratoire CAO⁴²¹ de l'INRS (« Faire » §4.1.3 page 152).

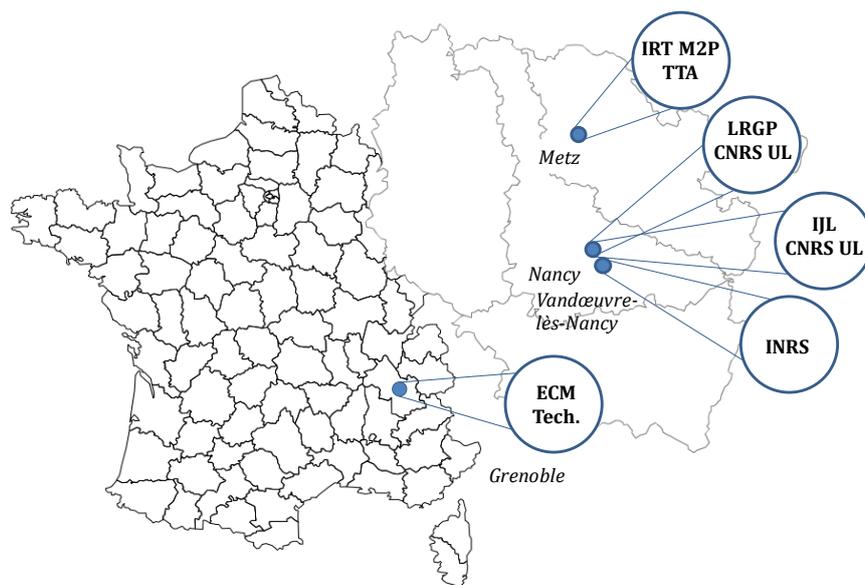


Figure 63 : Partenaires universitaires et industriels pour la cémentation gazeuse basse pression – IJI ; l'Institut Jean Lamour de Nancy, l'IRT M2P TTA à Metz et le LRGP, unité mixte du CNRS et de l'Université de Lorraine

Pour aller plus loin et confirmer les mécanismes surfaciques, des calculs de modélisation moléculaire (DFT ou *ab initio*) sont prévus pour apporter davantage d'informations sur les espèces présentes et qui concourent à l'augmentation en carbone des pièces en acier. Les connaissances en DFT de M. Badawi, Maître de Conférences du LPCT-UL⁴²² sont régulièrement mises à profit (Chapitre « Faire », page 148).

Enfin Savoir-Faire c'est aussi garder à l'esprit la nécessité de proposer une solution aux industriels. Le développement d'un outil informatique pour piloter le procédé doit être un objectif. Il s'agit de modéliser, simuler, et optimiser sur Matlab® les phénomènes chimiques, développés sur ChemKin®⁴²³, et les transferts qui ont lieu dans un four de cémentation gazeuse basse pression. Le code ainsi développé par F. Matamoros Marin a permis de déterminer les paramètres optimaux (température, pression, temps de séjour, etc.) afin de limiter la génération de HAP. Ce travail est effectué en partenariat

⁴²⁰ PC2A : laboratoire de Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère CNRS UMR 8522

⁴²¹ CAO : laboratoire de Chimie Analytique Organique, département Métrologie des Polluants, INRS

⁴²² LPCT : Laboratoire de Physique et Chimie Théoriques, CNRS, Université de Lorraine

⁴²³ Bensabath, T., Monnier, H., & Glaude, P-A. (2016). Detailed kinetic modeling of the formation of toxic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) coming from pyrolysis in low-pressure gas carburizing conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122, 342–354. doi: 10.1016/j.jaap.2016.09.007

avec A. Latifi, Professeur l'ENSIC-UL, spécialiste de la simulation et de l'optimisation des procédés, de R. Bounaceur, Ingénieur de Recherche CNRS LRGP, développeur de Chemkin® et P.-A. Glaude, pour son expertise des phénomènes rencontrés lors de réactions de pyrolyse et de combustion (« Faire » § 4.1.2 page 151 & §4.1.3 page 152).

Enfin, l'entreprise ECM Technologies, l'Institut Jean Lamour avec J. Dulcy, Ingénieur de Recherche CNRS et T. Belmonte, Directeur de Recherche CNRS ainsi que l'IRT M2P TTA⁴²⁴ sont tous des spécialistes du traitement thermique de surface et de la cémentation basse pression. En dehors des nombreux échanges qui ont eu lieu ces six dernières années, des essais sont actuellement menés au sein de fours industriels sur le site Messin. L'objectif est de valider le modèle de fonctionnement de F. Matamoros Marin pour, par la suite, le proposer aux industriels.

En ce qui concerne le traitement des NO_x des échappements diesel, l'objectif a été de trouver un matériau d'intérêt afin de piéger des NO_x par adsorption gaz-solide. Dans un premier temps, le travail d'investigation a consisté à tester expérimentalement et à étudier les capacités d'adsorption de certaines zéolithes. Ce choix de matériau provient d'investigations d'ordre bibliographique menées par F. Delachaux dans le cadre de sa thèse (2013-2016) et encadrée par C. Vallières, Professeur UL LRGP. Cependant, le nombre de matériaux à tester est si important qu'il incite à se tourner vers la modélisation moléculaire afin de réduire le nombre de candidats viables. L'objectif a été d'effectuer un criblage de matériaux afin de n'en garder certains en fonction de leur affinité avec les gaz à piéger et sur lesquels des expériences de validations ont été menées. Ce travail a été possible grâce au partenariat effectué avec M. Badawi (UL-LPCT-CNRS). Le LPCT possède en effet de solides compétences dans le domaine de la modélisation moléculaire *ab initio* et DFT des phénomènes d'adsorption gaz-solide renforcées par ses connaissances dans les matériaux utilisés : zéolithes (faujasites), silices mésoporeuses et matériaux apparentés. Concrètement, l'objectif a été d'effectuer des criblages théoriques par DFT de formulations zéolitiques (structure, cation, rapport Si/Al) pour identifier les matériaux les plus sélectifs en adsorption (Chapitre « Faire », page 148). Cette tâche incombe à I. Karamanis Doctorant UL (2020→) et dirigé par M. Badawi. En parallèle, les matériaux carbonés développés par V. Fierro, Directrice de Recherche au CNRS-IJL UL, ont retenu notre attention. Ses travaux portent sur l'extrême diversité des matériaux carbonés dérivés de tanins et des molécules extraites du bois. Ces derniers sont synthétisés en laboratoire depuis peu de temps et leurs performances applicatives ont été démontrées dans différents domaines dont la séparation de gaz comme le CO₂, le méthane et l'azote. La nature et la structure des composés carbonés leur confèrent des propriétés d'adsorption gaz-solide qui nous permettent de penser qu'ils seraient de bons candidats dans l'élaboration d'un piège à NO_x et CO. Par ailleurs leur structure ordonnée, à la différence du charbon actif, autorise le développement de calculs théoriques de modélisation moléculaire en DFT. Cette voie est à explorer dans les prochaines années.

Pour l'heure, les recherches menées avec M. Badawi nous ont tout naturellement amenés à élargir le consortium afin d'identifier les matériaux poreux pouvant offrir la capacité de piéger les NO_x présents à faible concentration dans un gaz humide et en présence d'un autre polluant comme le CO₂. Ce consortium a été consolidé grâce à l'ANR et au projet NOA (ANNEXE 19). Cinq équipes sont impliquées. L'équipe ICGM-DAMP de l'université de Montpellier, à laquelle appartiennent S. Devautour-Vinot et G. Maurin, est mondialement reconnue dans le développement d'outils avancés de simulation moléculaire de champ de force (GCMC⁴²⁵) pour concevoir des solides poreux hybrides, comme les MOFs, pour la séparation des gaz. L'équipe LPCT de l'université de Nancy, avec M. Badawi et M. Rocca, possède une expertise complémentaire en simulation moléculaire : calculs DFT & Ab Initio Molecular Dynamics.

⁴²⁴IRT M2P TTA : Institut de Recherche et de Technologie - Matériaux Métallurgie Procédé, projet traitements thermiques avancés.

⁴²⁵Grand Canonique Monte Carlo

Lorsqu'elles sont combinées, les compétences de ces deux groupes de modélisation donnent une image complète des outils disponibles en modélisation aux échelles électroniques et atomistiques. L'équipe IS2M-MPC de l'Université de Haute Alsace (Mulhouse) avec J. Daou, J.-L. Paillaud et G. Chaplais, est connue pour son activité dans le domaine des matériaux poreux dont les zéolithes, les MOFs et les silices mésoporeuses. Son thème de recherche principal est la synthèse, la conception et l'étude de solides avec une porosité et une morphologie adaptées (matériaux nanométriques, matériaux à porosité hiérarchique, etc.). Elle possède une expertise reconnue dans le domaine du contrôle de forme (*shaping*) des matériaux poreux (billes, pellets, membranes, etc.) pour diverses applications dans les procédés d'adsorption. L'équipe LRGP-PSE de l'Université de Lorraine, avec A. Latifi et F. Lesage est particulièrement connue pour ses investigations en modélisation, simulation et optimisation de procédés chimiques. Leurs activités de recherche sur la modélisation, l'analyse de sensibilité et d'estimabilité, l'identification des paramètres permettent une modélisation fine des processus d'adsorption.

En ce qui concerne le troisième exemple sur le développement d'un capteur passif, le projet est pour l'heure en phase d'incubation. Les acteurs sont en partie ceux de l'exemple du traitement des NO_x puisque la méthodologie appliquée pour la détermination d'un matériau sélectif s'applique de la même façon. Toutefois des spécialistes en (i) développement de capteurs, (ii) traitement de l'air, (iii) électronique et informatique et (iv) physiologie et activité professionnelle, devront faire l'objet de collaborations supplémentaires.

Pour conclure, la prévention n'est pas un produit comme un autre, qui se synthétise, se transforme, se purifie, se vend. En revanche, il se développe, s'exporte et de la même façon qu'un produit chimique, il est tenu d'être de qualité et adapté à la situation pour être utilisé.

4 Faire

« Faire » c'est réaliser une action, voire accomplir quelque chose avec pour objectif d'aller au bout de la démarche. L'un des premiers principes de la prévention en matière de risques chimiques est la substitution. A savoir : substituer un procédé dangereux ou substituer un produit toxique néfaste à l'Homme et son environnement (ANNEXE 21). Sinon, le fonctionnement du procédé a besoin d'être étudié afin de proposer des modifications, viables et fiables pour l'industriel. Sa compréhension passe dans un premier temps par son analyse sur site industriel afin de proposer des solutions connues parfois issues d'un autre secteur d'activité, le plus souvent par analogie. Néanmoins lorsque le procédé est le siège de phénomènes physico-chimiques complexes (réactions polyphasiques), dépendants (hydrodynamique et thermodynamique), peu intuitifs (transferts de matière et de chaleur) leur modélisation est indispensable. L'outil numérique ainsi développé permet par la suite de proposer des solutions robustes et novatrices. Et puis l'expérience est indispensable, à commencer par la validation du modèle. Elle permet aussi de caractériser un produit à partir d'analyses physico-chimiques comme la porosité d'un matériau adsorbant ou tout simplement l'état de surface et l'aire spécifique d'une pièce métallique à cémenter. Et avant cela, le produit doit être synthétisé ou développé à défaut d'être présent dans le commerce à l'image d'un adsorbant ou d'un capteur passif.

Cette partie s'intéresse à ces trois pans de la recherche : la modélisation, la synthèse et la caractérisation expérimentale et à leur complémentarité indispensable pour mener à bien un projet.

4.1 Modéliser

Cette sous partie n'a pas comme objectif de lister l'ensemble des modèles utilisés lors des recherches menées. Il s'agit de montrer l'intérêt de la modélisation (couplée à l'expérience) pour espérer mener à bien une innovation robuste. Trois applications sont proposées pour justifier l'importance du modèle en recherche : la modélisation moléculaire, l'étude de la sensibilité des paramètres et le modèle de cinétique chimique.

L'expérience est importante mais elle n'est pas toujours justifiée. Il n'est pas rare que l'intuition nous invite à effectuer des expériences pour valider nos pensées ou que des solutions sont parfois testées pour améliorer ou proposer un nouveau procédé, un nouveau matériau d'intérêt. Ce travail, à tâtons, apporte des renseignements toujours utiles. Pour autant, il est d'une part chronophage et d'autre part, il ne permet pas toujours d'atteindre les informations nécessaires au futur développement d'un procédé. C'est typiquement le cas lors de la recherche d'un adsorbant pour le traitement des NO_x . Le nombre de zéolithes existantes (200) et de variables (T , P , formation de coproduits, etc) est tel qu'il est difficile à partir d'une simple bibliographie de trouver le candidat idéal à valider expérimentalement. De plus, il est possible qu'en adsorption le matériau le plus à même de piéger les NO_x n'ait pas encore été synthétisé. Le modèle mathématique permet alors de prévoir des résultats caractérisant l'évolution d'un système à partir de théories et de lois robustes. Les calculs en modélisation moléculaire reposent sur de nombreuses hypothèses simplificatrices, soit. Pourtant, ils permettent de choisir des médias adsorbants efficaces^{426,427} et à défaut d'évincer certains candidats qui ne seraient pas satisfaisants. Les calculs de

⁴²⁶ A. Daouli, E. P. Hessou, H. Monnier, M. Dziurla, A. Hasnaoui, G. Maurin and M. Badawi, Adsorption of NO, NO₂ and H₂O in divalent cation faujasite type zeolites: A Density Functional Theory screening approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, doi: 10.1039/D2CP00553K.

⁴²⁷ Hessou, E. P., Kanhounon, W. G., Rocca, D., Monnier, H., Vallières, C., Lebègue, S., & Badawi, M. (2018). Adsorption of NO, NO₂, CO, H₂O and CO₂ over isolated monovalent cations in faujasite zeolite: a periodic DFT investigation. *Theoretical Chemistry Accounts*, 137(12). doi:10.1007/s00214-018-2373-2

modélisation moléculaire sont encore coûteux en temps et en puissance informatique. Toutefois ils restent des outils précieux car ils permettent de réduire considérablement le nombre d'expériences. Les propriétés d'adsorption des polluants sur un panel de matériaux présélectionnés sont calculées et comparées entre elles (enthalpie, longueur de liaison chimique). Elles permettent de tester un panel de couple matériaux-gaz pour retenir le plus efficace thermodynamiquement. C'est le *screening* ou le criblage. Nul besoin d'une grande précision dans le calcul.

Aussi, contrairement aux expériences, la modélisation d'un procédé peut orienter le chercheur vers des solutions qu'avec la simple observation, ce dernier aurait été dans l'incapacité d'apprécier. En particulier, lorsque (i) le nombre de variables est important, (ii) leurs influences ont des tendances opposées, (iii) les sensibilités sont disproportionnées et (iv) les phénomènes sont couplés. C'est le cas des expériences menées sur la génération de HAP qui constituent, *a priori*, une fin en soi puisqu'elles permettent de produire de la connaissance sur la génération de HAP en fonction de la température, la pression, le temps de séjour et la nature du réactif utilisé. Mais proposer une solution de prévention à ce stade serait délicat car les grandeurs sont couplées (débit, temps de séjour, pression, température) et parfois peu influentes sur la génération de HAP (température *versus* pression). De plus, lorsque les grandeurs sont sensibles, elles ne sont pas viables industriellement au regard de la température qui doit être suffisamment élevée pour des raisons thermodynamiques (ANNEXE 1, Figure 85). L'étude de la sensibilité des paramètres à partir du modèle de cinétique chimique nous informe sur l'importance de tel ou tel paramètre dans l'amélioration de la prévention.

En revanche, lorsqu'un écart est observé entre les données expérimentales et les simulations, il peut être imputé à tort à l'erreur expérimentale alors que la déviation provient du modèle. Dans un premier temps, il a pu se baser sur de nombreuses hypothèses et être utilisé afin d'obtenir des tendances. Pour autant, si le besoin s'en ressent, il nous appartient de le compléter. Par exemple, la modélisation des réactions chimiques en phase gazeuse de l'hydrogène jusqu'au Coronène, lors de la cémentation gazeuse basse pression, à partir du logiciel ChemKin® permet de comprendre les phénomènes responsables de la génération de HAP^{428,429,430,431,432}. Néanmoins une dérive du modèle par rapport aux expériences a été observée aux temps de séjour élevés⁴³³. La prise en compte des phénomènes de formation et de croissance des suies⁴³⁴ (nucléation, agglomération) est nécessaire pour achever la modélisation des cinétiques chimiques.

⁴²⁸ Norinaga, K., Deutschmann, O., & Hüttinger, K. J. (2006). Analysis of gas phase compounds in chemical vapor deposition of carbon from light hydrocarbons. *Carbon*, 44(9), 1790-1800. doi.org/10.1016/j.carbon.2005.12.050

⁴²⁹ Norinaga, K., Deutschmann, O., Saegusa, N., & Hayashi, J. (2009). Analysis of pyrolysis products from light hydrocarbons and kinetic modeling for growth of polycyclic aromatic hydrocarbons with detailed chemistry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(1), 148-160. doi:10.1016/j.jaap.2009.05.001

⁴³⁰ Sánchez, N. E., Callejas, A., Millera, A., Bilbao, R., Alzueta, M. U. (2010). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) adsorbed on soot formed in pyrolysis of acetylene at different temperatures. *Chem. Eng. Trans.*, 22-131. doi.org/10.3303/CET1022021

⁴³¹ Sánchez, N. E., Callejas, A., Millera, A., Bilbao, R., Alzueta, M. U. (2012). Formation of PAH and soot during acetylene pyrolysis at different gas residence times and reaction temperatures. *Energy* 43, 30 – 36. doi.org/10.1016/j.energy.2011.12.009

⁴³² Bensabath, T., Monnier, H., & Glaude, P.-A. (2016). Detailed kinetic modeling of the formation of toxic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) coming from pyrolysis in low-pressure gas carburizing conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122, 342-354. doi:10.1016/j.jaap.2016.09.007

⁴³³ Bensabath, T., Monnier, H., & Glaude, P.-A. (2019). Acetylene pyrolysis in a jet-stirred-reactor for low pressure gas carburizing process - Experiments, kinetic modeling and mixing intensity investigations by CFD simulation. *Chemical Engineering Science*. 195, 810-819. doi: 10.1016/j.ces.2018.10.028

⁴³⁴ Mouton, T. (2014). Analyse des processus de nucléation et de croissance des particules de suie dans les flammes par fluorescence induite par laser en jet froid appliquée aux hydrocarbures aromatiques polycycliques et par incandescence induite par laser. Thèse de Université de Lille 1 Sciences et Technologiques, (N° ordre 41609)

4.1.1 Modélisation moléculaire : le criblage

En adsorption, l'efficacité de piégeage dépend fortement de l'affinité entre le matériau et le gaz à piéger. Les calculs en modélisation moléculaire permettent d'effectuer un criblage et de faire ressortir, à défaut, du candidat idéal, les matériaux qu'il faut absolument abandonner.

Pour le piégeage des NO_x, la séparation est thermodynamique (« Savoir-faire » §2.8 page 123). La grandeur recherchée caractérisant l'interaction entre le gaz et le solide est l'enthalpie d'adsorption. Elle est calculée et comparée à d'autres systèmes gaz-solide^{435,436,437}. Plus l'enthalpie est élevée (en valeur absolue), plus les interactions gaz-solide sont importantes. En adsorption c'est ce qui est recherché. Toutefois, lorsque l'objectif est la séparation des gaz dans le contexte d'un environnement durable, la différence d'enthalpie entre les deux systèmes est préférée à sa valeur brute. En effet, une enthalpie trop élevée peut poser le problème de la régénération du média adsorbant.

Pour illustrer ces propos, prenons l'exemple de l'étude de l'influence du cation compensateur de charge d'une faujasite Y pour une adsorption de NO, NO₂ et CO, en présence d'inhibiteurs tels que l'eau et le dioxyde de carbone. L'exemple traite du cation monovalent, le cuivre I. D'autres cations monovalents ont fait l'objet de recherches publiées⁴³⁸. L'objectif est d'identifier le « meilleur » cation. La Figure 64 montre la préparation du calcul de DFT à partir du code VASP (§ 2.8 page 123). La représentation schématique du squelette de la faujasite indique que les calculs ont été effectués avec le cation cuivre placé sur une des entrées du plan de la fenêtre D6R. Des calculs préliminaires ont été menés avec d'autres positions au sein de la supercage, de la sodalite et de leurs entrées. A partir des résultats, seule la configuration gaz-solide la plus stable (minimum d'énergie) a été retenue.

Avec Cu⁺, les enthalpies d'adsorption du CO, NO et NO₂ sont respectivement -156, -125 et -95 kJ/mol (Tableau de la Figure 65). Le monoxyde de carbone est la molécule la plus adsorbée, suivie du NO. Le CO₂ présente une énergie d'interaction de seulement -20 kJ/mol. Le CO₂ a donc un faible effet inhibiteur sur l'adsorption des NO_x et du CO sur la faujasite au cuivre I. L'énergie d'interaction de l'eau quant à elle est de - 81 kJ/mol. Elle est aussi inférieure à celles des NO_x et du CO. Par conséquent, les résultats obtenus avec la faujasite au cuivre en font un candidat sérieux puisque les enthalpies des espèces ciblées (polluants) sont supérieures à celle produits avec l'eau et le CO₂. Pour autant, les enthalpies de CO, NO et NO₂ sont très élevées. La régénération thermique de la faujasite a sûrement besoin d'être effectuée à haute température. Cependant, la température ne doit pas dépasser les 500°C sous peine, à force de cycles de régénération, d'abîmer le squelette et la cristallinité de la faujasite. Des investigations sur la stabilité thermique des matériaux nécessitent d'être menées. Par ailleurs, d'autres cations ont été testés. Ils ont donné satisfaction en particulier lorsqu'ils sont divalents⁴³⁹. Le travail doit aussi se poursuivre en particulier sur l'influence du rapport Si/Al. Une zéolithe concentrée en aluminium est souvent très hydrophile. A l'inverse, une silice pure est susceptible d'être intéressante pour accroître la sélectivité entre l'eau et les NO_x.

⁴³⁵ Bučko, T., Lebègue, S., Hafner, J., & Ángyán, J. G. (2013). Tkatchenko-Scheffler van der Waals correction method with and without self-consistent screening applied to solids. *Physical Review B*, 87(6). doi:10.1103/physrevb.87.064110

⁴³⁶ Bučko, T., Lebègue, S., Hafner, J., & Ángyán, J. G. (2013). Improved Density Dependent Correction for the Description of London Dispersion Forces. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9(10), 4293–4299. doi:10.1021/ct400694h

⁴³⁷ Chebbi, M., Chibani, S., Paul, J.-F., Cantrel, L., & Badawi, M. (2017). Evaluation of volatile iodine trapping in presence of contaminants: A periodic DFT study on cation exchanged-faujasite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 239, 111–122. doi:10.1016/j.micromeso.2016.09.047

⁴³⁸ Hessou, E. P., Kanhounon, W. G., Rocca, D., Monnier, H., Vallières, C., Lebègue, S., & Badawi, M. (2018). Adsorption of NO, NO₂, CO, H₂O and CO₂ over isolated monovalent cations in faujasite zeolite: a periodic DFT investigation. *Theoretical Chemistry Accounts*, 137(12). doi:10.1007/s00214-018-2373-2

⁴³⁹ A. Daouli, E. P. Hessou, H. Monnier, M. Dziurla, A. Hasnaoui, G. Maurin and M. Badawi, Adsorption of NO, NO₂ and H₂O in divalent cation faujasite type zeolites: A Density Functional Theory screening approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, doi: 10.1039/D2CP00553K.

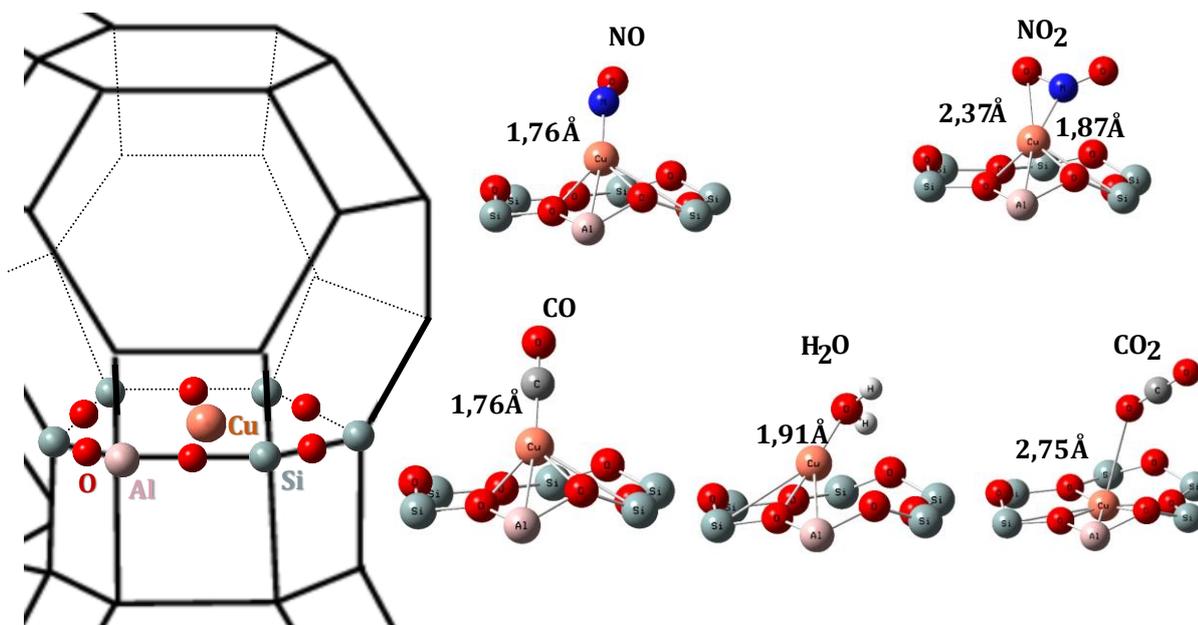


Figure 64 : Modes d'adsorption les plus stables de NO, NO₂, CO, H₂O et CO₂ sur Cu-FAU (Cu⁺) (Si/Al = 47). Les distances rapportées ont été calculées à partir de la théorie DFT PBE+TS/HI⁴⁴⁰ (§2.8 page 123). Par souci de clarté, une seule fenêtre D6R entourant un cation et la molécule gazeuse est affichée (Figure 53)

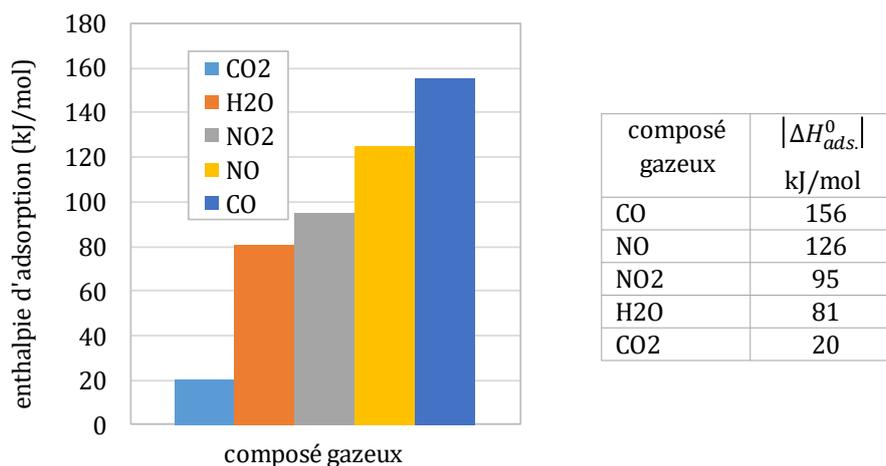


Figure 65 : Enthalpie d'adsorption calculées avec la théorie DFT pour NO, NO₂, CO, H₂O et CO₂ sur Cu-FAU (Cu⁺) (Si/Al = 47).

Ces calculs ne font pas état des éventuelles interactions entre les molécules gazeuses. Il est délicat de comprendre les phénomènes de co-adsorption en déterminant les interactions des corps pur sur le média. L'extrapolation est possible mais elle demande d'être validée par des expériences menées en dynamique, ou en statique en adsorption et en régénération avec la détection d'éventuels produits secondaires.

⁴⁴⁰Hessou, E. P., Kanhounon, W. G., Rocca, D., Monnier, H., Vallières, C., Lebègue, S., & Badawi, M. (2018). Adsorption of NO, NO₂, CO, H₂O and CO₂ over isolated monovalent cations in faujasite zeolite: a periodic DFT investigation. *Theoretical Chemistry Accounts*, 137(12). doi:10.1007/s00214-018-2373-2

4.1.2 Sensibilité des paramètres : notions

La modélisation d'un procédé demande la mise en place d'équations mathématiques et la connaissance de paramètres physico-chimiques qu'elles contiennent. Ces derniers ne sont pas toujours disponibles dans la littérature. C'est pourquoi l'expérience est nécessaire pour les atteindre. Cependant, il est inutile de mener des expériences coûteuses en temps et en énergie sur un paramètre si son influence est dérisoire sur les résultats de la simulation effectuée. A contrario, il est important d'en obtenir une valeur robuste.

C'est pour cette raison que l'analyse de la sensibilité des paramètres dans la gamme d'utilisation du procédé (température, pression, humidité, etc)^{441,442} a besoin d'être prise en compte au sein de la méthodologie employée en modélisation. Par exemple, dans le cas d'une adsorption gaz solide, si la conductivité thermique du matériau poreux n'a pas une influence suffisamment importante sur le temps de claquage du milieu granulaire, parce que les effets thermiques sont négligeables, il n'est pas nécessaire de l'obtenir avec précision. Une valeur approchée empruntée à un matériau plus renseigné de la littérature conviendra au modèle. A l'inverse, si le transfert interne est l'étape limitante d'un processus, la connaissance de la valeur de la diffusivité des entités au sein de la phase gazeuse est primordiale (§ 0, page 69). Elle doit même être connue avec beaucoup de précision (la robustesse) au moins dans les intervalles de pression et de températures considérés. La question à laquelle il faut répondre est : qu'entend-on par « suffisamment importante » et « robustesse » ?

F. Matamoros Marin, Doctorante UL-LRGP-INRS a intégré cette approche pour la modélisation des fours de cémentation gazeuse basse pression. A partir du modèle une étude paramétrique a été effectuée pour montrer l'influence des effets de différentes variables d'entrée sur les variables dites de sortie (Figure 66). La méthode utilisée s'appuie sur les travaux de Morris^{443,444,445} (ANNEXE 23). Dans l'exemple choisi, le nombre de variables d'entrée a été fixée à trois : température, pression et valeur de la teneur massique en carbone à la surface de la pièce après diffusion. Les plages de variabilité ont été choisies à partir des données industrielles empruntées à l'entreprise ECM Tech., constructeur de fours de cémentation. Elles sont les suivantes :

- pour la température : $1\,173 < T(K) < 1\,323$,
- pour la pression : $7 < P(kPa) < 9$,
- pour la teneur après diffusion : $0,6\omega_{saturation} < \omega_{surface} < 0,8\omega_{saturation}$,

Les variables de sortie caractérisant la cémentation sont la quantité de HAP générée, la quantité d'acétylène utilisée et le temps de la cémentation.

La Figure 66 représente trois graphes pour trois sorties (quantité de HAP générée, consommation d'acétylène et temps de la cémentation) dont les indices de sensibilité σ et μ des entrées (température, pression et concentration surfacique en carbone) sont tracés en ordonnée et en abscisse,

⁴⁴¹ Lei, M., Vallières, C., Grevillot, G., & Latifi, M. A. (2013). Thermal Swing Adsorption Process for Carbon Dioxide Capture and Recovery: Modeling, Simulation, Parameters Estimability, and Identification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(22), 7526–7533. doi:10.1021/ie3029152

⁴⁴² Bedel, S., Vallières, C., & Latifi, M. A. (2017). Parameters estimability analysis and identification for adsorption equilibrium models of carbon dioxide. *Adsorption*, 23(2-3), 373–380. doi:10.1007/s10450-017-9864-7

⁴⁴³ Morris, M. D. (1991). Factorial sampling plans for preliminary computational experiments. *Technometrics*, 33, 161-174.

⁴⁴⁴ Bruchou C., Monod H., 2013. Criblage par discrétisation de l'espace. In Faivre R., Iooss B., Mahévas S., Makowski, D., Monod H., editors. *Analyse de sensibilité et exploration de modèles. Applications aux modèles environnementaux*. Collection Savoir Faire, Quae, Versailles, 85-123.

⁴⁴⁵ Iooss, B. (2011). Revue sur l'analyse de sensibilité globale de modèles numériques. *Journal de la Société Française de Statistique*, 152 (1), 1-23 <hal-00503179v2>

respectivement. L'indice μ mesure la sensibilité d'un paramètre d'entrée sur les paramètres de sorties. Plus μ est important, plus l'entrée est influente sur la sortie.

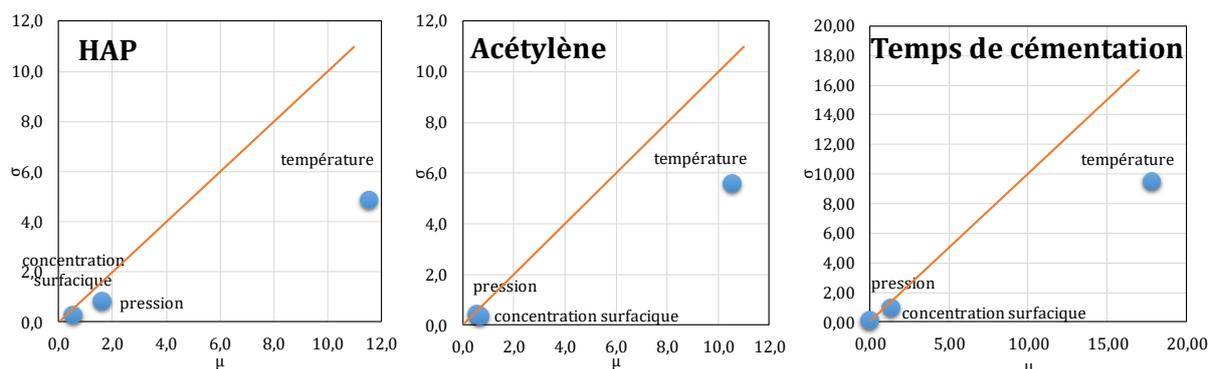


Figure 66 : Etude de la sensibilité de la pression, température et concentration surfacique (les entrées) sur la génération de HAP, la consommation d'acétylène et le temps de la cémentation (les sorties) – Exemple de la cémentation gazeuse basse pression – Méthode de Morris⁴⁴⁶ (ANNEXE 23).

La Figure 66 montre que la quantité de HAP générée, ainsi que la consommation d'acétylène et le temps de cémentation sont très dépendants de la température. C'est moins le cas pour la pression. L'indice σ renseigne sur la non-linéarité et l'interaction des entrées. Ainsi une valeur importante de σ par rapport à μ indique que la variable d'entrée a un effet non linéaire sur la variable de sortie ou qu'elle interagit avec les autres entrées. Sur la Figure 66, les points s'alignent sur la première bissectrice ce qui indique que les grandeurs étudiées sont faiblement couplées entre elles.

En conclusion, la température est la variable jouant le rôle le plus important sur le modèle (résultat connu) mais les autres variables comme la pression et la teneur en carbone après chaque cycle ne sont pas à négliger. Il est difficile de changer la température puisque la concentration en carbone dans la pièce dépend de cette dernière. En revanche, l'optimisation du modèle doit s'attarder sur l'influence de la pression et de la teneur en carbone. Et puis d'autres variables d'entrées peuvent être étudiées comme la durée d'un cycle d'enrichissement ou de diffusion ou encore le nombre de cycles.

4.1.3 Modèle cinétique : prise en compte des suies

Un modèle peut avoir besoin d'être amélioré lorsqu'il ne représente pas suffisamment la réalité. C'est le cas du modèle de cinétique chimique développé par T. Bensabath où la formation des suies n'a pas été prise en compte⁴⁴⁷. En s'arrêtant à la formation des gros HAP leur concentration a été surévaluée puisque leur transformation en produits plus lourds n'a pas été prise en compte. La Figure 67 montre l'évolution du benzène, supposé être une espèce légère, le naphtalène, le premier HAP et le Benzo(a)Pyrène, le HAP régulièrement montré du doigt de par son caractère cancérigène. Les expériences ont été réalisées en laboratoire avec le réacteur dit parfaitement agité du LSGC (Figure 29). Les simulations (trait rouge) sont relativement en accord avec les expériences (points bleus) sauf pour le B(a)P et aux forts taux de séjours. Au-delà de la seconde, les réactions sont suffisamment avancées pour que des gros HAP comme le B(a)P se transforment en espèces encore plus lourdes. Les expériences le montrent puisque la concentration en B(a)P décroît avec le temps. En revanche, la simulation révèle

⁴⁴⁶ Iooss, B. (2011). Revue sur l'analyse de sensibilité globale de modèles numériques. Journal de la Société Française de Statistique, 152 (1), 1-23 <hal-00503179v2>

⁴⁴⁷ Bensabath, T., Monnier, H., & Glaude, P.-A. (2016). Detailed kinetic modeling of the formation of toxic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) coming from pyrolysis in low-pressure gas carburizing conditions. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 122, 342-354. doi:10.1016/j.jaap.2016.09.007

une évolution croissante de la concentration en B(a)P car la conversion des espèces plus légères alimente l'espèce cancérigène sans que celle-ci ne soit consommée.

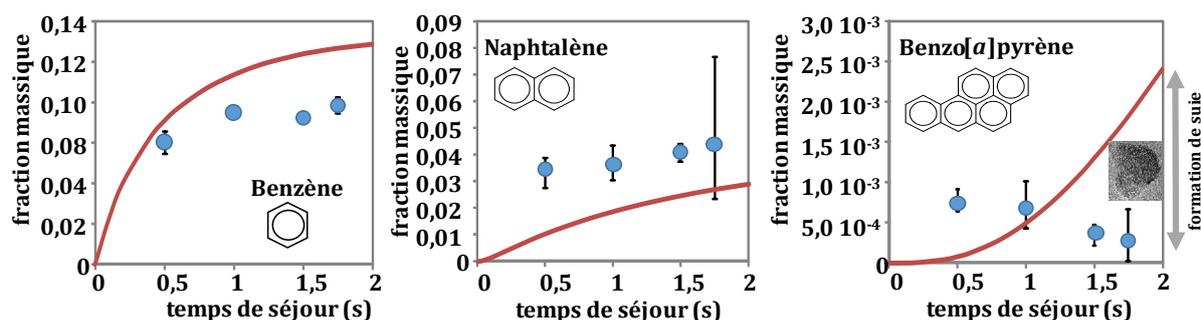


Figure 67 : Evolution de la concentration en Benzène, Naphtalène et Benzo(a)Pyrène en fonction du temps de séjours – Mise à jour du décalage entre expériences et simulations aux forts temps de séjours - $T = 1173\text{ K}$, $P = 8\text{ kPa}$ – Expériences et modèle cinétique⁴⁴⁸

Le modèle doit considérer la transformation de toutes les espèces chimiques jusqu'au carbone graphite qui se situe au bout de la chaîne et qui représente le cœur des particules de suie. Il manque ainsi au calcul une ou des « équations de fermeture ». Mais intégrer un modèle de formation de particules de suie est complexe car pour être complet il doit prendre en compte la nucléation, la coagulation, la croissance de surface, l'agglomération voire le changement d'état de la matière carbonée. Néanmoins il est, en première approximation, acceptable d'utiliser des modèles de fermeture existants, robustes et simples d'utilisation.

L'approche choisie est celle décrite par Frenklach dans son article de 2002⁴⁴⁹. Le modèle s'appuie sur la méthode des moments pour expliciter l'évolution dans le temps d'un ensemble de molécules gazeuse et de particules solides subissant consécutivement et simultanément nucléation, coagulation et agglomération par croissance de surface (Figure 68).

Les simulations ont été effectuées par F. Matamoros Marin avec l'hypothèse d'un réacteur parfaitement agité continu et un temps de séjour d'une seconde en présence d'une alimentation en acétylène pur⁴⁵⁰. La Figure 69 montre le nombre et la masse de particules accumulées au sein d'un réacteur ouvert. Les résultats mettent en évidence que le flux des particules de suie en nombre comme en masse augmente dans un premier temps. Il s'agit de l'étape de nucléation. Ensuite le nombre de particules passe par un maximum pour ensuite amorcer une décroissance car les nucléis coagulent entre eux ce qui a pour effet une réduction du nombre total de particules. La masse quant à elle continue de croître pour se stabiliser après un temps proche de dix fois le temps de séjour dans le réacteur : le régime permanent est atteint. Le terme d'accumulation est nul puisque la masse de carbone sous forme de nucléis formés correspond à la masse d'agglomérat qui sort au cours du temps du réacteur. Il en est de même du nombre de particules.

⁴⁴⁸ Bensabath, T., Monnier, H., & Glaude, P.-A. (2016). Detailed kinetic modeling of the formation of toxic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) coming from pyrolysis in low-pressure gas carburizing conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122, 342-354. doi:10.1016/j.jaap.2016.09.007

⁴⁴⁹ Frenklach, M. (2002). Method of moments with interpolative closure. *Chemical Engineering Science*, 57, 2229 – 2239. doi: 10.1016/S0009-2509(02)00113-6.

⁴⁵⁰ Matamoros, F., Glaude, P.-A., Bounaceur, R., Monnier, H., & Latifi, A.-M. Modelling and Simulation of Low Pressure Carburizing Furnaces. *Proceedings of the 30th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE30)*, May 24-27, 2020, Milano, Italy

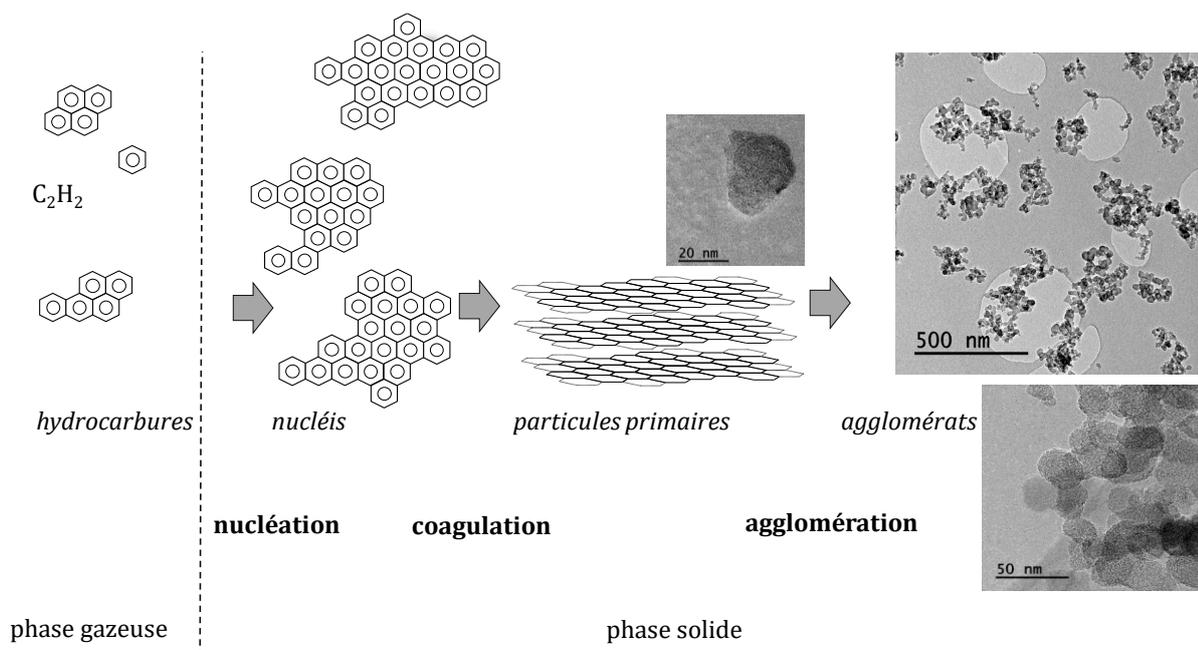


Figure 68 : Mécanisme de formation des suies dans une flamme^{451,452} - Photos MEB^{453,454}

Pour valider ce travail des expériences ont été menées sur le banc d'essais Happy end^{455,456} de l'INRS. Les prélèvements sur filtre Swagelok® et au sein du réacteur ne permettent pas de valider, en régime permanent (temps infini) pour le moment, le modèle. La quantité de suie prélevée sur filtre est très faible même après 30 minutes de pyrolyse. Les images TEM⁴⁵⁷ témoignent que le produit récupéré au sein du réacteur est du pyrocarbone (Figure 70). Ces informations ont été corroborées par des analyses en Fluorescence X effectuées par le LMOPS (Laboratoire Matériaux optiques, photonique et systèmes) de l'UL. Des essais vont être menés avec un réacteur traité à l'acide fluorhydrique afin de passiver la surface intérieure du réacteur en quartz⁴⁵⁸. Ce traitement permet de réduire la rugosité de la surface et donc le nombre de sites de nucléation responsables, entre autre, de la formation de pyrocarbone. La réduction de ce produit devrait autoriser des expériences plus longues sans être limité par la perte de charge occasionnée par la formation de pyrocarbone au sein du réacteur (Figure 71).

⁴⁵¹ Mouton, T. (2014). Analyse des processus de nucléation et de croissance des particules de suie dans les flammes par fluorescence induite par laser en jet froid appliquée aux hydrocarbures aromatiques polycycliques et par incandescence induite par laser. Thèse de Université de Lille 1 Sciences et Technologiques, (N° ordre 41609)

⁴⁵² Faccineto, A. (2009). High sensitivity detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons desorbed from soot particles using Laser Desorption/Laser Ionisation/Time-Of-Flight Mass Spectrometry : an approach for studying the soot growth process in flames. Thèse de l'Université de Lille 1 Sciences et Technologiques

⁴⁵³ Bémer, D., & Subra, I. (2017). Monitoring particle emission for non-road diesel machineries equipped with particulate filters. *Journal of Aerosol Science*, 113, 153–165. doi:10.1016/j.jaerosci.2017.07.019.

⁴⁵⁴ Bémer, D., Monnier, H., & Leclercq, M.-T. (2016). Contrôle de la concentration en particules à l'émission des engins à moteur diesel équipés d'un filtre à particules, Hygiène et Sécurité du Travail, n°244 notes techniques

⁴⁵⁵ KC, U., Beshir, M., & Farooq, A. (2017). Simultaneous measurements of acetylene and soot during the pyrolysis of ethylene and benzene in a shock tube. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(1), 833–840. doi:10.1016/j.proci.2016.08.087

⁴⁵⁶ Ruiz, M. P., Callejas, A., Millera, A., Alzueta, M. U., & Bilbao, R. (2007). Soot formation from C_2H_2 and C_2H_4 pyrolysis at different temperatures. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 79, 244–251. doi: 10.1016/j.jaap.2006.10.012.

⁴⁵⁷ Microscope Electronique par Transmission

⁴⁵⁸ Publication espagnol sur le traitement à l'acide fluorhydrique à retrouver

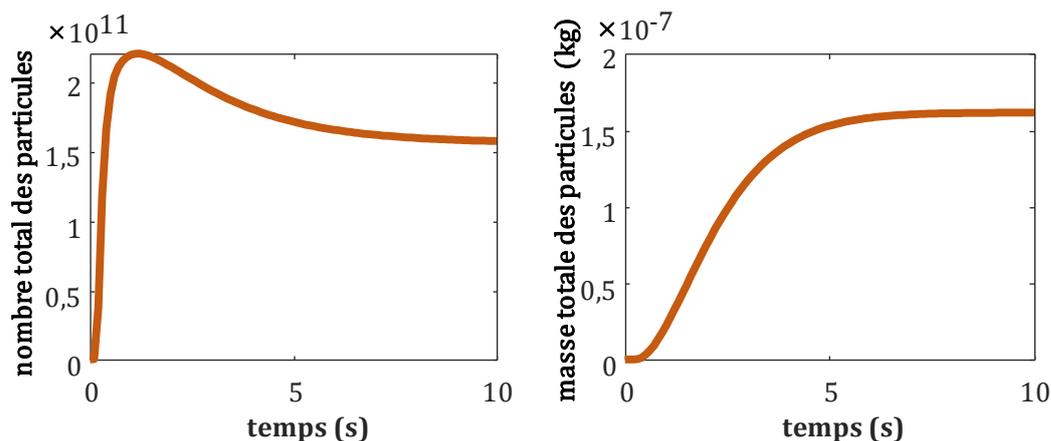


Figure 69 : Evolution du nombre de particules de suie (moment d'ordre 0) et de la masse de suie (moment d'ordre 1) générée par pyrolyse gazeuse au cours du temps dans le cas d'un réacteur ouvert – acétylène, $T=1173\text{ K}$, $P=8\text{ kPa}$, $t\text{ séjour} = 1\text{ s}$ – utilisation du modèle cinétique complet (1255 réactions, 325 espèces chimiques)^{459,460}

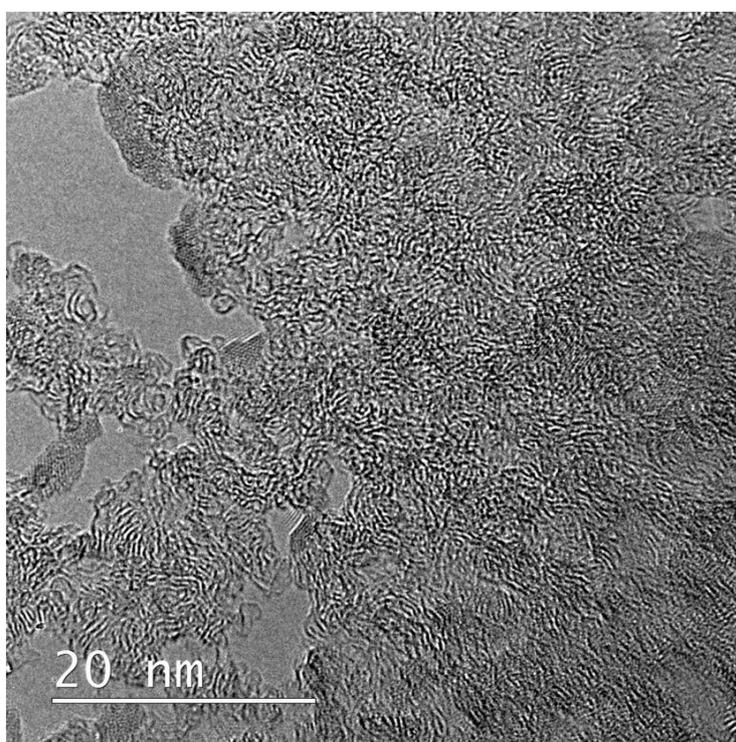


Figure 70 : Image TEM de pyrocarbone⁴⁶¹ prélevé au sein du réacteur – photo INRS

⁴⁵⁹Bensabath, T., Monnier, H., & Glaude, P.-A. (2016). Detailed kinetic modeling of the formation of toxic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) coming from pyrolysis in low-pressure gas carburizing conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122, 342–354. doi:10.1016/j.jaap.2016.09.007

⁴⁶⁰Matamoros, F., Glaude, P.-A., Bounaceur, R., Monnier, H., & Latifi, A.-M. Modelling and Simulation of Low Pressure Carburizing Furnaces PROCEEDINGS OF THE 30th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE30), May 24-27, 2020, Milano, Italy

⁴⁶¹Ziegler, I., Fournet, R., & Marquaire, P.-M. (2005). Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73(2), 231–247. doi:10.1016/j.jaap.2005.03.007

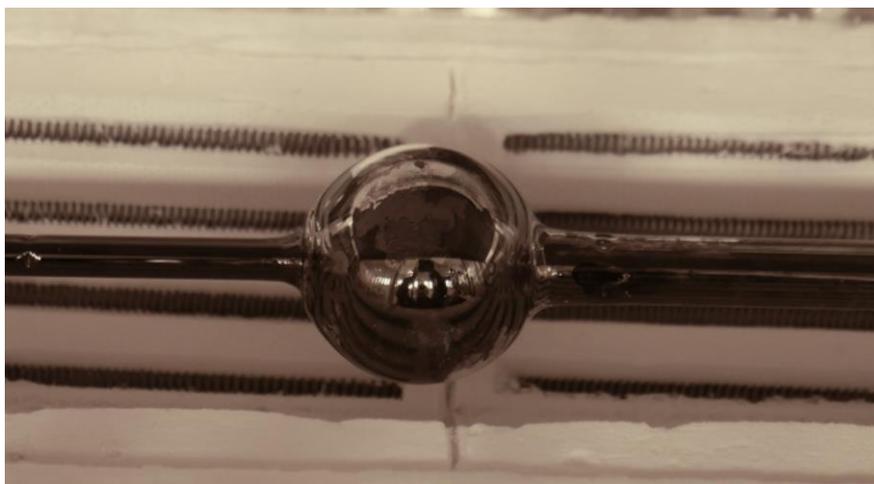


Figure 71 : Photo du réacteur sphérique après pyrolyse d'acétylène pur, lavage à l'azote et refroidissement – présence de HAP et de pyrocarbone⁴⁶²

4.2 Expérimenter

Dans cette partie trois exemples bien différents sont traités afin de mettre en évidence que la réalisation des expériences ne consiste pas seulement à tester et espérer trouver une voie à investiguer mais bien à atteindre des données qu'elle seule peut fournir, voire même permettre la validation de calculs chargés d'hypothèses.

Par exemple, à partir d'une modélisation d'un réacteur hétérogène, l'expérience permet de déterminer la loi de vitesse de la réaction de surface gaz/solide⁴⁶³ (§ 2.7 page 114). Pour autant, effectuer des expériences c'est aussi tester avec méthode : lors de la synthèse de nouveaux matériaux comme les zéolithes, un protocole est nécessaire. On en trouve dans la littérature mais ils ne sont pas toujours si rigoureux que cela : le choix de la température lors de l'échange cationique est en effet rarement explicité. De plus, il est parfois nécessaire de calciner l'échantillon à des températures non renseignées. De même, les temps et le nombre de lavages semblent être aléatoires. Un protocole est donc appliqué mais des tests sont effectués afin de le peaufiner et de le comprendre. Enfin, le développement d'un procédé comme d'un capteur passif de polluants gazeux se situe très en aval des deux précédentes problématiques. Son étude conduira sûrement après un examen approfondi de toute la chaîne d'informations (du transport de la matière au sein d'un matériau, au transfert de l'information vers l'utilisateur) à des tests de faisabilité et de viabilité à long terme.

4.2.1 Déterminer la loi cinétique de cémentation gazeuse basse pression

La connaissance de la loi cinétique de réaction de l'acétylène sur une surface en acier est nécessaire pour modéliser intégralement les phénomènes au sein d'un four de cémentation gazeuse basse pression. Il faut cependant garder à l'esprit, que si la réaction chimique n'est pas limitante, alors sa représentation au sein du modèle n'est pas primordiale (§2.2, page 69).

Aussi, avant toute chose, des expériences doivent être menées pour s'assurer que la présence d'un acier dans une phase gazeuse cémentante a une influence sur la composition de cette même phase. Si

⁴⁶² Ziegler, I., Fournet, R., & Marquaire, P.-M. (2005). Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73(2), 231–247. doi:10.1016/j.jaap.2005.03.007

⁴⁶³ Mbodji, M., Commenge, J. M., Falk, L., Di Marco, D., Rossignol, F., Prost, L., et al. (2012). Steam methane reforming reaction process intensification by using a millistructured reactor: Experimental setup and model validation for global kinetic reaction rate estimation. *Chemical Engineering Journal*, 207-208, 871–884. doi:10.1016/j.cej.2012.07.117

l'influence n'est pas décelable, cela signifie peut-être que les phénomènes surfaciques n'ont pas d'effet sur la génération des polluants. Dit autrement, ce travail n'a pas lieu d'être dans le cadre de la mise en œuvre de solution de prévention puisque la quantité, la nature ou la toxicité des HAP produits ne dépendent pas de la présence de pièces à cémenter. De plus, il sera difficile de déduire une vitesse de réaction de surface si les mesures de concentrations d'espèces chimiques en sortie du réacteur ne sont pas suffisamment sensibles. Des expériences de pyrolyse en présence et en absence d'acier doivent être conduites pour confirmer cette perspective de travail. Les gaz dits légers comme l'acétylène, l'hydrogène, le vinylacétylène et le benzène sont plus particulièrement visés (CPG TCD et FID en ligne) puisqu'il s'agit des précurseurs des HAP^{464,465,466,467}. Il est plus probable de retrouver des espèces légères dans la loi de vitesse que des HAP.

Enfin la détermination de la vitesse de réaction passe nécessairement par la collecte de données expérimentales. Un design du réacteur idéal doit être pensé.

Concrètement, le travail à faire consiste à :

- Développer une méthode d'analyse de la phase gazeuse en sortie du réacteur. Elle doit être suffisamment rapide et sensible pour suivre en temps réel l'évolution des concentrations des espèces chimiques citées ci-dessus.
- Effectuer des tests expérimentaux en condition de cémentation gazeuse basse pression : 8kPa, 1 173K, présence de métal, avec comme paramètres variables le rapport $S_{\text{métal}}/V_{\text{réacteur}}$, le temps de séjour de la phase gazeuse, le rapport de dilution de l'hydrocarbure avec un gaz inerte (N_2).
- Déterminer les conditions géométriques et hydrodynamiques permet de mener des expériences de laboratoire en régime chimique (§ 0 page 69).
- Inclure à ce premier travail les caractéristiques des réacteurs et des conditions opératoires utilisées ci-dessus (RPA⁴⁶⁸, tubes) : il s'agit de déterminer les points de fonctionnement en fonction des tailles, zones de fonctionnement, P , T , vitesse maximale du gaz en sortie de tuyère, etc, afin de s'assurer de leur utilisation pour déterminer la vitesse de la réaction surfacique.
- Echafauder les plans pour construire un nouveau réacteur RPA ou *piston* si les réacteurs utilisés ne sont pas compatibles pour de telles investigations (ANNEXE 25).
- Développer un modèle mathématique pour effectuer une identification paramétrique à partir des résultats expérimentaux et atteindre les constantes cinétiques.

⁴⁶⁴ Bensabath, T., Monnier, H., & Glaude, P.-A. (2016). Detailed kinetic modeling of the formation of toxic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) coming from pyrolysis in low-pressure gas carburizing conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122, 342–354. doi:10.1016/j.jaap.2016.09.007

⁴⁶⁵ Bensabath, T., Le, M. D., Monnier, H., & Glaude, P.-A. (2019). Experimental and modeling study of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) formation during acetylene pyrolysis at low pressure in tubular reactor - Influence of residence time and concentration. *Chemical Engineering Science*. 202(20), 84-94. doi.org/10.1016/j.ces.2019.03.030

⁴⁶⁶ Bensabath, T., Monnier, H., Bardin-Monnier, N., & Glaude, P.-A. (2018). Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon formation during acetylene pyrolysis in a jet-stirred-reactor and numerical investigations of Residence Time Distribution using CFD simulations. *Chemical Engineering Journal*. doi:10.1016/j.cej.2018.10.181

⁴⁶⁷ Bensabath, T., Monnier, H., & Glaude, P.-A. (2019). Acetylene pyrolysis in a jet-stirred-reactor for low pressure gas carburizing process - Experiments, kinetic modeling and mixing intensity investigations by CFD simulation. *Chemical Engineering Science*. 195, 810–819. doi: 10.1016/j.ces.2018.10.028

⁴⁶⁸ Matras, D., & Villermaux, J. (1973). Un réacteur continu parfaitement agité par jets gazeux pour l'étude cinétique de réactions chimiques rapides, *Chemical Engineering Science* 28 (1) 129-137. doi.org/10.1016/0009-2509(73)85093-6

4.2.2 Hypothèses et modèle de réacteur

La méthodologie pour atteindre la vitesse de la réaction chimique est d'effectuer une identification paramétrique des grandeurs cinétiques entre les résultats d'un modèle de réacteur et ceux issus de tests expérimentaux⁴⁶⁹. Pour cela, il est préférable de connaître le maximum de paramètres qui caractérisent les transports, massique et thermique ou d'effectuer des hypothèses plausibles afin de minimiser l'erreur commise sur les grandeurs cinétiques déduites. Les hypothèses posées sont détaillées ci-dessous.

- Le réacteur satisfait à un modèle idéal type *piston* ou parfaitement agité. Cette condition permet de simplifier les équations du modèle. Il ne s'agit pas d'une hypothèse à risque puisque le choix du fonctionnement du réacteur est à la main du chercheur.
- La loi des gaz parfaits est valable aux pression et température de fonctionnement.
- Il n'y a pas de réaction en phase gazeuse. Cette condition est difficile à réaliser pratiquement puisque dans les conditions de cémentation, la phase gazeuse, constituée d'acétylène, est chauffée à 900°C. L'idée est de développer un système expérimental où seule la phase solide est chauffée à 900°C. La phase gazeuse doit rester en dessous de 300°C, pour que les réactions de pyrolyse n'aient pas lieu. Cette exigence peut être assurée à l'aide d'une spire à induction. En plaçant le réacteur au centre de la spire, la pièce en acier (ou en fer) est soumise à l'influence d'un champ magnétique variable. En conséquence, le métal est le siège de courants induits générant un effet joule au cœur et à la paroi du solide. C'est le principe du chauffage par induction. La température de la pièce augmente alors que son entourage gazeux reste à sa température initiale. Ce mode de chauffage se prête très bien à l'application envisagée.
- La réaction se produit uniformément à la surface de l'ensemble des pièces.
- Le régime est chimique. Il n'y a pas de limitation par le transfert interne car la porosité et la rugosité du matériau sont supposées suffisamment faibles pour ne pas être pris en compte. Les conditions hydrodynamiques (vitesse du gaz, taille caractéristique des pièces) génèrent un coefficient de transfert de matière assez élevé qui engendre une résistance au transfert externe faible.
- L'utilisation du fer (99,9% de pureté) est préconisée, en première approximation, à la place d'un alliage, plus complexe et dont la composition peut jouer un rôle dans la loi de vitesse.
- Le transfert de chaleur par convection entre la phase solide et la phase gazeuse n'est pas dans un premier temps pris en compte.

4.2.3 Conditions géométriques et écoulement

Le fonctionnement en régime permanent a été préféré au transitoire. Ce choix s'appuie sur les performances du système analytique (CPG FID ou TOF MS) qui n'est pas suffisamment sensible et rapide pour évaluer la variation d'une concentration au cours du temps. En conséquence, un modèle mathématique de l'expérience réalisée est nécessaire. Le régime d'écoulement doit être idéal car il permet une description mathématique et un traitement des données expérimentales plus simple⁴⁷⁰.

⁴⁶⁹ Mbodji, M., Commenge, J. M., Falk, L., Di Marco, D., Rossignol, F., Prost, L., et al. (2012). Steam methane reforming reaction process intensification by using a millistructured reactor: Experimental setup and model validation for global kinetic reaction rate estimation. *Chemical Engineering Journal*, 207-208, 871-884. doi:10.1016/j.cej.2012.07.117

⁴⁷⁰ Perego, C., & Peratello, S. (1999). Experimental methods in catalytic kinetics. *Catalysis Today*, 52(2-3), 133-145. doi:10.1016/s0920-5861(99)00071-1

L'écoulement *piston* et le comportement parfaitement agité de la phase gazeuse sont les deux cas extrêmes qui conviennent aux études cinétiques. Avec le même objectif de simplification du traitement mathématique, il est préférable que le réacteur soit isotherme. Les gradients thermiques sont donc à éviter⁴⁷¹. Enfin il appartient à l'expérimentateur d'effectuer les bons choix opératoires afin de générer des profils de concentration plats au sein des deux phases. Le transport de la matière (externe et interne) est tenu d'être plus rapide que la réaction : le régime chimique est nécessaire. L'utilisation de grains de fer de très petite taille⁴⁷², peu poreux où la diffusivité effective se rapproche de la diffusivité moléculaire ($\mathcal{D}_A \rightarrow D_A$ quand $\varepsilon_p/\tau_p \rightarrow 1$) permet de réduire le critère de Thiele. Mais parfois cela reste insuffisant et la cinétique intrinsèque (« vraie ») n'est pas atteinte.

L'objectif est donc de se rapprocher le plus des conditions idéales. Les grandeurs géométriques à fixer sont au nombre de trois. Il s'agit du diamètre du réacteur tubulaire, D , du diamètre des particules considérées comme sphériques, d_p , et de la hauteur du lit granulaire, H . La littérature renseigne sur les proportions à garder ($D > 10d_p$ et $H > 5D$) afin d'éviter les passages préférentiels du gaz au sein du lit granulaire et la tenue d'un régime hydrodynamique *piston*. La Figure 72 résume les choix à effectuer pour le dimensionnement d'un réacteur à lit fixe de laboratoire pour se situer en régime chimique.

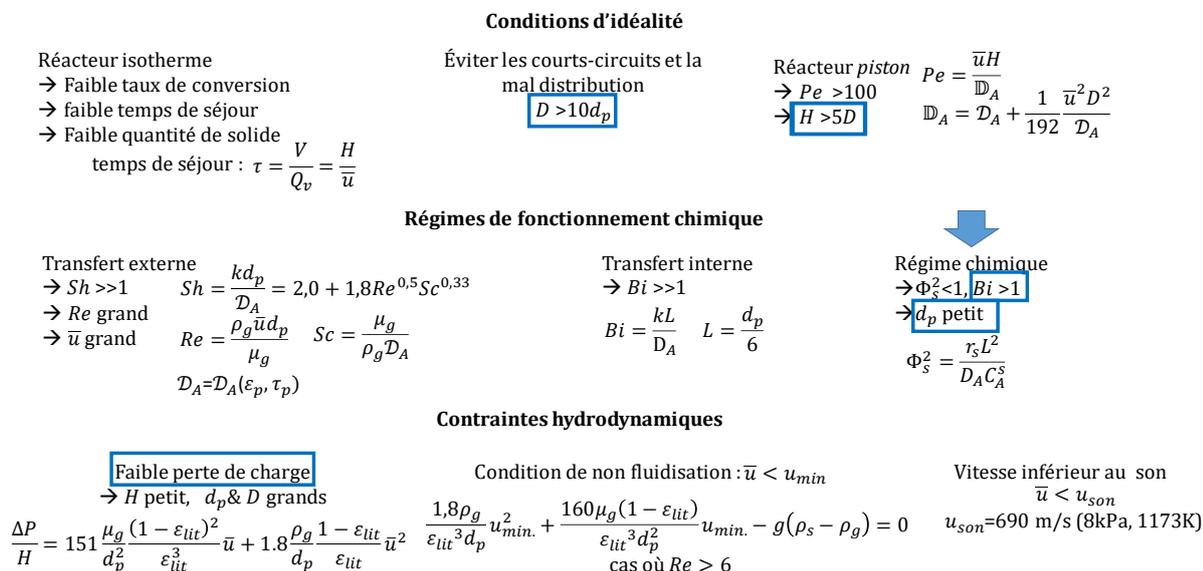


Figure 72 : Résumé de la méthodologie employée pour dimensionner le réacteur à lit fixe⁴⁷³

Les contraintes ont été discutés ans la partie « Savoir » § 2.7 page 114.

La Figure 73 montre un exemple obtenu de dimensionnement avec un diamètre de réacteur de 10 mm. Pour que le nombre de Biot soit supérieur à l'unité (croix rouge), il faut accepter une perte de charge supérieure à 1 kPa soit près de 10% de la pression de consigne fixée habituellement en cémentation à 8 kPa. Les temps de séjours sont faibles ce qui est de bonne augure pour garantir une isothermicité du réacteur. Enfin le nombre de Peclet doit être supérieur à 100 pour assurer un fonctionnent *piston* de la phase gazeuse (ANNEXE 24).

⁴⁷¹ Perego, C., & Peratello, S. (1999). Experimental methods in catalytic kinetics. *Catalysis Today*, 52(2-3), 133–145. doi:10.1016/s0920-5861(99)00071-1

⁴⁷² Al-Dahhan, M. H., Wu, Y., & Dudukovic, M. P. (1995). Reproducible Technique for Packing Laboratory-Scale Trickle-Bed Reactors with a Mixture of Catalyst and Fines. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(3), 741–747. doi:10.1021/ie00042a005

⁴⁷³ Perego, C., & Peratello, S. (1999). Experimental methods in catalytic kinetics. *Catalysis Today*, 52(2-3), 133–145. doi:10.1016/s0920-5861(99)00071-1

Pour pallier ce problème, une partie d'une longueur cinq fois égale à la hauteur du lit granulaire est rajoutée en amont du réacteur afin de stabiliser le flux de gaz et le rendre *piston* avant son entrée dans le réacteur (ANNEXE 25). Les calculs donnent un nombre de Peclet proche de 233 rien que pour la partie en amont, ce qui permet d'être confiant sur la validité de l'hypothèse d'écoulement *piston*.

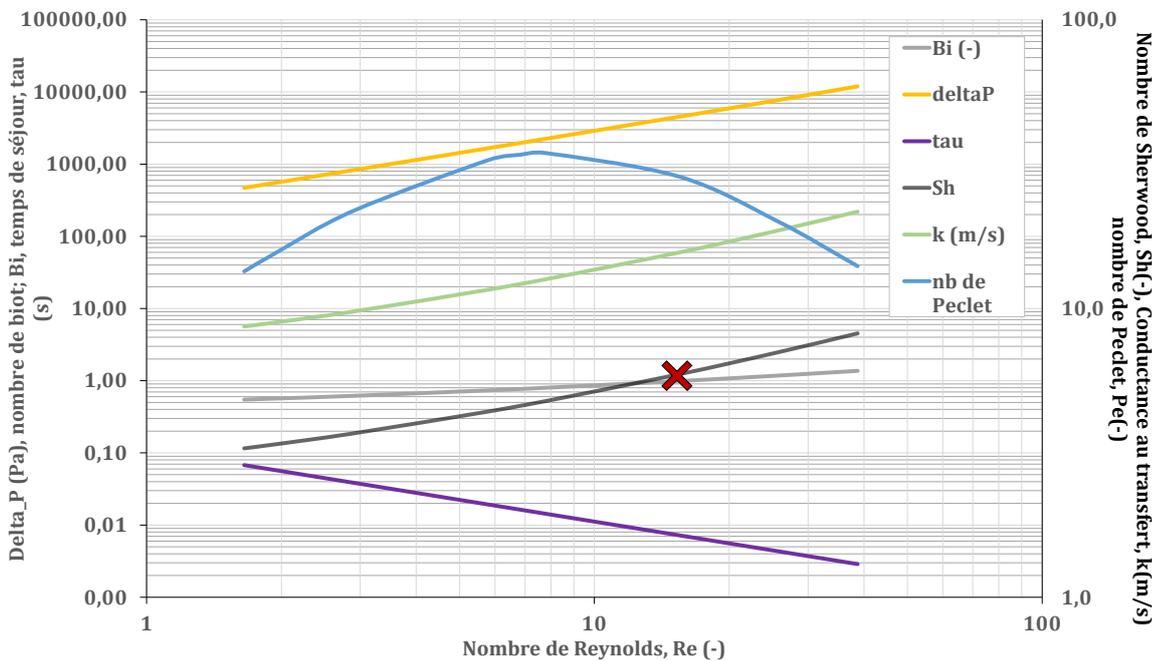


Figure 73 : Ordre de grandeur des nombres et de paramètres qui caractérisent les fonctionnements du réacteur – $D=10d_p$, $D=H/5$ – $D_p=1\text{mm}$. \times représente un point de fonctionnement

Enfin, le réacteur peut aussi être utilisé avec une pièce métallique de grande taille, plane à la place de grains de petite taille⁴⁷⁴. La perte de charge sera réduite puisque l'espace laissé au gaz sera plus important. Toutefois cela s'effectuera au détriment de la surface de contact qui sera plus faible et peut-être de la limitation par le transfert externe si les vitesses du gaz sont trop faibles. Ce mode d'intensification pour la détermination de la cinétique de surface sera mis en œuvre dans le cas où le lit granulaire ne permettrait pas d'atteindre les objectifs.

4.2.3.1 Transport externe non limitant

Les expériences suivantes ont été menées pour confirmer l'absence de résistance au transfert de matière à la paroi des particules. La pression et la température sont supposées constantes et homogènes au sein du réacteur. L'objectif est de montrer qu'une modification de l'intensité de l'écoulement gazeux n'a pas d'influence sur la conversion du réactif. Le principe consiste à faire varier la vitesse de la phase gazeuse tout en gardant constant le temps de contact entre le gaz et la surface solide. Ce dernier est défini comme le rapport entre le volume de solide (masse constante) et le débit volumique de gaz (Éq. 112).

$$\tau_c = \frac{V_s}{Q_v} = \frac{V_s}{\Omega \bar{u}}$$

Éq. 112

⁴⁷⁴Mbodji, M., Commenge, J. M., Falk, L., Di Marco, D., Rossignol, F., Prost, L., et al. (2012). Steam methane reforming reaction process intensification by using a millistructured reactor: Experimental setup and model validation for global kinetic reaction rate estimation. *Chemical Engineering Journal*, 207-208, 871-884. doi:10.1016/j.cej.2012.07.117

L'augmentation de la vitesse de gaz produit comme effet d'accroître le nombre de Reynolds et ainsi, le nombre de Sherwood et la conductance au transfert externe. Pour que cette expérience soit concluante, le volume de solide, V_s , est adapté à chaque débit volumique (Figure 74).

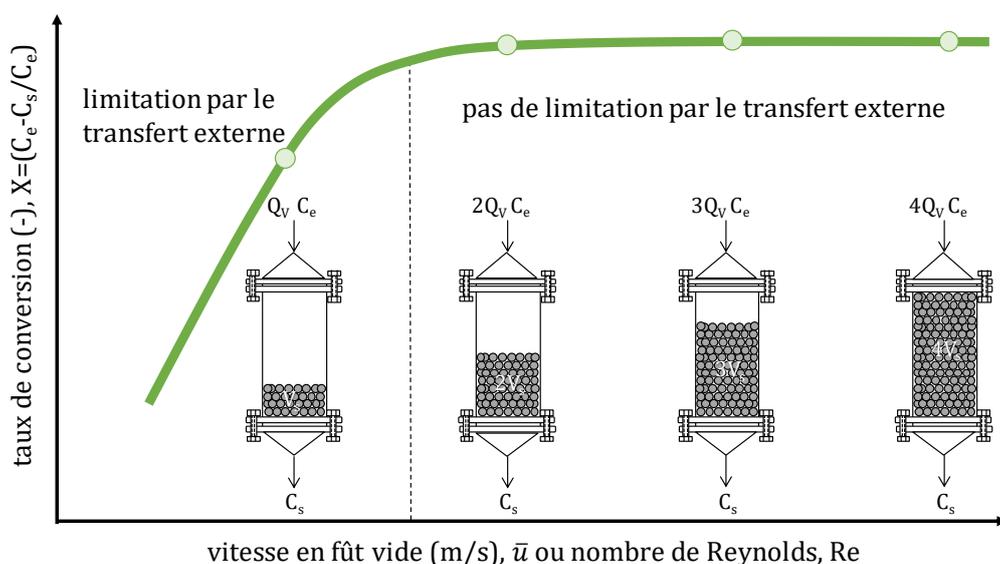


Figure 74 : Evolution du taux de conversion en fonction de la vitesse du gaz en fût vide – P , T et temps de contact, τ_c constant – délimitation de deux zones qui caractérisent l'absence et la présence de résistance au transfert externe^{475,476}

Si la conversion change avec la variation de la vitesse alors cela signifie que la résistance externe entourant le grain influe sur la réaction chimique. Le transfert externe est limitant. Par contre, si la concentration des réactifs mesurée en sortie du lit fixe ne varie pas avec le changement de vitesse alors le transfert externe n'est pas limitant. L'objectif est de trouver la bonne vitesse couplée à un choix judicieux de taille de grain pour que l'expression mathématique de la vitesse de la réaction chimique ne prenne pas en compte le transport externe.

4.2.3.2 Transport interne non limitant

Pour s'assurer de l'absence d'un gradient de concentration au sein des pores de la particule, des expériences sur l'évolution du taux de conversion en fonction de la taille des particules utilisées, toutes choses égales par ailleurs (P , T , porosité du lit, aire spécifique offerte, débit de réactif, etc), sont menées⁴⁷⁷. La Figure 75 schématise les résultats des expériences à réaliser. Le taux de conversion augmente lorsque la taille des grains diminue pour se stabiliser et atteindre un plateau.

Si la conversion varie avec la taille des particules, cela signifie que le transfert interne est limitant. En revanche, l'observation d'une conversion indépendante de la taille du grain démontre que malgré une diminution du critère de Thiele, l'efficacité est constante. Elle ne peut être qu'égale à l'unité (Figure 47). Le régime est chimique.

⁴⁷⁵ Perego, C., & Peratello, S. (1999). Experimental methods in catalytic kinetics. *Catalysis Today*, 52(2-3), 133–145. doi:10.1016/s0920-5861(99)00071-1

⁴⁷⁶ Le Page, J.F., Limido, J., Miller, E.B., & Miller, R.L. (1987). *Applied Heterogeneous Catalysis*. Editions Technip, Paris. lib.ugent.be/catalog/rug01:000956187

⁴⁷⁷ Le Page, J.F., Limido, J., Miller, E.B., & Miller, R.L. (1987). *Applied Heterogeneous Catalysis*. Editions Technip, Paris. lib.ugent.be/catalog/rug01:000956187

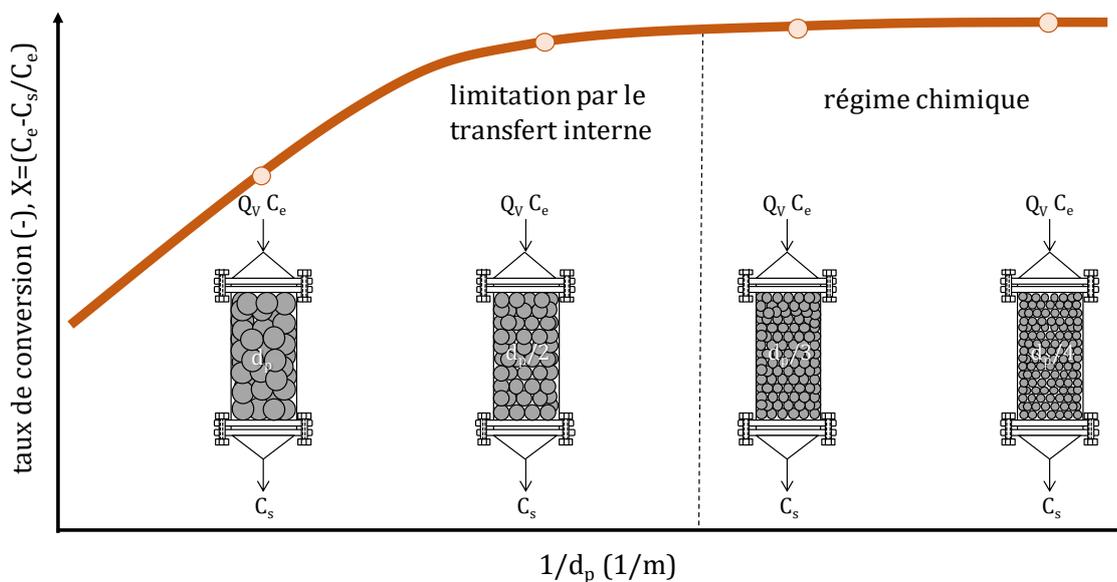


Figure 75 : Influence de la taille des grains sur le taux de conversion – délimitation de deux zones où le transfert diffusif est limitant et où le régime est chimique

4.2.4 Réacteur parfaitement agité

Les problématiques soulevées dans la partie « lit fixe » se retrouvent lors de l'utilisation d'un réacteur parfaitement agité. La présence des deux phases gaz-solide entraîne l'apparition de résistances au transfert des espèces chimiques, néfastes à la détermination de la vitesse de la réaction chimique « vraie » si cette dernière n'est pas limitante. Il appartient à l'expérimentateur de s'assurer que le mélange au sein de la phase gazeuse est parfait et qu'il n'existe pas de gradients de concentration et de température au sein de l'interphase et des pores. L'approche à mettre en œuvre est analogue à celle préconisée dans la partie « lit fixe ».

Toutefois, il a été montré à partir de simulations CFD que le réacteur sphérique n'était pas parfaitement agité à 8 kPa et 1173 K et pour une certaine gamme de temps de séjours de la phase gazeuse⁴⁷⁸. Cependant, la dérive observée par rapport à l'idéalité peut être acceptable pour s'assurer du régime chimique. Des expériences doivent être conduites afin de déterminer la vitesse limite du gaz en sortie de tuyère au-delà de laquelle la conversion de l'acétylène reste constante. Il s'agit d'effectuer des expériences analogues à celles schématisées Figure 74 afin d'éviter que le transfert externe n'intervienne dans la vitesse de la réaction chimique. Des expériences doivent également être conduites en divisant une même masse de solide en particules de plus en plus fines jusqu'à ce que le taux de conversion se stabilise. Ainsi le transport diffusif au sein des pores habituellement lent et supposé limitant ne le sera pas.

4.2.5 Aspect thermique

L'analyse thermique du système chimique est un travail à effectuer lors de l'étude de sa cinétique. La réaction de surface peut être endothermique ou exothermique et ainsi absorber ou libérer de la chaleur au sein du réacteur. La température intervient dans la conversion des réactifs et dans la cinétique. Pour simplifier le modèle, la température au sein des phases doit être homogène, constante et connue. Plus

⁴⁷⁸ Bensabath, T., Monnier, H., Bardin-Monnier, N., & Glaude, P.-A. (2018). Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon formation during acetylene pyrolysis in a jet-stirred-reactor and numerical investigations of Residence Time Distribution using CFD simulations. Chemical Engineering Journal. doi:10.1016/j.cej.2018.10.181

facile à dire qu'à faire : des gradients de température apparaissent entre la surface solide siège de réactions chimiques et la phase gazeuse continue si le transfert thermique est trop lent. Le choix du réacteur est de fait primordial car ses dimensions géométriques peuvent augmenter considérablement la vitesse de transfert.

C'est le cas pour les petits réacteurs dit microstructurés (échelle millimétrique) où malgré un écoulement laminaire la résistance au transfert externe et interne due à la couche limite autour du solide et à la diffusion au sein des pores respectivement, est éliminée^{479,480}. Ces observations s'expliquent à partir des expressions analytiques des temps de transfert qui sont inversement proportionnels aux vitesses et aux résistances de transfert. Elles se traduisent de la façon suivante, dans le cas d'une réaction gaz solide type catalytique au sein d'un réacteur *piston*⁴⁸¹ :

$$\tau_{th.ext.} = \frac{\rho_g c_{p_g} R^2}{\lambda_g Nu}$$

Éq. 113

$$\tau_{th.int.} = \frac{\rho_s c_{p_s} d^2}{\lambda_s}$$

Éq. 114

Avec ρ , c_p et λ la masse-volumique, la capacité calorifique et la conductivité thermique, respectivement. R est le rayon du réacteur tubulaire et d le diamètre du grain de solide. Les temps qui caractérisent la vitesse des transferts thermiques sont proportionnels à une distance au carrée. Ainsi, la réduction de taille des éléments, sièges de réactions chimiques, caractérisant un écoulement, conduit à améliorer les conditions opératoires d'un système de laboratoire pour rendre le régime chimique.

En résumé, pour garantir la présence d'une température homogène, il est préférable⁴⁸² :

- D'utiliser une petite quantité de grains solides pour travailler avec de faibles taux de conversion.
- D'effectuer des expériences avec une alimentation diluée pour réduire le taux de conversion. L'utilisation d'un gaz inerte comme le diazote est préconisée. Elle permet d'accélérer l'évacuation de la chaleur des zones réactionnelles.
- De diluer les grains de solide actifs avec des billes de quartz de même diamètre inactives chimiquement. Ce stratagème permet de réduire les points chauds et améliore la distribution de température le long du lit granulaire⁴⁸³.

Remarque : l'avantage de travailler avec un réacteur parfaitement agité réside dans sa définition même. Un RPA est sans gradient externe à l'échelle du réacteur. Les concentrations et la température sont

⁴⁷⁹ Venkataraman, K., Redenius, J., & Schmidt, L. (2002) Millisecond catalytic wall reactors: dehydrogenation of ethane. *Chemical Engineering Science*, 57(13), 2335–2343. doi:10.1016/s0009-2509(02)00132-x

⁴⁸⁰ Mbodji, M., Conception et dimensionnement de réacteurs-échangeurs microstructurés pour la production de gaz de synthèse par vaporeformage du méthane, thèse Université de Lorraine, 2013.

⁴⁸¹ Commenge, J.-M., & Falk, L. (2009). Reaction and process system analysis, miniaturization and intensification strategies. Chapitre 2 dans *Micro Process Engineering – A comprehensive Handbook – Volume 3: System, Process and Plant Engineering*, Ed. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 23-42. ISBN 978-3-527-31550-5.

⁴⁸² Al-Dahhan, M. H., Wu, Y., & Dudukovic, M. P. (1995). Reproducible Technique for Packing Laboratory-Scale Trickle-Bed Reactors with a Mixture of Catalyst and Fines. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(3), 741–747. doi:10.1021/ie00042a005

⁴⁸³ Perego, C., & Peratello, S. (1999). Experimental methods in catalytic kinetics. *Catalysis Today*, 52(2-3), 133–145. doi:10.1016/s0920-5861(99)00071-1

homogènes au sein du volume réactionnel. Par ailleurs, dans le cas de la cémentation gazeuse basse pression, l'obtention de l'isothermalité est aidée puisque :

- Les enthalpies des réactions sont faibles que ce soit pour des réactions exothermiques ou endothermiques⁴⁸⁴,
- La diffusivité moléculaire au sein des grains est importante puisque la pression au sein du four est faible et la température élevée (§2.5 page 85),
- Le taux de conversion de l'acétylène dû à la présence de fer est suffisamment faible⁴⁸⁵ pour que la chaleur dégagée ne s'accumule pas à la surface des grains et soit transférée rapidement vers la phase continue.

4.2.6 Effet de la raréfaction

La cémentation gazeuse basse pression s'effectue à une pression autour de 8 kPa soit près de 13 fois en dessous de la pression atmosphérique. Concrètement la distance entre les molécules y est plus faible. En conséquence le nombre de chocs se fait plus rare, de nouveaux modes d'écoulements gazeux peuvent apparaître, différents de l'écoulement de Poiseuille et la conductivité thermique est susceptible d'être affectée⁴⁸⁶. Il incombe à l'expérimentateur de prendre en compte cette influence si sa sensibilité est avérée. Pour s'en assurer, le nombre sans dimension de Knudsen est évalué. Il se définit à partir du rapport entre le libre parcours moyen d'une molécule et la distance caractéristique du contacteur, ici le diamètre, D (Éq. 115). Il est communément admis que la raréfaction a besoin d'être prise en compte lors que le nombre de Knudsen est supérieur à 10^{-3} .

$$Kn = \frac{l_m}{D}$$

Éq. 115

Avec l_m , le libre parcours moyen entre deux molécules⁴⁸⁷

$$l_m = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_m^2 n_v}$$

Éq. 116

d_m correspond au diamètre moléculaire (m) et n_v représente le nombre de molécules par unité de volume qui s'exprime à partir du nombre d'Avogadro et de la loi du gaz parfait :

$$n_v = \frac{nN_A}{V} = \frac{nN_A}{nRT/P} = N_A \frac{P}{RT}$$

Éq. 117

⁴⁸⁴ Bensabath, T. (2017). Approche préventive pour une réduction des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans les fours à pyrolyse : application à la cémentation gazeuse à basse pression, Thèse de l'Université de Lorraine.

⁴⁸⁵ Bensabath, T., Le, M.D., Monnier, H., & Glaude, P-A. (2019). Experimental and modeling study of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) formation during acetylene pyrolysis at low pressure in tubular reactor - Influence of residence time and concentration. Chemical Engineering Science, 202(20), 84-94. doi.org/10.1016/j.ces.2019.03.030

⁴⁸⁶ Commenge, J.-M., & Falk, L. (2009). Reaction and process system analysis, miniaturization and intensification strategies. Chapitre 2 dans Micro Process Engineering – A comprehensive Handbook – Volume 3: System, Process and Plant Engineering, Ed. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 23-42. ISBN 978-3-527-31550-5.

⁴⁸⁷ Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (1960). Transport. Phenomena. Chemical Engineering Department, University of Wisconsin-Madison, John Wiley & Sons, Inc. New York.

Il vient ⁴⁸⁸:

$$l_m = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_m^2 \mathcal{N}_A} \frac{RT}{P}$$

Éq. 118

A partir du volume qu'occupe une molécule d'acétylène supposée sphérique dont le diamètre moléculaire est pris égal à 330 pm⁴⁸⁹, et d'un diamètre de réacteur fixé arbitrairement à 10 mm, le nombre de Knudsen dans les conditions de cémentation ainsi que le rapport entre celui calculé dans les CNTP et en condition de cémentation sont en mesure d'être évalués.

$$Kn_{cém.} = \frac{\sqrt{2}\pi d_m^2 \mathcal{N}_A}{D} \frac{P}{RT}$$

$$Kn_{cém.} = \frac{\sqrt{2}\pi (3,30 \cdot 10^{-10})^2 \mathcal{N}_A}{1 \cdot 10^{-2}} \frac{8\,000}{8,32 \times 1\,173}$$

$$Kn_{cém.} \sim 4 \cdot 10^{-4}$$

Et

$$\frac{Kn_{cém.}}{Kn_{CNTP}} \sim 54$$

En conclusion, même si l'abaissement de la pression (et l'augmentation de la température) a tendance à augmenter le nombre de Knudsen, celui-ci reste en dessous de la limite fixée arbitrairement à 10^{-3} tant que le diamètre du réacteur ne descend pas en dessous du millimètre. Dans l'optique d'utiliser un microréacteur pour déterminer la cinétique réaction de surface dans les conditions de cémentation gazeuse basse pression, l'emploi de canaux millimétriques ($<10^{-3}$ m) nécessitera de (i) prendre en compte le libre parcours moyen dans le calcul de la conductivité thermique et (ii) d'intégrer le nombre de Knudsen à l'expression du nombre de Nusselt^{490,491}.

L'objectif est aussi de mettre en œuvre la méthode analytique viable et fiable pour déterminer la composition de la phase gazeuse. La quantité de carbone absorbée est faible par rapport à la masse de la pièce métallique. Toutefois une analyse gravimétrique peut être suffisamment précise comme cela a été fait en densification carbone⁴⁹². L'analyse peut aussi être effectuée sur la phase gazeuse en sortie du réacteur. *A priori*, les composés qui seront présents dans la loi de vitesse sont des molécules de faible masse moléculaire et qui se trouvent en grande quantité. Il pourra s'agir de l'hydrogène, de l'acétylène ou du méthane. Les analyses CPG FID et TCD seront utilisées.

⁴⁸⁸ Villermaux, J. (1982). Génie de la réaction chimique. Technique et Documentation (Lavoisier). ISBN 2-85206-132-5

⁴⁸⁹ Breck, D. W. (1974). Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use. New York: Wiley. ISBN 0471099856

⁴⁹⁰ Commenge, J.-M., & Falk, L. (2009). Reaction and process system analysis, miniaturization and intensification strategies. Chapitre 2 dans Micro Process Engineering – A comprehensive Handbook – Volume 3: System, Process and Plant Engineering, Ed. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 23-42. ISBN 978-3-527-31550-5.

⁴⁹¹ Li, J.-M., Wang, B.-X., & Peng, X.-F. (2000). "Wall-adjacent layer" analysis for developed-flow laminar heat transfer of gases in microchannels. International Journal of Heat and Mass Transfer, 43(5), 839–847. doi:10.1016/s0017-9310(99)00109-x

⁴⁹² Ziegler, I. Modélisation cinétique des dépôts de pyrocarbone obtenus par pyrolyse d'hydrocarbures. Thèse. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2004

4.3 Structurer ou synthétiser un matériau adsorbant

La structuration consiste à « faire mieux en plus petit »⁴⁹³. En adsorption gaz-solide, l'espace offert au gaz, son cheminement (emploi d'un lit fixe ou mobile), son hydrodynamique (laminaire le plus souvent), la taille et la forme de la phase solide (poudre, pellets, etc), son agencement (structuré ou en vrac), ses propriétés mécaniques et chimiques (nature, fragilité mécanique), etc, sont l'objet d'investigations actuellement menées à l'INRS dans le cadre du développement d'un piège à NO_x. (ANR 20-CE08-0024 « NOA⁴⁹⁴ » - ANNEXE 19). Ce travail est réalisé à différentes échelles.

Macroscopiquement, l'étude s'intéresse à la structure du procédé et plus particulièrement à l'influence de la forme donnée à la phase solide, au contacteur et à l'espace offert au gaz⁴⁹⁵. Le gaz peut circuler au sein (i) de canaux remplis de granules (exemple du lit fixe), (ii) de structures type nids d'abeilles où les parois sont imprégnées d'adsorbat, (iii) d'une structure contenant une membrane adsorbante sélective au sein de laquelle des espèces gazeuses sont retenues, etc. Il s'agit du *shaping* dont l'équipe MPC de L'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) de l'Université de Haute-Alsace (UHA) est spécialiste.

A l'échelle microscopique, le choix du media poreux dépend de sa nature, sa structure, sa porosité, son aire spécifique, sa facilité à être aggloméré, imprégné, régénéré, etc. Ici, l'objectif n'est pas de choisir un matériau existant et de l'utiliser mais bien de l'imaginer, le synthétiser et le caractériser. Cette partie est actuellement développée à l'INRS en partenariat avec le LCPT CNRS UL, l'ICGM (Institut Charles Gerhardt Montpellier) de l'Université de Montpellier et l'IS2M de l'UHA. La méthodologie mise en œuvre est classique, robuste et validée par de nombreux laboratoires de recherche travaillant autour du développement de matériaux spécifiques. Dès les premiers résultats de simulation moléculaire DFT obtenus par le LCPT, des expériences en laboratoire ont été menées pour fabriquer et caractériser les médias sélectionnés. En effet, afin d'obtenir, par exemple, une faujasite dont le cation compensateur de charge est l'ion Nickel divalent, Ni²⁺, il est nécessaire de la synthétiser puisqu'elle n'est pas disponible auprès des entreprises spécialisées dans la vente de ces matériaux.

Concrètement, il s'agit d'effectuer un échange cationique de l'ion compensateur de charge au sein des cages ou dans les fenêtres d'une zéolithe initiale (Figure 76). Cette dernière peut être synthétisée en laboratoire ou à l'échelle industrielle.

Différents protocoles opératoires existent dans la littérature. Ils dépendent de la structure de la zéolithe (Faujasite, rapport Si/Al, cation compensateur de charge de la molécule initiale, etc) et de l'échange cationique à effectuer. Dans l'exemple proposé, l'échange a été réalisé à partir des faujasites NaY (Si/Al :2,55) (Figure 76) mais des échanges ont aussi eu lieu avec la faujasite NaX (Si/Al :1,20). Des campagnes de tests ont été menées avec différents protocoles opératoires afin de déterminer celui permettant d'atteindre le meilleur rendement (ANNEXE 26).

Ce dernier est défini en fonction de la quantité maximale de Nickel pouvant être incorporé à la structure. A partir de la formule brute d'une maille de faujasite NaY et de la divalence du nickel (Figure 76), la quantité maximale de ce dernier, en mol, ne peut pas être supérieure à la moitié de celle du cation sodium, monovalent. Des synthèses à partir de zéolithes dont le rapport Si/Al est différent (cas de la NaX) peuvent fournir une teneur en Nickel supérieure.

⁴⁹³ Commenge, J.-M., Falk, L., Corriou, J.-P., & Matlosz, M. (2004). Intensification des procédés par microstructuration. *Comptes Rendus Physique*, 5(5), 597–608. doi:10.1016/j.crhy.2004.02.011

⁴⁹⁴ NOA : NO_x Adsorption

⁴⁹⁵ Florine Delachaux, Hubert Monnier, Denis Bémer, Marie-Thérèse, Study of the flow of a gas through geometries of the granular bed type. WCCE 9 : 9ème congrès mondial de génie chimique, Barcelone 2017

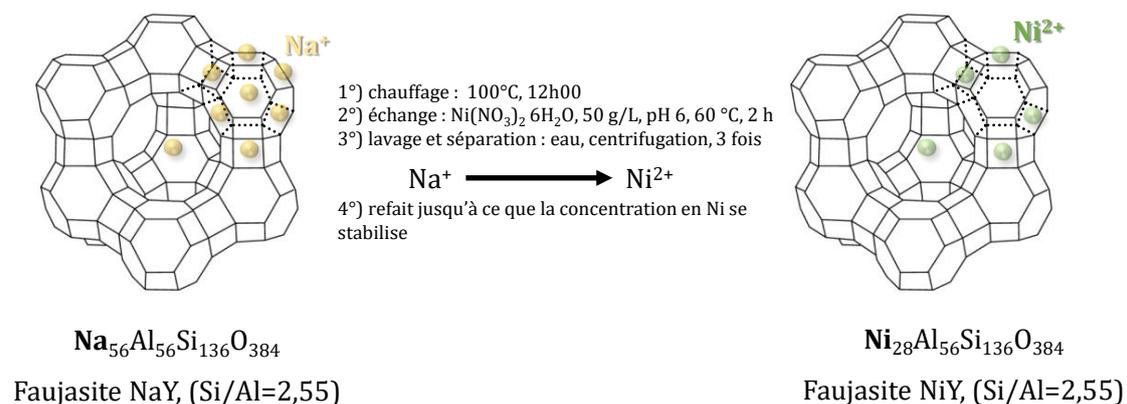


Figure 76 : Schéma de l'échange du cation compensateur de charge dans une zéolithe – cas d'une faujasite Y avec un changement entre un monovalent (ion sodium) et un divalent (ion nickel) – représentation des atomes sur une partie de la maille dans le cas où l'échange est total

A priori, l'échange s'effectue dans un premier temps au sein des super cages pour ensuite opérer auprès des sodalites et des D6R (§ 2.8, Modélisation moléculaire, page 123). Il est possible que des molécules comme le NO et le NO₂ soient trop volumineuses pour s'adsorber sur les parois des sodalites et des D6R. Par conséquent il n'est pas nécessaire de tenter un échange total. L'expérience doit nous le dire. Le Tableau 3 rassemble les calculs qui sont détaillés en ANNEXE 26.

Zéolithe échangée	Echange total (% de Ni en masse)	Echange au sein uniquement des supercages (% de Ni en masse)
NiY	16	9
NiX	23	7

Tableau 3 : Teneur massique en Nickel maximale calculée avec (1) un échange total, (2) uniquement un échange des supercages

Après chaque synthèse, des analyses DRX⁴⁹⁶ et de ICP OES sont effectuées afin de s'assurer que la zéolithe a gardé sa structure cristalline et d'évaluer sa teneur en nickel, respectivement.

Les résultats sont regroupés sur la Figure 77 et la Figure 78. Ils montrent que la teneur en Nickel augmente avec le nombre d'échange effectués. Les résultats en DRX ont révélé que la structure solide gardait sa cristallinité jusqu'à l'échange 7. Enfin, la teneur croit de façon continue mais semble tendre vers un palier au-delà de dix échanges. Les résultats montrent que six échanges et dix échanges pour obtenir la NiY et la NiX respectivement sont suffisants.

Plus précisément, pour les deux zéolithes, le rapport Ni/Al augmente après les différents échanges jusqu'à atteindre un palier. Pour autant, cela ne signifie pas que les zéolithes restent stables. Le septième échange avec les deux faujasites va leur être fatal : d'après les analyses DRX, leur structure devient amorphe. L'échange n'est pas total puisqu'il reste dans les deux cas des atomes de sodium. La raison provient de la taille du cation nickel qui est trop volumineux pour atteindre les petites cages comme les sodalites où les D6R. Comme prévu, seuls les supercages sont concernées. Pour autant, avec la NaY, le septième lavage a permis d'atteindre un pourcentage de Ni massique proche de 4%. La valeur maximale calculée est de 16% en supposant que le nickel peut s'échanger sur tous les sites; elle se réduit à 9,7 % si le Nickel s'insère uniquement dans les supercages. Cela signifie que l'échange peut se poursuivre.

⁴⁹⁶ DRX : diffractométrie de rayons X

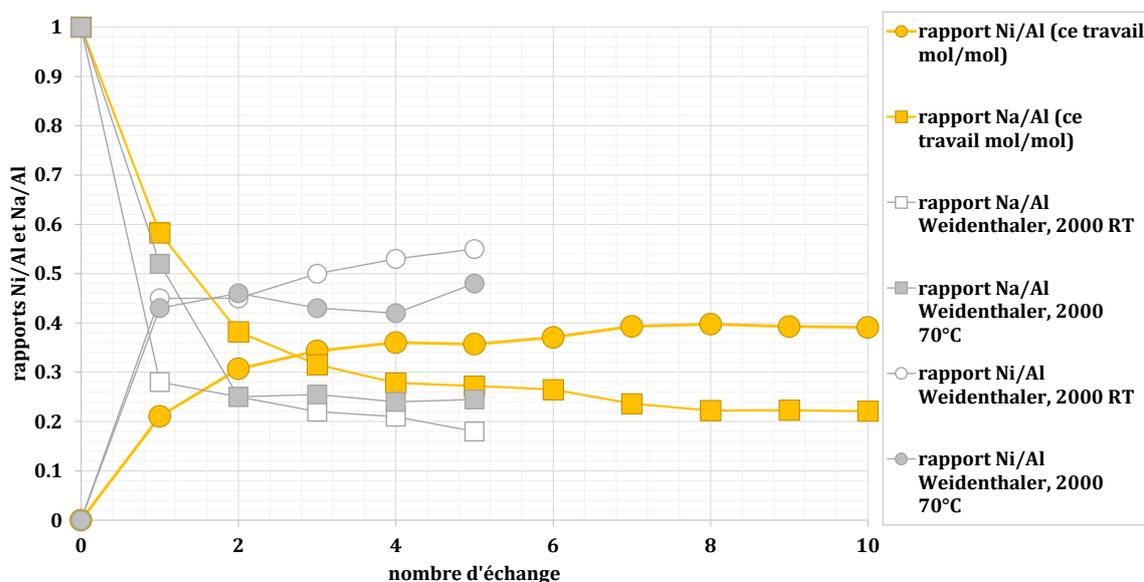


Figure 77 : Influence du nombre d'échanges sur l'évolution du rapport Ni/Al et Na/Al sur la faujasite NaY 2,55 par du nickel- la teneur en Ni est mesurée par ICP OES - comparaison avec la littérature : température ambiante (RT) (point blanc) et 70°C (point gris)⁴⁹⁷

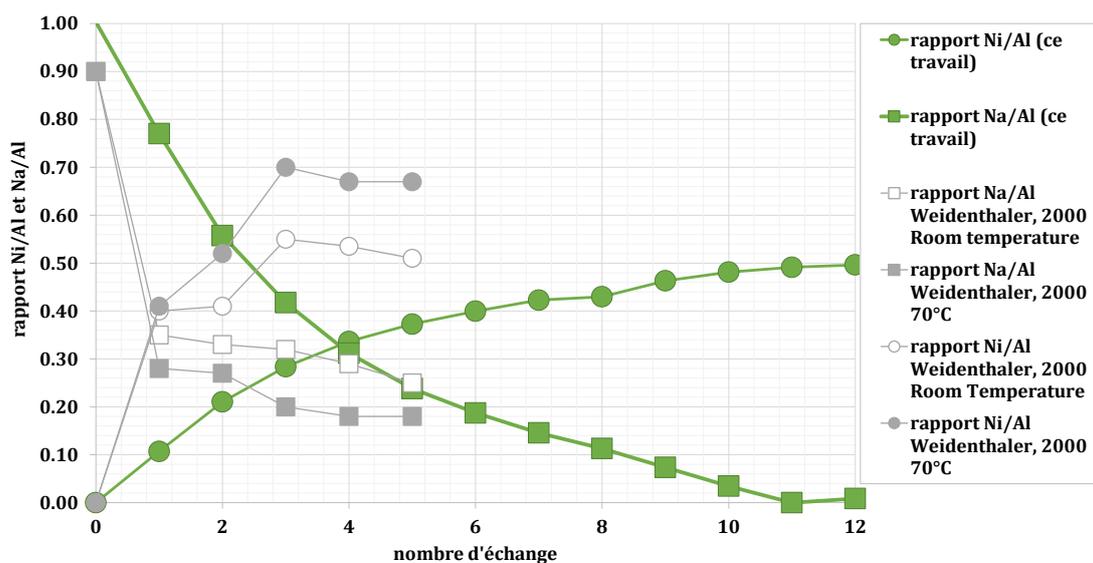


Figure 78 : Influence du nombre d'échanges sur l'évolution du rapport Ni/Al et Na/Al sur la faujasite NaX 1,20 (13X) par du nickel- la teneur en Ni est mesurée par ICP OES - comparaison avec la littérature : température ambiante (RT) (point blanc) et 70°C (point gris)⁴⁹⁸

Le même calcul a été effectué avec la NaX pour un résultat analogue. Enfin, des isothermes d'adsorption ont été obtenues avec la NaY 2,55 et la « NaNiY » 2,55 (8,4% de Nickel en masse) en présence de NO à 25°C (Figure 79). La manométrie de sorption a été utilisée : BELSORP II Max de chez BEL. L'isotherme avec la zéolithe échangée au Nickel montre que la concentration à l'équilibre est plus de deux fois

⁴⁹⁷ Weidenthaler, C., Schmidt, W., 2000. Thermal Stability and Thermal Transformations of Co²⁺- or Ni²⁺-Exchanged Zeolites A, X, and Y. Chem. Mater. 12, 3811-3820. doi.org/10.1021/cm0011312

⁴⁹⁸ Weidenthaler, C., Schmidt, W., 2000. Thermal Stability and Thermal Transformations of Co²⁺- or Ni²⁺-Exchanged Zeolites A, X, and Y. Chem. Mater. 12, 3811-3820. doi.org/10.1021/cm0011312

supérieure à celle obtenue avec la NaY, pour tous les rapports P_{NO}/P° (P° , la pression atmosphérique) ce qui est de bonne augure même si le travail doit se poursuivre pour comprendre les effets de différents paramètres de la synthèse sur la qualité du produit final afin de la rendre optimale.

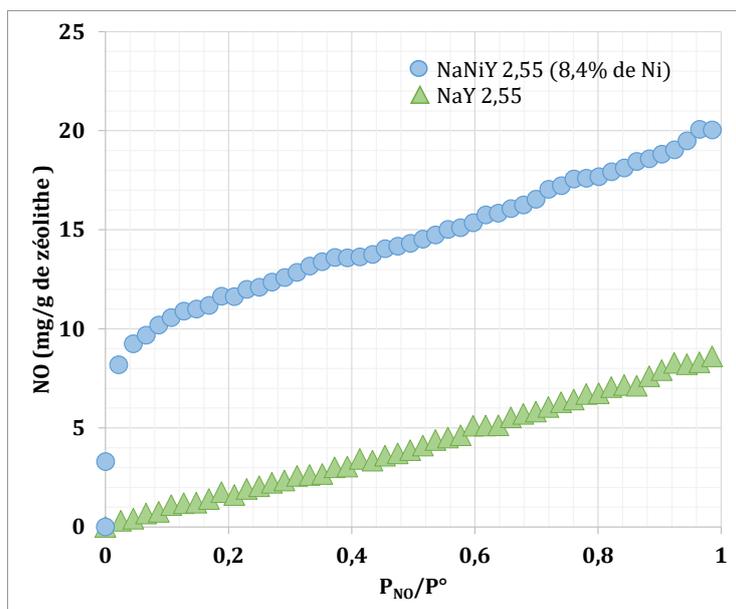


Figure 79 : Isothermes d'équilibre du NO dans de la zéolithe NaY 2,55 et « NaNiY » 2,55 (8,4% de Ni en masse) à 25°C - BELSorp Max II de chez BEL (manométrie) - P° , la pression atmosphérique

Les pistes d'amélioration sont nombreuses.

1. Le milieu acide doit être contrôlé, c'est très important. Il a tendance à rendre amorphe la structure. Il est préférable de travailler à un pH plus basique (pH=6) en présence de la forme hydrolysée du cation quitte à multiplier le nombre d'échanges.
2. L'adsorption à l'azote à 77K permet aussi de déterminer le volume microporeux de la structure qui ne doit pas changer d'un cation à un autre (d'un échange à un autre). Ce travail informe l'expérimentateur sur la stabilité du squelette. Le principe repose sur la détermination d'une isotherme d'équilibre à l'azote. Elle permet de remonter aux grandeurs caractéristiques du matériau⁴⁹⁹ comme la porosité ou le volume microporeux à partir du modèle de Brunauer Emmett et Teller (méthode BET⁵⁰⁰). La méthode est basée sur une extension du modèle monocouche de Langmuir⁵⁰¹.
3. L'échange peut être mené avec une solution saline de concentration en cation plus faible, proche de 0,1 mol/L. Cela augmente le nombre d'échanges mais permet de garder une structure plus stable.

Par la suite, les constantes de Henry et de Langmuir sont déduites des isothermes d'adsorption. Les enthalpies d'adsorption sont obtenues à partir de la méthodes des isotères (§ 2.6.1.2 page 92) ou de la

⁴⁹⁹ Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., et al. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 66(8), 1739–1758. doi:10.1351/pac199466081739

⁵⁰⁰ Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society, 60(2), 309–319. doi:10.1021/ja01269a023

⁵⁰¹ Langmuir, I., (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical Society, 40(9), 1361–1403. doi:10.1021/ja02242a004

méthode d'identification paramétrique (§2.6.1.3 page 97). Elles sont ensuite comparées à celles calculées par modélisation moléculaire (§2.8 Modélisation moléculaire page 123).

D'autres matériaux comme les Metal Organic Framework (MOF)^{502,503,504,505,506,507} sont à l'étude. Leur structure organométallique contient des sites métalliques ayant une grande affinité avec certains composés. Par ailleurs, certains MOF ont la particularité de transformer leur squelette sous l'effet de la pression ou de la température, ce qui représente un intérêt certain pour leur régénération à partir d'un changement de conditions opératoire (T, P). Ce sont des caractéristiques à prendre en compte pour le développement de nouveaux matériaux d'intérêt.

Pour autant, il n'est pas pensable de tester expérimentalement tous ces matériaux. Le temps à y consacrer serait démesuré. Un outil comme la modélisation moléculaire se révèle par conséquent très précieux pour extraire des matériaux d'intérêt ou à défaut informer l'expérimentateur de solutions inenvisageables. Aussi, même si un candidat est séduisant, il faut s'assurer qu'il puisse être synthétisé à l'échelle du laboratoire et industrielle avec la nécessité d'effectuer un *shaping* adéquat.

4.4 Développer un capteur passif sélectif

L'objectif est de développer un appareil qui permet d'apprécier d'une part les niveaux de concentrations de polluants au sein d'un lieu de travail dans l'espace et le temps et d'autre part de déterminer la dose inhalée par le salarié afin d'évaluer le risque chimique. En dehors de ce dernier aspect, de tels capteurs existent déjà sur le marché. Leur fonctionnement s'appuie sur les réactions électrochimiques entre les composés gazeux et un électrolyte au sein d'une pile. La précision est bien au rendez-vous. En revanche, les potentiels d'oxydo-réduction de certains polluants sont parfois si proches que le détecteur a du mal à les distinguer. Le manque de sélectivité est préjudiciable.

La méthode retenue dans ce projet s'appuie sur l'adsorption du mélange gazeux. Le défi majeur en chimie et génie chimique tient dans la détermination de matériaux sélectifs vis-à-vis des espèces chimiques ciblées et de la transmission de l'information entre l'adsorption de la matière et le signal reçu par l'utilisateur. Les verrous sont nombreux.

1. Les charbons, les zéolithes, les MOF (Metal Organic Framework), etc sont des milieux qui adsorbent et réagissent parfois avec une grande variété de gaz organiques (COV, HAP gaz, hydrocarbures tels que le benzène) et inorganiques (NO, NO₂, CO, CO₂, NH₃, etc) mais qui ne sont pas toujours suffisamment sélectifs.
2. Les problématiques de co-adsorption et d'empoisonnement du milieu poreux, en particulier en présence d'humidité, demandent aussi à être prises en compte⁵⁰⁸.

⁵⁰² Saha, D., Bao, Z., Jia, F., & Deng, S. (2010). Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O, and N₂ on MOF-5, MOF-177, and Zeolite 5A. *Environmental Science & Technology*, 44(5), 1820–1826. doi:10.1021/es9032309

⁵⁰³ Ebrahim, A. M., Levasseur, B., & Bandosz, T. J. (2012). Interactions of NO₂ with Zr-Based MOF: Effects of the Size of Organic Linkers on NO₂ Adsorption at Ambient Conditions. *Langmuir*, 29(1), 168–174. doi:10.1021/la302869m

⁵⁰⁴ Xiao, B., Wheatley, P. S., Zhao, X., Fletcher, A. J., Fox, S., Rossi, A. G., et al. (2007). High-Capacity Hydrogen and Nitric Oxide Adsorption and Storage in a Metal–Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society*, 129(5), 1203–1209. doi:10.1021/ja066098k

⁵⁰⁵ Hinks, N. J., McKinlay, A. C., Xiao, B., Wheatley, P. S., & Morris, R. E. (2010). Metal organic frameworks as NO delivery materials for biological applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 129(3), 330–334. doi:10.1016/j.micromeso.2009.04.031

⁵⁰⁶ Konin, G. A., Il'ichev, A. N., Matyshak, V. A., Khomenko, T. I., Korchak, V. N., Sadykov, V. A., et al. (2001). Cu, Co, Ag-containing pillared clays as catalysts for the selective reduction of NO_x by hydrocarbons in an excess of oxygen. *Topics in Catalysis*, 16/17(1/4), 193–197. doi:10.1023/a:1016667822516.

⁵⁰⁷ Yu, J. J., Jiang, Z., Zhu, L., Hao, Z. P., & Xu, Z. P. (2006). Adsorption/Desorption Studies of NO_x on Well-Mixed Oxides Derived from Co–Mg/Al Hydrotalcite-like Compounds. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(9), 4291–4300. doi:10.1021/jp056473f

⁵⁰⁸ Delachaux, F., Vallières, C., Monnier, H., & Leclercq, M.-T. (2018). Experimental study of NO and NO₂ adsorption on a fresh or dried NaY zeolite: influence of the gas composition by breakthrough curves measurements. *Adsorption*, 25(1), 95–103. doi:10.1007/s10450-018-9989-3

3. Enfin, le transport et le transfert de matière au sein du capteur ne sont pas en situation d'être aidés par une quelconque force motrice forcée : dans le cas d'un capteur passif, le mouvement des espèces est, *a priori*, dominé par la diffusion moléculaire (page 68). L'étude de la structuration des supports par intensification des transferts dans le cas des réactions hétérogènes est susceptible d'apporter des solutions en terme d'efficacité du capteur et d'utilisation⁵⁰⁹.
4. La mise en forme du matériau (*shaping*) nécessaire au capteur est un verrou technique qu'il convient de surmonter. Les matériaux microporeux tels que les charbons ou les zéolithes sont traditionnellement produits sous forme de poudres. En première approche, leur mise en œuvre sous forme d'une membrane (support le plus souvent rencontré) est nécessaire pour développer un tel capteur.
5. Le fonctionnement de ce capteur doit être indépendant des conditions d'écoulement et de l'environnement : les influences de la vitesse de l'air, de la température et dans une moindre mesure de la pression obligent le concepteur à les prendre en compte afin qu'ils n'aient pas d'influence sur la valeur de la concentration en espèce ciblée mesurée.
6. Le transducteur, qui transforme la grandeur chimique (quantité de matière adsorbée par exemple) en un signal électrique, doit traduire avec un minimum de perte d'information la qualité de l'air (respiré) en une grandeur compréhensive par tous (niveau de concentration, code couleur, etc). Des recherches sur d'éventuels partenaires spécialisés sur ce point devront être menées.
7. La réponse du capteur ne doit pas dériver dans le temps.
8. Il doit être facile d'utilisation et léger s'il est amené à être transporté.
9. Il pourrait représenter l'activité professionnelle. La notion de concentration évoluant dans l'espace et le temps en fonction des machines et des postes occupés par les opérateurs pour caractériser le risque chimique est délicate. Au sein d'un même lieu, l'activité professionnelle est susceptible d'être différente. Le salarié manipulera parfois des pièces ou sera en charge d'opération de supervision. C'est le cas d'un tourneur-fraiseur. A d'autres moments, il, ou un collègue, effectuera de la maintenance sur machine, voire des opérations de nettoyage, plus contraignantes physiquement. Ces activités vont avoir un impact sur leur fréquence respiratoire car elles s'effectuent dans des positions différentes avec plus ou moins de stress. Ainsi pour un même environnement, la dose de polluant inhalée sera fonction de l'activité, une activité qu'il convient de prendre en compte dans la proposition de solution de prévention.
10. Enfin il doit être en accord avec les concepts de chimie verte. Sa consommation énergétique doit être faible et il doit être régénérable à défaut d'être recyclable ou biodégradable.

⁵⁰⁹ Commenge, J.-M., Falk, L., Corriou, J.-P., & Matlosz, M. (2004). Intensification des procédés par microstructuration. *Comptes Rendus Physique*, 5(5), 597-608. doi:10.1016/j.crhy.2004.02.0111

5 Faire-Savoir

Pour construire une prévention efficace et durable, il serait erroné de faire abstraction du regard que porte la société sur les conditions de travail des Hommes qui la composent, de la conception qu'en a le patronat, des leviers dont disposent les salariés et de la volonté affichée du législateur et de l'Etat, dans l'histoire de la France. Ces perceptions et ces représentations se sont forgées et ont évoluées au cours des siècles, notamment après la fin de l'Ancien Régime et au moment de la révolution industrielle. Selon Voltaire (1694 - 1778), les Lumières ont permis au peuple d'accéder au progrès matériel pour atteindre un bien être moral au travail. Les avancées scientifiques ont autorisé le développement d'outils de prévention performants. Mais sans leur application acceptée de tous (salariés, patrons), ils n'auraient été d'aucune utilité. Et pourtant, ce sont les évolutions techniques et scientifiques d'après la révolution française qui ont été à l'origine des avancées en prévention, notamment imposées par le législateur.

Il est donc important de rappeler le cheminement du système de prévention, au cours de l'histoire d'une nation, pour proposer des outils efficaces, techniques et méthodologiques, capables de réduire les risques professionnels. En préambule, on notera qu'il aura fallu attendre 2002 et la loi du 4 mars pour obtenir une définition de la prévention dans le code de santé publique. Il précise que « la prévention est l'action ayant pour but d'améliorer l'état de santé de la population en évitant l'apparition, le développement ou l'aggravation des maladies ou accidents et en favorisant les comportements individuels et collectifs pouvant contribuer à réduire les risques de maladie ». Cela démontre bien que si la notion de prévention remonte bien avant le 18^{ème} siècle, elle est complexe et sa mise en œuvre en est tout autant.

Par ailleurs, il y a l'avenir avec « l'industrie du futur » qui a la volonté de placer l'Homme au centre de la production avec comme promesse l'amélioration de ses conditions de travail. De là se pose la question : comment l'entreprise va-t-elle s'y prendre ? Le salarié travaillera-t-il moins ? Ses activités risquées seront-elles remplacées ? Sera-t-il plus sollicité lors de la mise en œuvre de solutions de prévention ? Il est difficile de répondre à ces questions au vu du nombre de situations de travail aussi diverses que variées. En revanche, dans cette partie « Faire-Savoir », le risque de « sortir des sentiers battus » sera pris avec la ferme intention d'interpeller sur les outils mis à disposition des entreprises et des préventeurs. Il existe déjà des moyens préventifs, techniques (scientifiques) mais aussi culturels qui ne demandent qu'à être améliorés, utilisés et enseignés.

5.1 Histoire de la prévention des risques professionnels

La littérature contemporaine fait souvent référence aux conditions de travail déplorables des industries du 19^{ème} siècle et au développement de la législation pour protéger les travailleurs. Pourtant, les dirigeants, qu'ils soient patrons ou rois ont toujours eu le souci de préserver la santé des hommes et des femmes au cours des siècles⁵¹⁰. La notion de « prévention des risques professionnels » n'est pas apparue au moment de la révolution industrielle. De nombreux récits signalent dès 2500 avant JC, la volonté de médecins de prévenir du lumbago lors de la construction des pyramides d'Egypte. Plus récemment (400 ans avant JC), Hippocrate s'interroge sur les maux de travailleurs employés à l'extraction de métaux. Ces douleurs seront bien plus tard expliquées et définies comme les symptômes du saturnisme. Les exemples sont nombreux, mais il faut attendre l'an 1700 et l'étude de Bernardino Ramazzini, médecin Italien, qui constitue pour beaucoup la plus grande avancée dans l'histoire de la prise de conscience des

⁵¹⁰ Pierre Caloni « Échec au risque », SEFI, PARIS, 1952.

risques professionnels. Le médecin identifie à partir d'une étude menée sur 52 métiers, deux causes principales de maladies : « la mauvaise qualité des substances travaillées produisant des exhalaisons nuisibles » et « les mouvements violents et déréglés, aux situations gênantes et extraordinaires que beaucoup d'ouvriers donnent à leur corps »⁵¹¹. De l'autre côté des Alpes, Antoine Lavoisier (1743 - 1794), plus connu par ses travaux en chimie, réfléchit sur la physiologie du travail afin de corrélérer les phénomènes biologiques (maux, souffrances, signes extérieurs) aux efforts réalisés par les travailleurs⁵¹². Ce sont les prémices de l'ergonomie. Enfin, difficile de ne pas citer dans ce document l'étude clinique de Percivall Pott (1775) sur le cancer du scrotum chez les enfants-ramoneurs de Londres⁵¹³. Ce travail a prouvé que des substances chimiques (HAP) contenues dans les suies pouvaient provoquer le cancer par contact cutané prolongé.

Au cours de l'histoire, les études menées sur la prévention des risques professionnels ont été nombreuses. Elles se sont de plus en plus étayées avec le temps grâce aux avancées scientifiques et médicales à l'instar des exemples cités ci-dessus. Pourtant cela n'a pas suffi à intensifier de façon durable la prévention des risques professionnels, bien au contraire. Un recul décisif a eu lieu au moment de la révolution française de 1789.

En effet, depuis le Moyen Âge et jusqu'au déclin de l'Ancien Régime, les métiers sont regroupés dans des communautés. Ces organisations collectives sont structurées. Elles répondent à un code et elles éditent des règles comme le nombre maximum d'apprentis qu'un maître peut prendre, son âge minimum, son salaire, la durée maximum de l'apprentissage, le nombre de jours fériés, etc. Elles ont un service d'aide pour les salariés et leur famille ayant subi un préjudice au travail : hôpitaux, secours, cérémonies de sépulture. Pour exercer - fabriquer et vendre - il est nécessaire de faire partie d'une communauté. Lorsque votre métier est reconnu par l'Etat, il est érigé au sein d'une communauté. Vous vous engagez alors à manufacturer exclusivement un certain type ou une famille de produits conformes à des exigences de normes ou de qualité. Il est défendu d'empiéter sur un métier d'une autre communauté. Par exemple, dans la seconde moitié du 17^{ème} siècle, les couturières ont demandé à être regroupées en communauté pour pratiquer leur métier. La requête fut acceptée par le roi et elles ont eu le droit de confectionner des habits pour femmes et enfants, le reste restant à la main exclusive des maîtres tailleurs. L'organisation en communauté de métier est un système protectionniste où la concurrence est peu tolérée.

Pour les libéraux, ce système est difficilement supportable car l'absence de concurrence constitue un frein à l'innovation et à l'investissement⁵¹⁴. Il atteint naturellement ses limites à l'approche de la révolution française. L'abolition des privilèges le 4 août 1789 et la loi Le Chapelier, le 14 juin 1791, ont pour conséquence la dissolution de toutes les communautés de métier. L'objectif est de favoriser la libre entreprise. La liberté du travail est alors sans limite. L'Etat est tenu de ne pas intervenir, de ne pas protéger l'individu.

Cette organisation du travail perdura pendant près d'un siècle. Un contrat de travail est signé. Il oblige le travailleur à exécuter la tâche qui lui est demandée et l'employeur à le rémunérer à hauteur de ce qui a été convenu entre eux. L'employeur n'est pas tenu d'indemniser l'ouvrier en cas d'accident du travail

⁵¹¹ Philibert Patissier et Bernardino Ramazzini (trad. Antoine François de Fourcroy), *Traité des maladies des artisans et de celles qui résultent des diverses professions*, J. B. Baillière, 1822, 433 p

⁵¹² Valentin, M. "Lavoisier et le travail des hommes." *Le Travail Humain*, vol. 42, no. 1, 1979, pp. 105-118. JSTOR, www.jstor.org/stable/41970513. Accessed 2 Mar. 2021.

⁵¹³ Meyer M. Melicow, Percivall Pott (1713-1788) 200th Anniversary of First Report of Occupation-Induced Cancer of Scrotum in Chimney Sweepers (1775), *Urology*, Volume 6, Issue 6, 1975, Pages 745-749, ISSN 0090-4295, [doi.org/10.1016/0090-4295\(75\)90812-2](https://doi.org/10.1016/0090-4295(75)90812-2).

⁵¹⁴ Laure Léoni EN3S-École nationale supérieure de Sécurité sociale | « Regards » 2017/1 N° 51 | pages 21 à 31 ISSN 0988-6982

ou d'une maladie professionnelle. Il n'a pas non plus obligation de maintenir une hygiène convenable dans ses ateliers et de mettre en place des mesures pour réduire le risque d'accident. Les corporations étant interdites, l'ouvrier est isolé et exploité. Il est livré à lui-même sans aucune prévention et assurance au cours de sa vie professionnelle. L'avènement de la révolution industrielle va alors le plonger dans une immense détresse.

Dès 1818, le Docteur Villermé⁵¹⁵ parle « *d'exploitation de l'homme par l'homme* ». La révolution de 1830 ne change rien aux conditions de travail déplorables que subissent les travailleurs. L'exode des paysans sans formation vers les villes et les industries, augmente le nombre d'accidents et accentue la misère dans laquelle vivent les français. Ailleurs, en Europe c'est le même constat. Finalement, au milieu du 19^{ème} siècle, l'État voit la grande majorité de ses hommes réformés lors de leur incorporation dans l'armée : deux sur trois. C'est un tournant dans l'histoire de la prévention. L'Etat a besoin de beaucoup d'hommes et en bonne santé pour mener ses guerres. Ainsi, pour la première fois depuis 1789, l'Etat Français va intervenir pour protéger ses citoyens. L'écriture de la loi du 22 mars 1841 doit (i) limiter le temps de travail des enfants de moins de 12 ans à huit heures par jour, (ii) arrêter leur travail de nuit (de 21h à 5h) et (iii) interdire le travail des enfants de moins de huit ans dans les entreprises de plus de 20 salariés (Figure 80).



Figure 80 : Exploitation des enfants pendant la 1^{ère} révolution industrielle - Joan Planella i Rodríguez (1849 – 1910). La niña obrera, 1885, huile sur toile, musée d'Histoire de la Catalogne

Cette loi ne fut jamais appliquée faute de moyens pour effectuer des contrôles nécessaires. L'espoir renaît sous la troisième république avec l'abolition totale de la loi Le Chapelier de 1791, un siècle après sa proclamation. C'est ainsi que la fin du 19^{ème} siècle voit fleurir les lois de Jules Ferry sur l'école laïque, gratuite et obligatoire de six à treize ans, la liberté syndicale, le droit de grève, la mise en place d'un corps d'inspecteurs du travail indépendant et l'obligation à l'employeur de respecter des règles d'hygiène et de sécurité dans ses locaux professionnels. Plus précisément, elle impose « l'évacuation des poussières directement en dehors de l'atelier au fur et à mesure de leur production et une ventilation aspirante énergique » (Bergoignan-Esper, 2020⁵¹⁶). Cependant, si la loi n'impose pas clairement à l'employeur de mettre en œuvre des mesures préventives, un pas est franchi vers l'amélioration des conditions de travail. C'est aussi le moment de la reconnaissance des accidents du travail par l'Etat et

⁵¹⁵ Le rapport du Docteur Villermé, de plus de neuf-cent pages, intitulé *Tableau de l'état physique et moral des ouvriers employés dans les manufactures de coton, de laine et de soie*, date de 1840 et concerne les conditions de vie et de travail des ouvriers de l'industrie textile.

⁵¹⁶ Claudine Bergoignan-Esper, Pierre Sargos. *Les grands arrêts du droit de la santé* – 3^{ème} éd. Dalloz, 9 déc. 2020 - 900 pages

l'entrée en jeu des compagnies d'assurance qui vont prendre en charge les indemnités des préjudices. Dès lors, les entreprises vont créer des services médicaux du travail pour se prémunir des conséquences financières. La médecine préventive est née.

Au début du 20^{ème} siècle, les mesures de prévention menées par l'Etat se poursuivent avec entre autres l'arrivée du Code du travail le 28 décembre 1910, la reconnaissance des maladies professionnelles et la réparation aux familles de leur préjudice. Mais c'est après la grande guerre que le « facteur humain » est placé au centre de l'entreprise⁵¹⁷. Avec près de 1 400 000 soldats français et coloniaux morts au combat, soit 27 % des 18-27 ans, la main d'œuvre manque cruellement. Elle se fait rare. Il faut donc la préserver et l'utiliser de la meilleure façon possible. Les machines ne sont plus l'unique préoccupation des employeurs, le « facteur humain » est plus important, parce qu'il est plus fragile. La médecine du travail préventive poursuit son développement. Le médecin au sein de l'entreprise pratique bien entendu les soins d'urgence et les consultations mais il organise aussi l'hygiène industrielle, la sélection et l'orientation des ouvriers à l'embauche et il collabore avec les ingénieurs et les services de prévention pour développer une recherche scientifique dans les domaines de l'entreprise.

La prévention est de plus en plus présente dans les entreprises. Toutefois, les risques professionnels font toujours partie intégrante du travail (Figure 81).



Figure 81 : Réfection de la peinture de la tour Eiffel, vers juin 1924 © agence Meurisse, © gallica.bnf.fr/BnF

En cas d'accidents et de préjudices, la loi, rend l'employeur « responsable mais non comptable »⁵¹⁸. Elle défend l'idée d'une présomption d'innocence des employeurs et de recherche prioritaire d'un dédommagement financier au détriment d'une politique de prévention⁵¹⁹. Il s'agit d'une « responsabilité sans faute » de l'employeur⁵²⁰ (« Faire Savoir » §.5.2.3 page 181).

⁵¹⁷ Leclercq et Mazel, La main d'œuvre nationale après la guerre - Paris : Larousse, 1916, p. 70

⁵¹⁸ Cottureau Alain. Droit et bon droit. Un droit des ouvriers instauré, puis évincé par le droit du travail (France, XIXe siècle). In: Annales. Histoire, Sciences Sociales. 57^e année, N. 6, 2002. pp. 1521-1557. doi.org/10.3406/ahess.2002.280123, page 1556

⁵¹⁹ Philippe Askenazy, Les désordres du travail, « La République des idées », Paris, 2004, p. 533-535, doi.org/10.4000/sdt.27247

⁵²⁰ Davezies, P. (2003) «Les maladies professionnelles», in Dictionnaire historique et philosophique de la médecine, PUF, Paris

En 1936 avec le triomphe du front populaire, la durée hebdomadaire de travail est réduite à 40 heures et deux semaines de congés payés sont accordées aux salariés. Ces dispositions peuvent, de prime abord, être hors sujet et décorrélées de la prévention des risques au travail. Pourtant ces moments de repos vont permettre à une tranche de la population de réduire sa fatigue et d'améliorer sa santé. Elle en aura bien besoin, car à la sortie de la seconde guerre mondiale, c'est la désolation. Les Français doivent attendre quatre ans pour ne plus devoir utiliser les tickets de rationnement. La relance économique tarde et pourtant c'est le moment où l'Etat français aidé par des organisations syndicales crée les comités d'entreprise, la Sécurité Sociale (19 octobre 1945), la médecine du travail et les organismes de prévention, la branche accident du travail-maladie professionnelle (AT-MP) (loi des 11 et 30 octobre 1946), les comités d'hygiène et de sécurité (1947) et l'INS (1947) qui deviendra l'INRS en 1968.

Pendant les années 60, c'est « l'âge d'or », le plein emploi, l'économie est au plus haut et les salaires sont augmentés de près de 10%. Mais la joie sera de courte durée. Cette fin de siècle voit l'apparition d'un nouveau fléau : le chômage de masse. Les emplois industriels disparaissent peu à peu et le syndicalisme s'affaiblit. Contre toute attente, l'Etat poursuit ses réformes en faveur des salariés : la semaine de travail passe à 39 h puis 35 h et les CHSCT⁵²¹ font leur apparition au sein des entreprises. Mais cette fin de siècle voit le nombre de médecins du travail se réduire comme peau de chagrin. Le travail du médecin qui devait contribuer à la protection des salariés par l'analyse des risques professionnels encourus dans l'entreprise est désormais assuré en partie par le CHSCT. Il s'agit d'organiser le travail en fonction de sa pénibilité et des personnes. L'environnement physique dans lequel évolue le salarié (température, aération, bruit, etc.), l'aménagement de son poste de travail, etc. sont pris en compte.

Les années 80 sont marquées par l'arrivée des enquêtes nationales et internationales. L'enrichissement des connaissances en matière de risques professionnels, d'accidents du travail et de maladies professionnelles grâce en partie au développement des outils scientifiques (techniques analytiques, précision et justesse de la mesure, études épidémiologiques, examen des dangers et des expositions, analyse des risques, etc.) a permis de mener des campagnes d'évaluation des risques à grande échelle. Les données scientifiques recueillies à travers les enquêtes DARES (1978) puis SUMER (1986) et «Fondation de Dublin⁵²²» (1990) permettent d'appréhender la question de la santé au travail d'une manière plus large (Cristofari, 2011). Les conditions de travail sont décryptées. L'impact des nouvelles technologies est évalué et les nouvelles espèces chimiques sont étudiées et référencées. La quantité des données récoltées permet à ces enquêtes de gagner en crédibilité auprès du législateur, de l'Etat et de l'Europe dont l'implication est de plus en plus forte. La directive-cadre européenne de 1989 va poser neuf principes de prévention, qui seront transposés en droit français (1991). Ces neuf principes portent principalement sur l'évitement des risques, leur évaluation, leur réduction à la source, l'adaptation du travail à l'homme, la planification de la prévention et la mise en place de protections collectives. Cet engagement de l'Europe est le fruit d'une politique souhaitée dès la création du marché intérieur (1995) afin de faciliter les échanges des biens et des personnes et de réduire les inégalités à travers des garanties accordées aux travailleurs (Hatzfeld, 2012). Mais c'est aussi une réponse à un constat : au début des années 90, l'Europe dénombre plus de 4 millions d'accidents du travail chaque année, dont 8 000 mortels. Ces chiffres bouleversants, préoccupent l'Europe qui fonde en 1994, l'EU-

⁵²¹ CHSCT : Comité d'hygiène, de sécurité et des conditions de travail

⁵²² La Fondation de Dublin ou Eurofound est une fondation de droit européen en charge de l'environnement et des conditions de travail. A ce titre, elle réalise de nombreuses études sur les effets du vieillissement et sur les moyens d'améliorer l'emploi des seniors dans les pays de l'Union européenne. www.eurofound.europa.eu

OSHA⁵²³, une agence pour informer les entreprises et les salariés. C'est le temps de la création des agences par l'Etat. Leurs objectifs vont être d'améliorer les conditions de travail des salariés grâce à une diffusion des outils de prévention au sein des entreprises et des industries françaises pour protéger la santé des populations. Elles vont proposer des VLE et des VLEP⁵²⁴, éditer des monographies à partir des données scientifiques robustes et publiées, voire structurer la recherche sur, entre autre, la santé au travail. Après la création du CIRC⁵²⁵ en 1965 par le Président de Gaulle, l'ANACT⁵²⁶ fait son apparition en 1973 avec pour objectif d'informer et de sensibiliser les entreprises sur les intérêts de la prévention des risques professionnels. Le département «Santé Travail» de l'Institut de Veille Sanitaire (INVS) qui devient en 1998 Santé Public France⁵²⁷ est mis en place. En 2005, l'AFSSE⁵²⁸ (créée en 2001) est transformée en AFSSET⁵²⁹ qui fusionne en 2010 avec l'AFSSA⁵³⁰ pour former l'ANSES⁵³¹. Par ailleurs, la HAS⁵³² est créée en 2004.

Le début du 21^{ème} siècle marque un tournant dans l'histoire de la prévention grâce en partie au scandale de l'amiante (1990). En conséquence, depuis 2002, sur le plan de la sécurité, l'employeur est tenu, à une obligation de résultat envers son salarié. Le non-respect de cette obligation par l'employeur entraîne sa «faute inexcusable»⁵³³. Concrètement, même si l'employeur démontre qu'il avait pris toutes les mesures pour faire cesser le risque, il est pénalement responsable. La « responsabilité sans faute » de l'employeur bâtie sur la loi de 1898, et prolongée par la loi de 1919, est enterrée. C'est le temps de l'évaluation. Il appartient à l'employeur d'évaluer et de prévenir les risques professionnels dans son entreprise. Le contenu de ce travail doit se retrouver dans le Document Unique d'Evaluation des Risques (DUER, 2001), généralement appelé Document Unique, mis à jour annuellement⁵³⁴. Mais très rapidement, l'arrêté du 25 novembre 2015 assouplit l'obligation de résultat de l'employeur envers son salarié. L'obligation de sécurité n'est plus un résultat mais une obligation de moyens renforcés. Dit autrement, l'employeur est toujours responsable mais pas coupable. Enfin en 2020, les instances représentatives du personnel

⁵²³ L'EU-OSHA : European Union - Occupational Safety and Health Agency (Agence européenne pour la sécurité et la santé au travail). L'EU-OSHA est l'agence d'information de l'Union européenne en matière de sécurité et de santé au travail.

⁵²⁴ VLE : Valeur Limite d'Exposition (VLEP : professionnelle)

⁵²⁵ Le Centre international de Recherche sur le Cancer (CIRC) est le fruit d'une initiative lancée par un groupe de personnalités publiques françaises, qui ont réussi à persuader le Président de Gaulle à adopter un projet visant à alléger le fardeau croissant du cancer pour l'humanité. Le projet a rapidement gagné en puissance, et le CIRC a été créé le 20 mai 1965, par une résolution de l'Assemblée mondiale de la Santé, comme l'agence spécialisée de l'Organisation mondiale de la Santé pour le cancer. Le bâtiment du siège du Centre lui a été fourni par son pays et sa ville d'accueil à Lyon, en France.

⁵²⁶ L'Agence nationale pour l'amélioration des conditions de travail (ANACT) est un établissement public à caractère administratif français créé en 1973, et placé sous la tutelle du ministère du Travail. L'Agence nationale pour l'amélioration des conditions de travail a pour objectifs d'améliorer conjointement les conditions de travail et la performance des structures constituant le tissu économique français. Elle se met en appui aussi bien du champ privé que du champ public, en privilégiant l'action sur les organisations du travail et les relations professionnelles.

⁵²⁷ Santé publique France est l'agence nationale de santé publique. Créée en mai 2016 par ordonnance et décret, c'est un établissement public administratif sous tutelle du ministère chargé de la Santé. Notre mission : améliorer et protéger la santé des populations. Cette mission s'articule autour de trois axes majeurs : anticiper, comprendre et agir.

⁵²⁸ Agence Française de Sécurité Sanitaire Environnementale

⁵²⁹ Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail

⁵³⁰ Agence française de sécurité sanitaire des aliments

⁵³¹ L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) a été créée le 1er juillet 2010. L'Anses est un établissement public à caractère administratif placé sous la tutelle des ministères chargés de la Santé, de l'Agriculture, de l'Environnement, du Travail et de la Consommation. L'Anses assure des missions de veille, d'expertise, de recherche et de référence sur un large champ couvrant la santé humaine, la santé et le bien-être animal ainsi que la santé végétale. Elle offre une lecture transversale des questions sanitaires en évaluant les risques.

⁵³² HAS : Haute Autorité de santé dont les objectifs au nombre de trois sont (1) Evaluer les médicaments, les dispositifs médicaux et les actes professionnels en vue de leur remboursement, (2) Recommander les bonnes pratiques professionnelles, élaborer des recommandations vaccinales et de santé publique, (3) Mesurer et améliorer la qualité dans les hôpitaux, cliniques, en médecine de ville, dans les structures sociales et médico-sociales et médicosociales.

⁵³³ L'employeur ayant exposé en toute connaissance de cause et sans protection ses salariés aux fibres d'amiante

⁵³⁴ Arnaud Mias, Les risques professionnels. Peut-on soigner le travail ?, Ellipses Marketing, coll. « La France de demain », 2010, 191 p., EAN : 9782729861612.

(délégués du personnel, comité d'entreprise et CHSCT) fusionnent. Le nouvel organisme appelé CSE⁵³⁵ a pour objectif de simplifier le système de représentation des salariés. Le point positif est qu'il doit impérativement être mis en place pour les entreprises dont l'effectif est supérieur à 11 salariés (le CHSCT était uniquement obligatoire pour des entreprises de plus de 50 salariés). Pour autant, la réduction du nombre d'élus est susceptible d'affecter l'efficacité des missions. Pour les syndicats il s'agit d'un recul dans la mise en place du bien-être au travail.

Le 21^{ème} siècle, c'est aussi la maîtrise des accidents du travail qui progresse nettement en France et en Europe. Ce constat a bien été aidé par la migration de nombreuses industries vers des pays comme la Chine⁵³⁶ où les coûts de fabrications sont moins élevés. En 1955, les accidents du travail en France étaient proches de 12 % pour à peine 4 % en 2011 (source CNAMTS). Depuis, le taux est stable et est toujours historiquement bas : 3,4% en 2019⁵³⁷. Toutefois, de nouveaux métiers, produits et procédés apparaissent au sein des entreprises et avec eux des pathologies alors inexistantes le siècle dernier : alors qu'elles étaient 20 000 en 2000, la CNAMTS en dénombre 50 000 en 2010. Cette sinistralité est imputée au secteur tertiaire en plein essor, puisqu'il représente près de 76% des emplois en France (Figure 82).

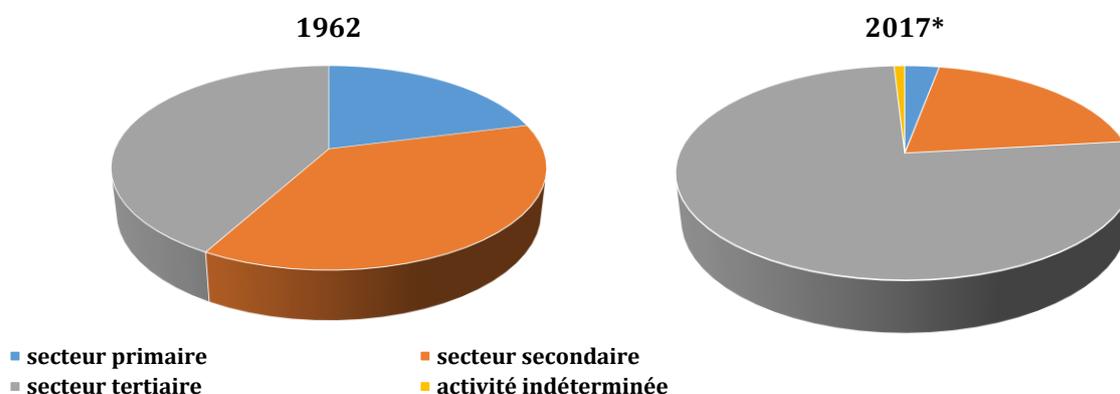


Figure 82 : Évolution des grands secteurs d'activité de l'économie française - * En 2017, le secteur primaire ne représente plus que 2,6 % Graphique: Vie-publique.fr / DILA Source: Insee, enquête Emploi

Le nombre de maladies professionnelles progresse (près de 2% par an) avec en tête les troubles musculo-squelettiques (à l'origine de 88 % d'entre elles) viennent ensuite les maladies liées à l'amiante. Le reste des autres maladies professionnelles ne représente pas plus de 6% de la totalité des déclarations. Le nombre des maladies professionnelles concerne autant les femmes que les hommes, avec une progression sur 16 ans deux fois plus rapide pour les femmes⁵³⁸. Depuis quelques années, ce nombre diminue compte tenu des nouvelles modalités de reconnaissance et de la prévention des pathologies professionnelles comme les TMS. Le travail de prévention se poursuit mais dans une société où plus de 99% des entreprises sont des PME ou des TPE, il devient de plus en plus difficile d'inspecter les conditions de travail et de proposer des améliorations.

En conclusion, cette liste chronologie, non exhaustive, d'événements, relatifs aux conditions de travail dans l'histoire de France montre que la science, le progrès et la raison des hommes ont amélioré la prévention et réduit les risques d'accidents et de maladies professionnelles. De tout temps, les patrons

⁵³⁵ Michel MINÉ. Prévention des risques professionnels - Acteurs de la prévention Techniques de l'Ingénieur, SE3822 v4, 2019

⁵³⁶ Adhésion de la Chine à l'Organisation mondiale du commerce (OMC), décembre 2001.

⁵³⁷ L'Assurance Maladie reprend dans son rapport annuel « L'Essentiel 2019, Santé et sécurité au travail » les faits marquants et les chiffres de la sinistralité de l'année écoulée. amelie.fr. Depuis 2019, on dénombre 621 000 accidents pour 18 millions de travailleurs par an, soit 3%.

⁵³⁸ Statistiques sur les maladies professionnelles, Cnam

comme les rois se sont souciés de la santé des hommes pour protéger leurs intérêts. Pour certains, l'objectif est de préserver la force de travail pour garantir la production. Pour les autres, il s'agit d'une nécessité pour mener à bien des guerres. Avec le recul, la vie d'avant 1789 paraît, à première vue, comme misérable et il serait déplacé d'essayer d'y extraire de la bonté. Pourtant cette société d'époque bâtie sur des communautés de métier est, en partie, révélatrice d'un fonctionnement bienveillant envers les salariés. Tout comme les grandes avancées du 20^{ème} siècle qui ont vu le jour grâce au syndicalisme dont le fonctionnement et les objectifs se rapprochent des communautés de métier, ce mode d'organisation n'est pas caduque. Il a permis de protéger le salarié pendant des siècles. Le 19^{ème} siècle est une supercherie où malgré les lumières, l'Homme a été incapable de protéger son semblable. Depuis le 20^{ème} siècle, c'est le droit du travail qui est en charge d'assurer la santé des travailleurs contre la volonté de son employeur et contre sa propre volonté de renoncer à ses droits fondamentaux. C'est la raison pour laquelle, au fil d'âpres conquêtes sociales, le droit du travail a acquis des assises constitutionnelles interdisant son démantèlement afin d'éviter à tout prix un retour en arrière à la loi Le Chapelier de 1791⁵³⁹.

5.2 Contrats, responsabilités et orientations de la prévention

Le développement et la mise œuvre d'une prévention des risques au sein d'une entreprise est complexe puisque les intérêts des salariés et de l'employeur divergent le plus souvent. C'est bien entendu une question d'argent et de manque à gagner mais aussi de la définition que l'Homme se fait du risque professionnel.

5.2.1 Le risque

Il est subjectif. Selon le dictionnaire Robert, un risque est un « danger éventuel plus ou moins prévisible ». Pour le Larousse, c'est un « danger, inconvénient plus ou moins probable auquel on est exposé ». Chez les préventeurs, le risque c'est le produit du « danger » par « l'exposition ». Sa représentation nécessite donc la présence d'un danger, qui peut raisonnablement être identifié, voire nommé et une exposition à ce même danger. Or, une exposition n'est pas quantifiable puisqu'il s'agit d'une notion abstraite⁵⁴⁰. C'est un évènement à venir, donc incertain dont la probabilité est plus ou moins grande selon la qualité des informations disponibles. Une promenade le long d'une falaise n'est pas assurément risquée. Le danger est identifié : la falaise. En revanche l'exposition va dépendre de la distance qui sépare le promeneur du précipice. D'une part, cette distance peut varier dans le temps en fonction du parcours emprunté qui n'est pas toujours défini à l'avance mais également en fonction de l'expérience, de la formation et des compétences du promeneur. D'autre part, le degré de risque encouru à tout moment dépend des observateurs et de leur implication : une personne de la famille avec la présence d'un fort lien affectif sera beaucoup plus alarmiste qu'un simple inconnu, par exemple. Le risque est donc subjectif. Cela présage des avis différents voire contraires quant à son appréhension et à sa réduction.

⁵³⁹ Josine Bitton. Histoire du droit du travail : du salarié-objet au salarié-citoyen. Fondation Seligmann « Après-demain » 2015, N° 34, NF pages 8 à 11 ISSN 0003-7176

⁵⁴⁰ Lhuilier Dominique, « Les « risques psychosociaux » : entre rémanence et méconnaissance », *Nouvelle revue de psychosociologie*, 2010/2 (n° 10), p. 11-28. DOI : 10.3917/nrp.010.0011.

5.2.2 Le contrat au 19^{ème} siècle

L'accident survient dans un milieu créé par l'Homme. Il a beau être involontaire, il est par essence provoqué par une activité humaine. Dès lors, l'Homme peut modifier son lieu de travail à sa convenance pour mettre en œuvre des outils de prévention afin de réduire les risques (Hordern, 1991). L'employeur s'exécute lorsque l'Etat lui demande et ce dernier intervient le plus souvent sur la réduction des dangers.

Mais l'accident intervient aussi car le salarié s'est exposé. Dans ce cas, il n'est pas rare que l'employeur impute l'accident au salarié qui a mal travaillé, qui a fait une erreur car il était averti des risques encourus au moment de signer son contrat. À lui de ne pas pratiquer un métier dont la compétence n'est pas maîtrisée. Ainsi, le travailleur victime d'un accident dans le cadre de son travail est privé de tout recours juridique contre son employeur car il était conscient des risques.

Cette implacable et terrible logique émerge à la sortie du siècle des Lumières où la rigueur scientifique est de mise. La société suppose que l'Homme est doté d'un comportement rationnel. Ainsi, un ébéniste d'époque, de par sa formation est censé connaître tous les risques liés à la pratique de son métier et les conséquences qui en découlent. Par ailleurs, il possède un tel discernement qu'il analyse en temps réel les risques lors de la conception de son objet. Il peut s'arrêter à tout moment si son évaluation du risque lui demande ; et puisqu'il se trompe que très rarement, l'accident est surprenant⁵⁴¹. Il implique nécessairement une négligence coupable de la part du salarié qui aurait dû et pu agir « correctement » et ne l'a pas fait.

5.2.3 La « responsabilité sans faute » (fin 19^{ème} début 20^{ème} siècle)

Une autre appréhension du risque fait écho à la précédente à la fin du 19^{ème} siècle. Elle reprend l'idée de hasard. L'accident du travail ou la maladie professionnelle survient parce que l'activité « travail » est par nature risquée. Le salarié évolue dans un atelier où les dangers sont présents à travers les machines en mouvement, les fluides toxiques, la construction en hauteur ou en puit dans le cas des mines, etc. Ces dangers sont acceptés par tous (surtout par l'employeur) et le salarié est résigné. Et puisque la conception d'un objet, la synthèse d'un produit ou la construction d'un édifice demande la présence et le savoir-faire de l'Homme, son exposition à ces mêmes dangers est inévitable. L'accident n'est pas systématique mais puisque l'activité est risquée, il est le fruit du hasard⁵⁴². Ainsi, le travail s'accompagne fatalement de maux et de souffrances^{543, 544}. La conséquence dramatique est la normalisation du risque⁵⁴⁵. La responsabilité de l'employeur est alors limitée et le besoin de mettre en œuvre des solutions de prévention des risques n'est pas avéré puisqu'ils font, par nature, partie intégrante de l'activité professionnelle. Le salarié a juste le droit de disposer d'un recours juridique en vertu du droit civil et peut être indemnisé par l'employeur ou une assurance. C'est la « responsabilité sans faute » de l'employeur. La société Française privilégie alors le dédommagement financier au détriment d'une

⁵⁴¹ Eduardo Blanco Munoz, Culture de la prévention - Théorie et pratique des comportements face aux risques. Techniques de l'Ingénieur SE3815

⁵⁴² Arnaud Mias, Les risques professionnels. Peut-on soigner le travail ?, Ellipses Marketing, coll. « La France de demain », 2010, 191 p., EAN : 9782729861612.

⁵⁴³ Chakor Tarik, Les pratiques des consultants dans la gestion des risques psychosociaux au travail, Thèse de doctorat 2013

⁵⁴⁴ Moriceau Caroline, « Les perceptions des risques au travail dans la seconde moitié du XIXe siècle : entre connaissance, déni et prévention », Revue d'histoire moderne & contemporaine, 2009/1 (n° 56-1), p. 11-27. DOI : 10.3917/rhmc.561.0011.

⁵⁴⁵ Diane Vaughan, sociologue américaine explique comment la tolérance aux dysfonctionnements et aux mauvaises pratiques qui n'ont pas de résultats négatifs immédiats deviennent de plus en plus acceptés, menant parfois à la catastrophe (comme celle de la navette Challenger de la Nasa). Le contexte socio-économique, les conditions organisationnelles comme la sous-traitance, les enjeux politiques etc., sont des causes explicatives à l'installation de cette tolérance. Vaughan Diane, "The Challenger Launch Decision: Risky Technology, Culture, and Deviance at NASA", Enlarged Edition (English Edition) 4 janvier 2016, 680p

véritable politique de prévention^{546, 547}. Par ailleurs la mutualisation des coûts avec l'utilisation d'assurances collectives ne va pas inciter l'employeur à développer des solutions préventives propres à son activité. Pourtant, outre Rhin, si le système assurantiel est aussi très utilisé, les conséquences sont différentes. L'assurance obligatoire a beau être entièrement à la charge des employeurs^{548, 549}, cette organisation va inciter les patrons Prussiens à perfectionner leurs outillages et à développer toutes les mesures de prévention pour réduire les indemnités, contrairement à la France. La mise en œuvre d'une prévention est une conséquence des indemnités exorbitantes engendrées par le nombre de recours déposés par des salariés suite à un préjudice.

5.2.4 *Vers une vision élargie de la prévention (fin du 20^{ème} siècle)*

Le bon sens serait de dissocier le dédommagement de la prévention et que le développement de cette dernière ne soit pas une conséquence de cotisations difficiles à supporter par le patronat. Au contraire, la logique voudrait que l'indemnisation fasse suite à une réflexion sur la réduction des risques et à la mise en œuvre d'outils de prévention efficaces. L'accident ou la maladie qui surviendrait serait exceptionnel. Pour y parvenir, la société française de la fin du 20^{ème} siècle a modifié sa vision du travail. Alors que Ramazzini en 1700 écrivait dans son étude « Les arts (métiers) sont une source de maux pour ceux qui les exercent et les malheureux artisans trouvant les maladies les plus graves [...] meurent en détestant leur ingrate profession »⁵⁵⁰, la société française souhaite maintenant que le travail soit une source d'épanouissement pour le salarié et... l'employeur⁵⁵¹. Il n'est plus concevable de s'intéresser uniquement à réduire les accidents et les maladies professionnels. La prise en compte du bonheur et du plaisir dans un second temps⁵⁵² va être la source d'une transformation de l'activité professionnelle. En effet, un travail c'est avant tout un métier que le salarié souhaite exercer pour se réaliser et pour être utile⁵⁵³. Cette volonté affichée est souvent le fruit d'une longue réflexion développée lors de sa formation initiale. Il ne travaille pas uniquement pour gagner « sa croute » mais parce que son activité professionnelle occupe une grande partie de sa vie. Tout comme la protection de l'environnement est apparue comme un besoin sociétal majeur à la fin du 20^{ème} siècle, la qualité de la vie professionnelle est devenue aussi un enjeu économique et sociétal majeur. Les outils utilisés dans les entreprises pour leur gestion de la production vont être adaptés dans un premier temps pour la protection de l'environnement et dans un second temps pour l'amélioration de la sécurité, de la santé et du bien-être des salariés⁵⁵⁴. Les sociétés vont alors développer « la culture d'entreprise ». Le salarié accorde une importance aux objectifs de l'entreprise, développe une certaine fierté d'y appartenir et est un artisan de sa réussite. Elles vont rendre plus conviviale et plus solidaire les relations sociales sur le lieu du

⁵⁴⁶ Arnaud Mias, Les risques professionnels. Peut-on soigner le travail ?, Ellipses Marketing, coll. « La France de demain », 2010, 191 p., EAN : 9782729861612.

⁵⁴⁷ Philippe Askenazy, Les désordres du travail, « La République des idées », Paris, 2004, p. 533-535, doi.org/10.4000/sdt.27247

⁵⁴⁸ Albert Thomas, Le syndicalisme allemand. Résumé historique. Paris, Société nouvelle de librairie et d'édition, vol. 1 (226 p.) 1903.

⁵⁴⁹ Laure Léoni, histoire de la prévention des risques professionnels, École nationale supérieure de Sécurité sociale « Regards » 2017 N° 51, pages 21 à 31 ISSN 0988-6982

⁵⁵⁰ Laure Léoni, histoire de la prévention des risques professionnels, École nationale supérieure de Sécurité sociale « Regards » 2017 N° 51, pages 21 à 31 ISSN 0988-6982

⁵⁵¹ Bouffartigue Paul, Pendariès Jean-René, Bouteiller Jacques, « La perception des liens travail/santé. Le rôle des normes de genre et de profession », Revue française de sociologie, 2010/2 (Vol. 51), p. 247-280. DOI : 10.3917/rfs.512.0247.

⁵⁵² Le plaisir au travail est différent du bonheur (ou de bien-être). Le plaisir est provoqué par la dopamine alors que le bonheur résulte de la production de sérotonine. Or, ces deux substances neurochimiques ont des effets opposés. Alors que la dopamine est un excitant, la sérotonine est inhibitrice et induit un état de plénitude, de relaxation. Non seulement le bonheur et le plaisir sont deux ressentis différents mais ils ont des conséquences totalement opposées. Par ailleurs, contrairement à la motivation (désir, envie) qui se ressent avant le travail et la satisfaction (contentement, assouvissement) qui intervient après le travail, la sensation de plaisir intervient principalement pendant la réalisation des activités. <https://www.innovationmanageriale.com/bien-etre-plaisir/de-la-gestion-du-savoir-faire-au-management-de-laimer-faire/>

⁵⁵³ Claude Lemoine, Le plaisir au travail ? Le Journal des psychologues 2010/10 (n° 283), page 16

⁵⁵⁴ Eduardo Blanco Munoz Culture de la prévention - Théorie et pratique des comportements face aux risques. Techniques de l'Ingénieur SE3815

travail. Mais surtout elles vont motiver le salarié : la confiance accordée par ses dirigeants, l'autonomie qui lui sera laissée, les encouragements à proposer de nouvelles idées et les propositions de formations lui permettront de s'épanouir dans sa profession et d'être plus efficace pour l'entreprise. Dans le même temps, les conditions de travail vont être améliorées, avec par exemple, une rémunération plus avantageuse, des horaires plus flexibles, la vétusté des locaux retravaillée, la prévention repensée, etc. Cette organisation du travail place l'humain « au centre », et plus précisément adapte le travail à l'Homme et pas l'inverse.

5.2.5 Conclusion

Le développement de la prévention des risques professionnels est intimement lié à la perception du travail que s'en font les hommes. L'aspect subjectif du risque empêche tout accord commun entre le salarié et le patronat. Par ailleurs, entre l'Etat, le législateur, le patronat et le salarié, ce dernier a rarement « voix au chapitre ». La vision élargie de la prévention, en prenant en compte la notion de bonheur au travail est, il est vrai, de plus en plus présente dans notre société. Pourtant, la responsabilité sans faute de l'employeur plane toujours au-dessus des discussions sur « à qui la faute ? ». Pire, le système assurantiel pourrait facilement influencer les domaines de recherche et de développement d'outils de prévention. Les investigations d'évaluation des risques et de développement de solutions de prévention pour des pathologies plus onéreuses pour le patronat pourraient être privilégiées au détriment de maladies professionnelles « orphelines ». Le législateur doit rester sur ses gardes car jusqu'à présent seul le droit du travail a permis d'assurer la santé des travailleurs. Pourtant, si les motivations de chacun des camps ont toujours été opposées, et que la partie est déséquilibrée, l'approche élargie de l'activité qui place l'humain « au centre » a permis d'avancer sur le dossier de la prévention. Cela a été rendu possible car le problème a été appréhendé sous un autre angle en prenant en compte les besoins des salariés et de la société. Sur ce point, l'avènement de la sociologie pour la prévention, a été une arme redoutable.

5.3 L'humain au centre

L'histoire de la prévention des risques professionnels et les différentes approches mises en application au cours des siècles apportent un éclairage sur les orientations à suivre. Tout d'abord, les progrès de la science ont permis une amélioration des conditions de travail puisque d'une part, la sécurité des procédés a été renforcée et d'autre part, le législateur a pu se reposer sur les avancées scientifiques dont avait besoin, entre autre, l'évaluation des risques. Ensuite des lois ont été établies pour assurer la santé et la sécurité du salarié et de sa famille. Enfin, l'approche organisationnelle de la sécurité au travail a permis en s'assurant que l'outil utilisé par le salarié lui soit adapté, de l'intégrer dès l'amont. Au même titre que son bien-être (en entreprise) est pris en compte pour l'amélioration de sa santé. Pour autant, l'effort doit se poursuivre car des inégalités subsistent. Au regard de la science et du droit, la sociologie peut aussi s'avérer un outil intéressant pour comprendre et transformer la société.

Note au lecteur : les pistes de réflexion suivantes, bien qu'étayées par des exemples, ont tendance à rendre le problème de la prévention comme simple à résoudre. Il n'en est rien. Les solutions sociologiques à la question de la réduction des risques professionnels sont bien plus complexes qu'ils n'y paraissent. Je suis bien conscient de la difficulté de comprendre le comportement d'un individu et le fonctionnement d'une population. La sociologie ne fait pas partie de mon « Savoir » et « Savoir-Faire ». Dans ce document, il est juste question de proposer des pistes de travail, des idées, où la sociologie pourrait, couplées au génie des procédés, apporter une plus-value à une solution de prévention du risque chimique.

Par exemple, la tolérance aux risques est parfois différente d'une entreprise à une autre⁵⁵⁵. Le travail en cokerie montre, malgré des efforts considérables effectués sur la réduction des risques, qu'il s'accompagne d'une acceptation des risques liée à la dureté de l'effort et à la culture du bassin houiller. Cette perception est ancrée chez le travailleur car elle a habité des générations de salariés de la même catégorie socio-professionnelle. Cette vision du travail qui reprend l'acceptation du risque inhérente à l'activité ne se retrouve pas toujours dans des entreprises bien que voisines territorialement mais dont la culture et la nature du produit fabriqué sont différents. En revanche, ces pratiques pourront être présentes chez des salariés d'une cokerie éloignée géographiquement. Ce constat ici, provient de l'entreprise et de son histoire. Pour autant, il n'est pas rare de rencontrer des comportements différents au sein d'entreprises issues d'une même multinationale malgré des règles d'hygiène et de sécurité établies pour tous. Dans ce cas, cette hétérogénéité de conduite est liée à la culture du pays ou de la région. La notion de culture qu'elle soit de l'entreprise ou de la région s'avère un levier intéressant pour insuffler l'idée qu'une réduction des risques professionnel est possible^{556,557}. Il appartient aux hommes de transformer cette culture et d'y intégrer les risques professionnels pour les inviter à changer leurs comportements. A brûle-pourpoint, l'impression terrible qu'il s'agirait d'adapter l'Homme au travail en le transformant, comme il y a deux siècles est compréhensible. Cependant, si le travail continue à être adapté à l'Homme, en tenant compte des différences entre les individus, dans le but de réduire les effets du travail sur la santé (Article L.4121-2 du Code du travail), on peut réaliser une analogie entre la protection de l'environnement et la prévention des risques. Si la protection de l'environnement est plus ancrée chez les jeunes générations et que leur comportement pour sauver la planète est encouragé par les anciennes incapables d'en faire autant, c'est grâce à une éducation, un enseignement, un façonnage dispensés, introduits et animés par la société. La culture des générations est à l'image de la société dans laquelle elle se construit. Sur le même canevas, les comportements des individus (salariés comme employeur) envers la prévention des risques professionnels peuvent être orientés durablement s'ils sont intégrés à leur culture. Et c'est effectivement une adaptation de l'Homme au travail.

5.3.1 Développer une culture de la prévention

Pour motiver l'Homme à développer une culture de la prévention des risques, il doit commencer à mener une réflexion sur sa responsabilité lors d'un accident au travail ou d'une déclaration d'une maladie professionnelle. Il est maintenant admis qu'un accident est dû à une faiblesse technique, organisationnelle⁵⁵⁸ ou humaine⁵⁵⁹. On entend par « humain », le salarié qui est généralement montré du doigt, « l'erreur est humaine » dit-on. Pourtant, il est relativement rare qu'une cause unique soit responsable d'un accident. En effet, pour éviter l'accident, l'Homme développe des solutions techniques s'appuyant sur des études rigoureuses et robustes scientifiquement. Cependant, ses moyens ont des faiblesses car leur efficacité est rarement de 100%. Le dispositif organisationnel s'emploie à pallier ce manque de performance en multipliant les solutions techniques, en ajoutant de la formation ou encore en travaillant le collectif. Ainsi, dans la grande majorité des cas, la dure venue d'un accident est le fruit d'une succession d'événements malheureux. C'est le modèle de Reason plus connu sous le nom de « modèle de fromage à trous » (Figure 83).

⁵⁵⁵ Eduardo Blanco Munoz. Culture de la prévention - Théorie et pratique des comportements face aux risques. Techniques de l'Ingénieur SE3815, 2019

⁵⁵⁶ Eric Drais, Brigitte Andeol-Aussage. Management de la santé-sécurité et cultures organisationnelles de prévention : quels liens ? Quelles perspectives ? Hygiène et sécurité du travail, décembre 2018, n° 253, do23, pp. 46-51.

⁵⁵⁷ Jaques E. - The Changing Culture of a Factory. London, Tavistock Publishing, 1951

⁵⁵⁸ Gérard Aubertin, Eric Drais, Marc Favaro, Alain Mayer, Gestion des risques professionnels Techniques de l'Ingénieur, SE3910 v1, 2007

⁵⁵⁹ Eduardo Blanco Munoz, Culture de la prévention - Théorie et pratique des comportements face aux risques. Techniques de l'Ingénieur SE3815, 2019

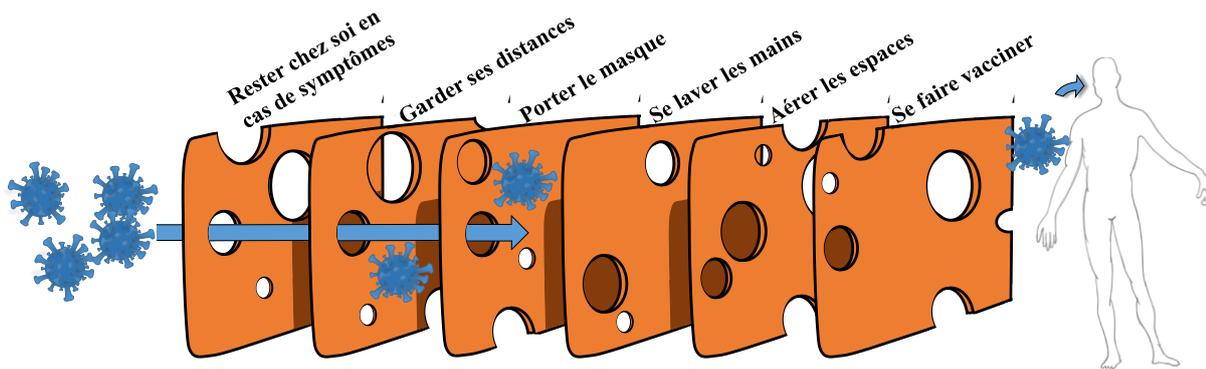


Figure 83 : Modèle du fromage à trous - Exemple d'une prévention à mettre en place contre un virus tel que le SARS-CoV-2 - Chaque tranche correspond à une solution technique et scientifique et leur disposition répond à un dispositif organisationnel

Pour atteindre 100% d'efficacité, il faut que les faiblesses (« trous ») des moyens de protections soient compensées par d'autres défenses. Par exemple, la pandémie due à la COVID-19 a montré qu'un seul type de protection (le port masque) est insuffisant pour freiner la propagation. L'ajout de la distanciation sociale, du lavage des mains, des campagnes de tests, du confinement, etc., a permis de freiner la contamination sans l'enrayer car toutes ces mesures ont chacune leurs propres faiblesses. Pour éviter les accidents au sein d'une entreprise, les moyens techniques (ventilation adaptée, port d'EPI, panneaux de signalisation, etc.) et organisationnels (présence de fiche de poste, autorisation délivrée, formation effectuée, etc.) sont utilisés comme outils de prévention des risques. Pour autant, ils ont, tout comme le salarié, leurs faiblesses car ils sont développés, proposés et mis en place par l'Homme. Ainsi quelle que soit la cause pour laquelle un accident survient, la raison est humaine.

C'est pourquoi, pour aller plus loin dans la protection des salariés, il est important d'être convaincu que la recherche de solutions nécessite de placer le facteur humain au centre de la problématique. La mise en œuvre d'une prévention durable et efficace est d'autant plus facilitée si le développement, l'organisation et le comportement sont chez l'Homme, naturels, réfléchis, compris et acceptés. Il ne s'agit pas de modifier le comportement uniquement de l'ouvrier. Chacun, à chaque niveau de l'entreprise, doit adhérer à une même culture. L'Homme doit donc s'attarder sur ce qui définit une culture d'entreprise pour, par la suite, identifier les verrous et les leviers qu'il a à sa disposition pour insuffler aux personnes ciblées une idée de la prévention.

5.3.2 Le comportement, définition

La littérature propose plusieurs définitions de la culture. Généralement, elle s'intéresse aux nations, aux peuples et elle s'attache à montrer leurs différences. A l'échelle de l'entreprise et dans l'objectif d'une réduction des accidents professionnels, il est admis que la culture a pour objectif de développer une perception partagée du risque par tous les membres de l'entreprise. Pour autant, ce qui la définit est rarement évoqué. Or pour comprendre comment une culture peut réussir là où la technique et les dispositifs organisationnels ont (relativement) échoué, la construction d'une culture doit être évoquée.

Une culture s'appuie sur les notions de « valeurs » et de « pratiques » (c'est-à-dire ce qui est appris, transmis, produit, inventé et utilisé par des personnes) qui sont communes à un groupe d'individus

(environnement familiale, classe à l'école, promotion à l'université, entreprises, nation, etc.), plus ou moins jeune (enfant, adolescent, étudiant, salarié)^{560, 561, 562}.

Les « valeurs » sont des notions abstraites comme l'obéissance, l'équité, la ténacité, l'échange social, etc. Elles sont pour beaucoup inculquées aux enfants dès leur plus jeune âge. Pour autant, elles ne sont pas abandonnées lorsque l'individu est en âge d'avoir une activité professionnelle. Bien au contraire elles sont intrinsèquement utilisées : on peut citer l'obéissance à ses parents/à son professeur/à son supérieur hiérarchique ; la ténacité en sport/au sein d'industries comme les cokeries où l'effort est ancré chez les travailleurs, l'échange social dans la cours de récréation/au sein d'un atelier, etc. L'échange social, c'est aussi la confiance et le respect d'autrui au sein des entreprises. Par exemple, cela se traduit par des réunions où les personnes s'écoutent, échangent et se respectent malgré des opinions divergentes évitant les emportements, les insultes, et ainsi le développement de risques psychosociaux (RPS) et l'installation d'un mal-être certain. Il peut s'agir aussi d'une confiance envers ses collègues sur l'utilisation de produits risqués à proximité d'autres postes de travail et la mise en œuvre des outils de préventions adéquats.

A contrario, les « pratiques » sont des phénomènes observables : la tenue vestimentaire, le bonjour du matin, le déjeuner ensemble, l'échange d'idées sur l'activité professionnelle et extra-professionnelle, le débat, etc.

Dans le modèle de Hofstede⁵⁶³ l'individu voit ses « valeurs » évoluer au cours de sa vie. Elles influencent le comportement de l'enfant au quotidien et pendant toute sa croissance au sein de la société avec laquelle il interagit. Ces échanges l'obligent à mettre en place des « pratiques » pour s'intégrer dans un groupe et à leur tour, elles renforcent ou transforment, mais surtout lui rajoutent des (nouvelles) « valeurs ». Plus précisément, enfant, l'individu va plutôt évoluer au sein de la sphère familiale et celle de son école ou de son collègue; sa vie est définie par le statut social de ses parents, de son quartier et de la place qu'il occupe dans l'esprit de ses camarades au sein de sa classe qui est intimement lié à ses résultats scolaires, à sa tenue vestimentaire, etc. C'est à cette période qu'il acquiert l'essentiel des « valeurs » qui déterminent son socle, sa culture : l'importance de ses parents dans sa vie, la religion, l'apprentissage de la propreté, la politesse, etc. (Figure 84). Les « pratiques » mises en œuvre sont rares. Plus tard, il lui sera difficile d'oublier ses « valeurs » ou de se souvenir de comment il en a été imprégné. Elles sont ancrées en lui. Pour autant, elles vont l'aider à se construire tout au long de sa vie. Plus tard, sa vie va être rythmée par son travail, le temps qu'il y consacre, son entreprise et son statut professionnel. Ce temps est souvent partagé avec le développement d'une vie de famille et de cercles d'amis. Sa vie sociale d'adulte est susceptible de changer ses « valeurs » d'une part parce que ses activités ne sont plus les mêmes qu'auparavant et d'autre part parce que ses études, l'apprentissage d'un métier, le niveau atteint dans l'entreprise l'ont incité à changer ses « pratiques » en société. Ce changement de comportement est donc possible grâce aux « pratiques » que l'individu a mises en place (Figure 84). En résumé, jeune, l'individu va être sensible à l'apprentissage de « valeurs » où il offre peu de résistance. En revanche l'acquisition de « valeurs » à l'âge adulte s'effectue par la mise en œuvre de « pratiques ». L'objectif du préventeur est d'inculquer aux salariés des « valeurs » propres à la prévention des risques professionnels. A leur âge, habituellement plus de 20 ans, c'est le rôle de l'entreprise de mettre en place des « pratiques » que les employés vont adopter et partager. Par ce biais,

⁵⁶⁰ Eduardo Blanco Munoz, Culture de la prévention - Théorie et pratique des comportements face aux risques. Techniques de l'Ingénieur SE3815, 2019

⁵⁶¹ Hofstede, G., Hofstede, G.J., and Minkov, M., Cultures and Organizations: software of the mind (3rd edition). McGraw Hill (2010).

⁵⁶² Schein, E.H., organizational Culture and Leadership (5th edition). Wiley (2017).

⁵⁶³ Hofstede, G., Hofstede, G.J., and Minkov, M., Cultures and Organizations: software of the mind (3rd edition). McGraw Hill (2010).

l'entreprise modifie les comportements de son personnel et l'incite à adhérer à sa culture de la prévention faite de « valeurs » et de « pratiques ».

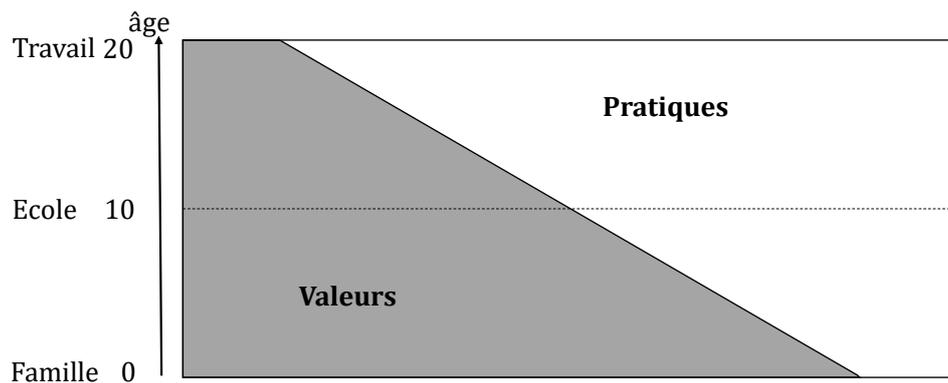


Figure 84 : Apprentissage des valeurs et des pratiques – Construction d'une culture

5.3.3 Modifier le comportement en entreprise

Bien entendu, un des leviers très utilisé par l'entreprise est la formation professionnelle sur les risques et leur prévention. Il s'agit d'un outil majeur. Elle permet de former le salarié tout au long de son parcours professionnel. L'objectif est de modifier son comportement face à des situations dangereuses lors de son métier, en somme, de l'éclairer. Dans la majorité des cas, il est question de solutions techniques et organisationnelles : port d'EPI, utilisation du détendeur adéquat pour une bouteille de gaz, ventilation, transport de charges lourdes, méthodes de travail, apprentissage de nouvelles techniques, SST, etc. Par ailleurs, il est loin le temps des bancs d'école avec l'obligation d'écoute du professeur, la présence d'évaluations régulières parfois inopinées, l'appréhension de la note et du classement, etc. A cette époque, le futur salarié alors jeune avait tout intérêt à apprendre et comprendre. Puis collégien, lycéen ou étudiant, il avait une obligation de résultats. En conséquence, il multipliait les entraînements (exercices, travaux pratiques) et les révisions s'enchaînaient avec application et concentration. L'âge aidant, les connaissances s'accumulaient. La formation chez les salariés, alors moins jeunes et sortis du système de l'enseignement initial, ne peut pas avoir la même efficacité. Le temps et l'intensité consacrés à l'apprentissage et la capacité à apprendre se sont réduits. Cependant, il s'agit d'une formation et à la différence d'un enseignement, le salarié y trouve beaucoup plus d'interactions avec le formateur ce qui est très intéressant pour son travail. Enfin, le point positif se situe dans la motivation à entendre et peut-être à comprendre des notions lui semble utiles instantanément. De là à être apprises et intégrées rien n'est moins sûr. Pour preuve, un recyclage est souvent nécessaire : il lui permet d'assurer la pérennité et la mise à jour des connaissances.

C'est pourquoi, pour orienter durablement les comportements au sein d'une entreprise, une des solutions est de s'attacher aux attitudes des individus dans leur dimension culturelle ; en d'autres termes, leurs « valeurs », et leurs « pratiques ». Une des méthodes pour que des salariés appliquent et cultivent les solutions de prévention en adéquation avec leur lieu de travail est d'adopter au sein de l'entreprise les modalités de leur bien-être au quotidien (§5.2.4 page 182), qu'ils encouragent en dehors de leur activité professionnelle par des attitudes.

Il peut s'agir d'une adhésion à un comportement collectif. Beaucoup de personnes n'apprécient pas de suivre le football à la télévision. Le salaire des joueurs, leur comportement sur le terrain, l'irrespect envers le corps arbitral, les insultes, rebutent et scandalisent grand nombre d'entre nous depuis toujours. Pour autant, les discussions et les échanges sont riches lors des pauses au moment du mondial

de la FIFA⁵⁶⁴ : cercle familial, cantine, salle de café de l'entreprise. Elles s'intensifient, même au cours du temps, avec l'adhésion d'individus ne partageant pas habituellement cette passion. Cette attitude est parfois nécessaire pour ne pas s'isoler et garder un lien social. Sur le plan de la santé au travail, une mesure comme le port du masque, répandue et partagée par une majorité, peut ne pas être appréciée. Toutefois pour appartenir à un groupe, l'individu est prêt à s'y plier. Au quotidien, il accepte plus facilement de le porter et s'assure dans le même temps un certain bien-être social.

L'utilisation de facteurs motivants permet aussi d'accepter plus facilement des obligations. Il peut s'agir du port de la casquette pour les enfants, efficace contre les rayons du soleil mais difficile à accepter dans les années 80. Il faut attendre les années 90 et l'arrivée de la casquette de « Baseball NY⁵⁶⁵ des années 30 » pour qu'il soit alors compliqué de leur enlever de la tête au moment des repas. Au sein d'un atelier, la proposition de lunettes de sécurité profilées, agréables à porter, légères et de marque est une solution pour atteindre ces objectifs de protection individuelle. Il en est de même pour les vêtements de travail et les chaussures de sécurité où la mode et le regard des autres est important pour beaucoup de personnes dans notre société.

Il y a par ailleurs les habitudes (les bonnes) qui deviennent naturelles avec le temps et dont on ne se soucie guère comme le port de la ceinture de sécurité ou le tri des déchets (verre/plastique/matière organique au sein de la sphère familiale et solvants organiques/minéraux, poubelles verre/matériaux souillés chimiquement, etc. en entreprise), la ventilation en fonctionnement continu, le passage fugace à travers un laboratoire ou un atelier muni des EPI recommandés et à chaque fois sans que soit menée une réflexion, une « croisade » sur la validité et le bien-fondé de la procédure.

Les méthodes utilisées pour faire adhérer les salariés à un comportement dépendent de ce qui est souhaité (protection collective ou protection individuelle) et leur efficacité est assujettie à l'âge de l'individu souvent lié à son statut dans la société. Plus précisément, la réussite de la mise en œuvre d'une prévention va être liée aux « valeurs » des personnes ciblées et aux « pratiques » mises en place par l'entreprise. La culture de la prévention dépend aussi des métiers exercés. Ainsi, il n'est pas rare que des employés acquièrent au cours de leurs différents emplois, des formations en santé et sécurité au travail en rapport avec le poste qu'ils vont occuper. Leurs « valeurs » ne vont pas être bouleversées, elles vont juste être confortées. De même, il est plus facile à un nouvel embauché d'intégrer une culture de la prévention lorsque celle-ci est déjà bien ancrée au sein du personnel de l'entreprise.

5.4 Enseigner la prévention des risques

C'est une urgence. En 2019, les 18-24 ans avaient près de deux fois plus d'accidents du travail que la moyenne des salariés ⁵⁶⁶. Pourtant cela fait plusieurs décennies que la prévention des risques professionnels est enseignée au sein des lycées et des universités (écoles d'ingénieurs, IUT) lorsqu'ils préparent à un diplôme professionnel. Ce travail est intéressant puisqu'il s'agit d'un enseignement et non d'une formation ce qui oblige l'étudiant à un résultat. Cet enseignement est aussi curieux, tout du moins son résultat est inattendu car il s'adresse à des individus qui n'ont pas connu le milieu professionnel (hors formation en alternance). Ce constat montre que la mission d'un tel enseignement n'est pas aisée car il s'agit d'asseoir, à des étudiants, des « valeurs » qu'ils mettront bien plus tard en

⁵⁶⁴ FIFA : Fédération internationale de football association

⁵⁶⁵ NY : logo de l'équipe de baseball des New York Yankees

⁵⁶⁶ Rapport annuel de l'Assurance Maladie – Risques professionnels : « L'Essentiel 2019, Santé et sécurité au travail » (Statistiques annuelles d'Accidents du Travail de la CNAMTS)

« pratique » (§5.3.3 page 187). Ce décalage dans le temps entre les « valeurs » et les « pratiques » rend la réussite de cet enseignement incertaine.

Concrètement le cadre éducatif s'appuie sur les accords passés en 2014 entre la branche AT-MP⁵⁶⁷ de la sécurité sociale et le Ministère de l'Éducation Nationale. Ces accords s'inscrivent dans la directive-cadre européenne relative à la sécurité et à la santé au travail (directive 89/391 CEE) adoptée en 1989 par les états membres. Ils ont pour objectif, entre autres, de développer une culture de la prévention chez les futurs salariés à travers l'enseignement professionnel⁵⁶⁸. Le public concerné par le présent accord est constitué de l'ensemble des élèves, apprentis et étudiants préparant un diplôme technologique ou professionnel de l'éducation nationale, quel que soit le mode d'obtention du diplôme (voie scolaire, voie de l'apprentissage) et quelle que soit la nature de l'établissement (lycée d'enseignement général et technologique, lycée professionnel, Universités, etc.).

5.4.1 *L'enseignement secondaire*

Il s'agit de sensibiliser les opérateurs et les techniciens aux risques afin qu'ils soient à même de porter un regard critique et argumenté sur les propositions faites par l'employeur le jour venu et de faire éventuellement des propositions complémentaires. Des programmes des enseignements de prévention santé environnement (PSE) concernent les classes préparant au certificat d'aptitude professionnelle (CAP) et au baccalauréat professionnel dès la seconde⁵⁶⁹.

5.4.2 *L'enseignement supérieur*

Au niveau des managers (Ingénieurs), l'objectif est de pouvoir proposer un programme de prévention fiable et viable auprès des techniciens et des opérateurs. Pour cela, ils doivent avoir à disposition les connaissances nécessaires pour identifier les risques auxquels les salariés sont exposés. Ainsi, l'objectif de l'enseignement est l'apprentissage des méthodes de prévention. Il s'agit de :

- repérer dans l'entreprise les enjeux humains, sociaux, économiques et juridiques de la santé et sécurité au travail,
- intégrer la prévention des risques professionnels dans la gestion de ses activités et la conduite de ses projets,
- contribuer au management de la santé et sécurité au travail dans l'entreprise.

La difficulté ne s'arrête pas là. En effet, il n'est pas rare que la nature du risque professionnel ne soit pas dans la culture de l'entreprise. Par exemple, le risque « dit HAP » en cémentation gazeuse basse pression est un risque chimique qui est pris au sein d'entreprises appartenant le plus souvent au secteur de la mécanique ou de la métallurgie. Rares sont les salariés qui ont assisté lors de leur formation initiale à un enseignement en chimie et cela quel que soit leur niveau dans l'entreprise. Il est alors difficile pour eux de visualiser le danger et d'imaginer le risque. C'est pour cela que l'INRS sollicite les enseignants-chercheurs des universités et des grandes écoles qui préparent des étudiants à des diplômes non spécialisés en santé et sécurité au travail.

⁵⁶⁷ Accident du Travail et Maladie Professionnelle

⁵⁶⁸ https://www.ac-paris.fr/portail/jcms/p2_1333114/enseigner-la-sante-et-la-securite-au-travail

⁵⁶⁹ <https://eduscol.education.fr/1769/programmes-et-ressources-en-prevention-sante-environnement-voie-professionnelle>

5.4.3 La formation en alternance

En France la formation professionnelle en alternance est en pleine croissance. Ainsi, le nombre de contrats d'apprentissage progresse de près de 5% par an, toute formation confondue du Bac au Bac +5⁵⁷⁰. Mais ce sont les ingénieurs qui sortent leur épingle du jeu. Actuellement près de 15 % des ingénieurs diplômés obtiennent leur titre par la voie de l'apprentissage. C'est une aubaine pour ceux qui mènent le combat de la réduction des risques professionnels. Les étudiants en alternance suivent à la fois un enseignement dit théorique qui peut leur apporter des « valeurs » et en même temps s'approprient des « pratiques » lors de leur période de travail en entreprise. Sur le plan pédagogique l'enjeu est donc le suivant :

- développer un parcours qui permette l'acquisition de connaissances sur les dangers, de la démarche d'analyse des risques et de la prévention adaptée.
- acquérir des compétences qui permettent à chacun, du manager à l'opérateur, d'être acteur dans la construction du programme de prévention, à son niveau de responsabilité.

5.5 Imaginer la prévention comme une « valeur »

Est-il possible que la prévention des risques devienne une « valeur » dite de base, acquise au cours de la jeunesse du futur travailleur et ancrée en lui à vie ? De cette manière, l'ensemble des individus d'une même société aurait cette notion en son sein avant même son besoin lors de son activité professionnelle. C'est d'autant plus important que 13% de la classe d'âge des 25-34 ans en 2018 n'est pas diplômée d'un enseignement professionnalisant (Tableau 4). A supposer que les 88% restant assistent à un enseignement sur la prévention des risques lors de leur cursus, ce qui est loin d'être le cas (17 % d'entre eux poursuivent sur une formation théorique⁵⁷¹), un grand nombre d'individus va pratiquer un métier sans une formation aboutie en particulier sur les risques encourus. L'enjeu est important et le travail à fournir pour y parvenir est colossal. Insuffler cette « valeur » au plus jeune âge reviendrait à transformer la culture d'une nation. Au même titre que la protection de l'environnement, ancrée à présent dans la jeunesse du 21^{ème} siècle, les comportements envers la prévention des risques professionnels et les conditions de travail seront durablement inscrits dans la société.

Aucun diplôme	Brevet de collèges	CAP, BAP, équivalent	Bac, Bac pro., équivalent	DUT, BTS (Bac +2)	Licence Master et Doctorat	Total	Part de Bachelier et plus
9	4	18	22	14	33	100	69

Tableau 4 : Répartition des sortants de formation initiale en fonction de leur diplôme le plus élevé (en %) – Valeurs moyennées sur les classes des 25-34 ans - source INSEE, Enquête emploi 2018

Le risque est une notion comprise et intégrée dès l'enfance. Qui n'a pas chuté en bicyclette, suffisamment de fois pour se faire une idée du danger, de la douleur et de la peur ? Flirter avec le risque est d'ailleurs une des activités préférées des enfants. La prévention est l'apanage des parents qui s'emploient à leur demander d'être prudent et s'efforcent de leur mettre un casque. En revanche, la prévention est une

⁵⁷⁰ L'état de l'enseignement supérieur et de la recherche en France, avril 2017 n°10 - https://publication.enseignementsup-recherche.gouv.fr/eesr/10/EESR10_ES_20-le_niveau_d_etudes_de_la_population_et_des_jeunes.php

⁵⁷¹ L'état de l'enseignement supérieur et de la recherche en France, avril 2017 n°10 - https://publication.enseignementsup-recherche.gouv.fr/eesr/10/EESR10_ES_20-le_niveau_d_etudes_de_la_population_et_des_jeunes.php

« valeur » difficilement acceptée au plus jeune âge malgré le fait qu'elle soit comprise⁵⁷² : au diable le casque ! Il est rare qu'elle fasse partie des « valeurs » qui définissent le socle de l'enfant (Figure 84).

Pourtant la valeur de la vie humaine, l'attachement aux êtres chers, la solidarité avec ses voisins, l'empathie de façon générale vont dans le sens de la préservation de la santé et de la sécurité et sont acquis dès le plus jeune âge. Pour autant, pour modifier la vision de tous les citoyens sur les risques (mais) professionnels, il est nécessaire que la culture de la nation y adhère. Or la France a bâti sa prévention des risques professionnels sur la base de la responsabilité première de l'employeur⁵⁷³. Elle a privilégié la mise en œuvre des moyens techniques et l'organisation du travail au détriment de l'approche culturelle. L'adaptation des comportements est à proscrire car elle est perçue comme un moyen pour l'employeur de se défaire de ses responsabilités⁵⁷⁴. Par ailleurs, le système français, à l'image de ces voisins latins, est très pyramidal, hiérarchisé. Le fonctionnement est basé sur le respect de l'autorité et l'application des règles. Les français sont très attachés à garder une « distance vis à vis du pouvoir » et à être « intolérants à l'incertitude »⁵⁷⁵. La prévention est donc envisagée sous l'angle de l'autorité et des règles : les individus acceptent une distribution inégale du pouvoir et de l'autorité, en contrepartie la faute de leurs supérieurs n'est pas permise. A l'opposé, chez les pays anglo-saxons, la prévention est davantage comprise comme une responsabilité collective. Les individus participent à l'élaboration des méthodes de prévention à mettre en place en collaboration avec leur hiérarchie. Intégrer la prévention des risques professionnels dès le plus jeune âge serait compris par beaucoup comme un moyen de déplacer la responsabilité de l'employeur un peu plus vers l'individu qui plus tard à l'âge adulte pourra proposer des solutions à mettre en œuvre. Ce n'est pas parce des personnes sont plus sensibles que d'autres à la protection de l'environnement qu'elles doivent attendre que l'autorité leur édite des règles à tenir. Le choix du moyen de transport est personnel. Entre un trajet en voiture, un transport en commun ou à bicyclette, chacun au fond de lui connaît son impact sur l'environnement. La décision dérive le plus souvent d'une raison sociale mais elle reste personnelle. Inversement, l'autorité a la responsabilité de proposer des mesures qui permettent au citoyen de s'accomplir dans cette « quête ». Au regard de la convention citoyenne pour le climat où 150 citoyens ont été tirés au sort pour proposer au gouvernement 150 propositions en faveur de l'environnement et de la transition écologique, le travail autour de la protection de l'environnement implique tous les niveaux de la société. Ce n'est pas encore le cas pour la protection des salariés.

5.6 Conclusion

Le choix de ce chapitre Faire-Savoir est motivé par la volonté de montrer l'importance de l'enseignement dispensé aux futurs salariés. Les connaissances en prévention des risques acquises et mises en pratiques au sein des entreprises doivent être transmises aux jeunes générations. Toutefois afin de ne pas prendre pour acquis les solutions techniques, les méthodes de management, les lois et les décrets dispensés lors de ces cours, il a semblé essentiel de mener une étude rétrospective sur l'évolution des conditions de travail des salariés et d'analyser le développement d'une prévention des risques professionnels lors de ces trois derniers siècles. Faire-Savoir c'est aussi apprendre du passé et renseigner d'où l'on vient pour savoir où l'on va. Pourquoi des acquis sociaux ont-ils été perdus aux cours des siècles ? Comment la prévention s'est-elle construite ? Quels régimes se sont opposés aux droits des travailleurs ? etc. Il a aussi

⁵⁷² Eduardo Blanco Munoz, Culture de la prévention - Théorie et pratique des comportements face aux risques. Techniques de l'Ingénieur SE3815, 2019

⁵⁷³ Directive Européenne 89/391/CEE

⁵⁷⁴ Eduardo Blanco Munoz, Culture de la prévention - Théorie et pratique des comportements face aux risques. Techniques de l'Ingénieur SE3815, 2019

⁵⁷⁵ Hofstede, G., Hofstede, G.J., and Minkov, M., Cultures and Organizations: software of the mind (3rd edition). McGraw Hill (2010)

été nécessaire de montrer l'évolution des outils développés par l'homme. A la sortie du siècle des Lumières, seules la science et la technique semblaient améliorer le quotidien des hommes par le progrès. L'histoire a prouvé que c'était une erreur. Le droit a été primordial pour protéger le travailleur. Ensuite, les méthodes organisationnelles utilisées de concert avec les techniques de prévention ont montré le gain en santé et le bien-être chez le salarié. Enfin, l'enseignement dispensé à tous les niveaux professionnalisant de l'éducation nationale sur la santé et la sécurité au travail a mis en évidence l'intérêt d'opérer au plus tôt chez l'individu. Mais il faut attendre le sérieux des cours d'enseignement professionnel sur la sécurité et la prévention et surtout la maturité des individus pour que ces derniers soient sensibilisés. Ainsi, Faire-Savoir c'est aussi présenter de nouvelles voies possibles. La dimension sociale, par exemple, permet d'avoir un regard critique sur la société. Cette vision autorise le citoyen à soumettre des idées sur l'évolution des comportements des individus au sein de l'entreprise et en amont pour construire un milieu professionnel plus sûr.

Les différentes approches technique, organisationnelle, législative et culturelle sont tenues de cohabiter. Il serait utopique de s'intéresser uniquement au développement d'une technologie si efficace soit elle et de faire fi de son utilisation au quotidien par des salariés qui n'auraient pas été intégrés au projet. Aujourd'hui, les états et les entreprises ont à leur disposition les outils pour promouvoir une culture de la prévention et poursuivre l'objectif initial d'accroître le bien-être au travail.

6 Conclusion

« Travailler, être en activité c'est toujours être dans un processus où l'on fait usage de soi, c'est-à-dire où l'on se sert de soi pour faire, où l'on mobilise ses propres ressources et celles de l'environnement pour réaliser ce qui est à faire. Avec le recul des limites que la personne pense pouvoir poser dans son activité de travail, l'engagement est accru. » Par ces mots Muriel Prévot-Carpentier, Docteur en Philosophie, à l'INRS, au département « Homme au Travail » rappelle à quel point, il appartient à la société de préserver la vie et l'activité du salarié coûte que coûte, même à l'encontre de sa volonté, parfois prêt à renoncer à ses droits.

Le projet proposé dans ce manuscrit est une réflexion sur la conduite à mener pour accroître la prévention des risques chimiques. Elle s'appuie sur l'application des recherches menées en science, technique, organisation du travail, sociologie mais aussi à travers le droit et l'enseignement. L'organisation du travail et plus encore, la sociologie et le droit, sont éloignés de notre Savoir et Savoir-Faire. Il serait hasardeux de s'y plonger maintenant, à notre âge et espérer être efficace. Pour autant, face à un problème de protection des salariés, il serait dommage de ne pas tenir compte de ces leviers pour atteindre notre objectif de prévention des risques professionnels. La pluridisciplinarité est primordiale.

En science, nous sommes tenus d'utiliser notre Savoir et lorsqu'il n'est pas suffisant d'acquérir un Savoir-Faire, comme des « pratiques », grâce à un partenariat compétent. Ne cédon pas à la tentation d'accepter une étude, seul, qui demanderait beaucoup de temps et d'énergie. Savoir, c'est aussi s'entourer des bonnes personnes qui ont déjà développé les connaissances dans les domaines concernés à l'instar de la modélisation moléculaire ou de la conception de capteurs autonomes. De même, si de nombreuses entreprises utilisent la transformation de la matière pour leur production, leur secteur d'activité n'a pas toujours les connaissances en chimie et génie chimique qu'exige la prévention des risques chimiques. La cémentation gazeuse basse pression et dans une moindre mesure l'industrie de l'automobile avec le traitement des échappements diesel sont la confirmation que le développement des sciences du génie chimique et de la chimie peut être appliqué pour réduire des risques professionnels. Les connaissances en « réacteurs et réactions hétérogènes » voire « catalytiques », chers à Henry Delmas et Anne-Marie Wilhelm, sont d'un grand secours pour répondre à ces questions de santé au travail initialement issues de procédés et de secteurs industriels éloignés de la chimie. Elles doivent s'exporter. S'entourer est primordial.

Sur le volet technique, la proposition d'une solution doit être crédible auprès des futurs utilisateurs qu'ils soient salariés, patrons ou préventeurs. Elle ne peut s'envisager qu'à partir d'une base scientifique solide, de résultats robustes, fiables et viables, validés par la communauté scientifique, acceptée et légitime. Il n'est pas rare d'entendre que les bénéfices d'une recherche arriveront bien trop tard ou « qu'en est-il de la solution de prévention ? », voire qu'une publication internationale issue de recherches appuyées a moins d'impact qu'un conseil donné lors d'une visite d'un atelier industriel. C'est une erreur. La publication dans des revues scientifiques de haut rang apporte de la cohérence à un projet et du crédit à une solution de prévention. A l'instar du développement de la cémentation gazeuse basse pression « zéro CO₂ » générant en contre partie des concentrations d'importantes de HAP dans l'atmosphère de travail lors des opérations de maintenance, un partenariat Entreprises-Universités-Préventeur et l'échange des connaissances scientifiques lors du développement d'un tel outil aurait été une bonne chose, à l'époque.

Sur un autre registre, le recours à la sociologie n'est pas à sous-estimer ; elle doit rassurer : le développement de l'usine « 4.0 » et ses conséquences sont soumis à malentendus. Certains parlent d'intensification des procédés pour une industrie plus propre et plus sûre pendant que d'autres rejettent ce terme de peur qu'il s'agisse d'intensifier le travail de l'Homme. De la même façon, tantôt les méthodes de travail sont adaptées à l'Homme et tantôt le comportement de celui-ci doit évoluer. Dans le premier cas, l'intensité en procédés concerne les flux de matière et de chaleur et non l'activité humaine. Pour autant, cette dernière nécessite d'évoluer avec la transformation des outils de travail. C'est là que rentre en jeu le changement de comportement. Face aux nouveaux risques, les méthodes de travail n'ont pas d'autre choix que de se transformer. Il ne s'agit pas de refaire les erreurs du passé avec l'industrialisation du 19^{ème} siècle où la transformation des méthodes de travail était due uniquement aux nouveaux procédés. A présent, la composante risque professionnel est prise en compte. Il faut pour cela, que le comportement des salariés et que la perception qu'a la société du risque professionnel soient modifiés avec le temps. La vision des populations à l'égard de l'environnement ne s'est pas construite en un jour. Cette composante des sciences humaines ne se situe pas dans notre « Savoir » ou « Savoir-Faire ». Cependant il serait heureux de se tourner vers les personnes compétentes au moment de toute instruction d'étude car la prévention ne passe pas toujours par une solution scientifique et technique.

Enfin, le moyen qui de prime abord semble hors sujet, est l'éducation. Pourtant elle est le cœur de notre société et elle touche toutes les tranches d'âge. C'est pourquoi nous devons nous concentrer sur un enseignement de la prévention en parallèle des recherches menées, d'une part, dans les formations de l'éducation nationale et, d'autre part, au sein des entreprises. L'enseignement du risque chimique au sein des lycées et des universités a fait ses preuves. La connaissance de la nocivité et de la toxicité des composés manipulés, le port des équipements de protection individuelle, l'apprentissage des consignes de sécurité a permis de former de nombreux techniciens et ingénieurs chimistes aux risques encourus. Toutefois, si ce travail doit se poursuivre au sein de l'industrie de transformation de la matière, lieu où la plupart de ces diplômés sont embauchés, des efforts importants sont à faire au sein d'autres secteurs d'activités comme l'agriculture, la construction, la fabrication où la chimie est présente. A l'instar de la protection de l'environnement, il est important que les notions de prévention des risques au sens large soient enseignées au sein des différentes formations initiales et ce dès le plus jeune âge. A y réfléchir, il s'agit sûrement du « levier » le plus efficace si nous souhaitons véritablement placer l'humain au centre de nos priorités pour les années à venir.

7 Annexes

7.1 ANNEXE 1 : La cémentation gazeuse basse pression

Dans les années 90, le réchauffement climatique et les gaz à effets de serre font leur apparition dans les discussions et les colonnes de nos quotidiens. Les estimations de l'agence internationale de l'énergie sont alarmantes : les concentrations en gaz à effet de serre dans l'atmosphère terrestre augmentent depuis le 19^{ème} siècle pour des raisons essentiellement anthropiques. En 1997 lors de la troisième conférence des parties (COP 3) qui s'est déroulée à Kyoto, au Japon, 55 États dont la France ont accepté de réduire, entre 2008 et 2012, d'au moins 5 % par rapport au niveau de 1990 les émissions de six gaz à effet de serre⁵⁷⁶, le CO₂ en tête. C'est dans ces années que le procédé de cémentation gazeuse basse pression fait son apparition⁵⁷⁷.

La cémentation est un traitement thermo-chimique de surface qui consiste à enrichir en carbone des pièces en acier. Un durcissement superficiel du matériau est obtenu après refroidissement par trempe, à l'huile mais plus récemment à l'azote gazeux. Ce procédé trouve des applications au sein de machines lorsque des pièces en mouvement telles que des engrenages se dégradent au cours du temps lors des frottements : moteurs, boîte de vitesse, etc. Les secteurs industriels sont nombreux. Citons l'automobile, l'aéronautique, le machinisme agricole ou les équipements industriels. La cémentation s'effectue à des températures généralement comprises entre 900 et 1050°C (1173 et 1323 K)⁵⁷⁸. A ces températures, l'austénite est la structure cristalline stable de l'acier dès lors que la concentration en carbone dans l'acier ne dépasse pas 1,2% (Figure 85).

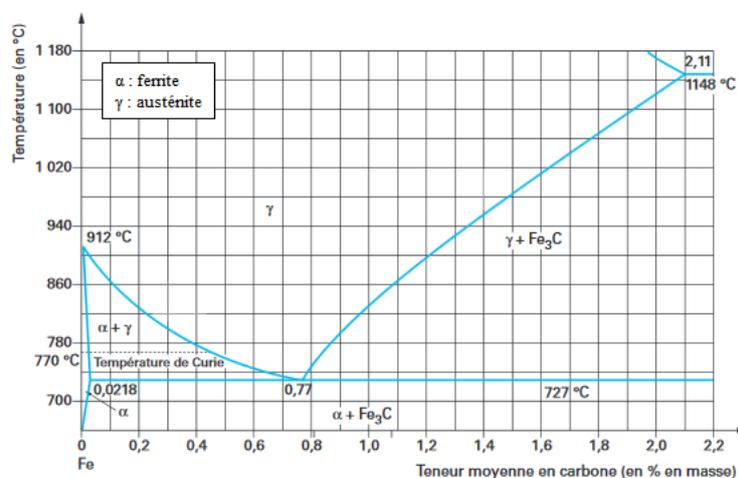


Figure 85 : Diagramme d'équilibre fer-carbone⁵⁷⁹

Cette structure présente une solubilité importante pour le carbone. Ainsi, la concentration surfacique en carbone peut être augmentée de 0,2% à plus de 1% en fonction de la température. Après la trempe,

⁵⁷⁶ Protocole de Kyoto (1997). Convention-cadre des Nations unies (COP 3). FCCC/INFORMAL/83 GE.05-61647 (F) 070605 090605

⁵⁷⁷ Naudot, J., (Etudes et Constructions Mécaniques), 1991, Procédé et four de cémentation à basse pression. Brevet FR2678287A1

⁵⁷⁸ Buchholz, D., Khan, R. U., Bajohr, S., & Reimert, R. (2010). Computational Fluid Dynamics Modeling of Acetylene Pyrolysis for Vacuum Carburizing of Steel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(3), 1130–1137. doi:10.1021/ie900996h

⁵⁷⁹ Leroux, C. (2011). Cémentation par le carbone et carbonituration - Mise en œuvre des traitements. *Techniques de l'Ingénieur*, M1226

la formation en surface de la martensite donne à la pièce une bonne tenue et une bonne résistance à la fatigue, tandis que le cœur de l'acier reste ductile, évitant ainsi de rendre la pièce cassante⁵⁸⁰. La cémentation permet d'obtenir un durcissement sur une profondeur de 0,1 à 6 mm⁵⁸¹. La dureté dépend des conditions de refroidissement et des éléments d'alliages présents dans l'acier⁵⁸². Depuis plusieurs dizaines d'années, le carbone est obtenu par pyrolyse d'un hydrocarbure gazeux (acétylène ou propane^{583, 584}) c'est-à-dire par dissociation de cet hydrocarbure sous l'effet de la température en l'absence d'oxygène. Deux techniques peuvent être mises en œuvre⁵⁸⁵ : soit l'hydrocarbure est dilué dans un gaz inerte comme le diazote et la pression totale dans le réacteur correspond à la pression atmosphérique, soit l'hydrocarbure est utilisé pur mais la pression dans le réacteur est faible (jusqu'à quelques dizaines de millibars) d'où le nom de cémentation gazeuse basse pression.

Les quatre étapes de la cémentation sont (Figure 86):

- La production des espèces « génératrices de carbone »⁵⁸⁶. Il s'agit de réactions homogènes en phase gazeuse avec transport des espèces auprès de la surface des pièces.
- L'adsorption du carbone à la surface de la pièce.
- Les réactions hétérogènes gaz-solide où les atomes de carbone restent au contact de la pièce et les espèces hydrogénés désorbent le plus souvent. Elles sont ensuite transportées au sein du four.
- La diffusion du carbone dans l'acier.

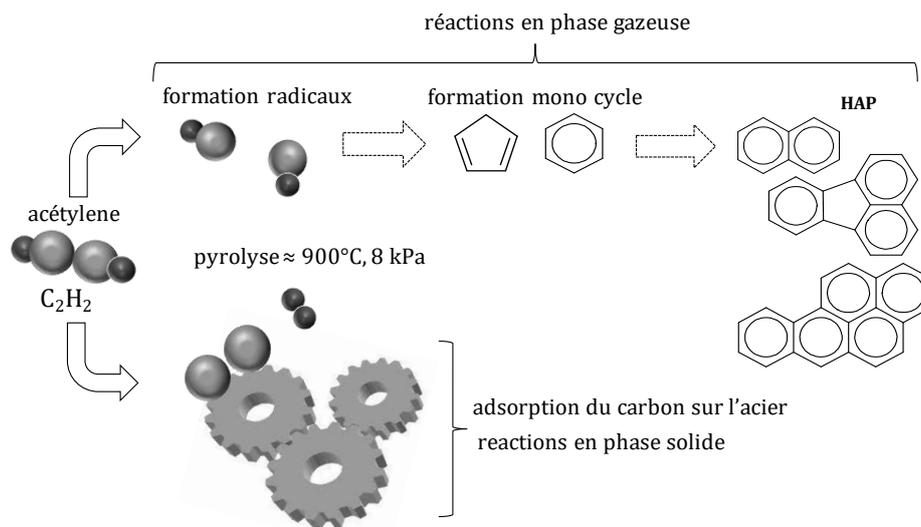


Figure 86 : les quatre étapes de transport, diffusion et réaction de la phase gazeuse au sein d'un four de cémentation basse pression

⁵⁸⁰ Les traitements thermiques des aciers. (2004). Techniques de l'Ingénieur, TBA1050

⁵⁸¹ Leroux, C. (2011). Traitements thermo-chimiques superficiels - Présentation et classification, Techniques de l'Ingénieur, M1221

⁵⁸² Ghiglione, D., Leroux, C., & Tournier, C. (1994). Cémentation. Carbonitruration, Techniques de l'Ingénieur. M1226

⁵⁸³ Le propane est très utilisé. Il peut produire jusqu'à 60% d'espèces qui contribuent à l'enrichissement en carbone de la pièce. Cependant, la production de carbone à partir du propane se fait via la décomposition de ce gaz et le passage par des hydrocarbures à deux atomes de carbone. C'est pourquoi certains industriels utilisent directement de l'acétylène.

⁵⁸⁴ Coppin, P., Lhote, B., Buffin, M., & Cantacuzène, S. (2000). Atmosphères de traitement thermique. Techniques de l'Ingénieur, M1220

⁵⁸⁵ Dulcy, J., & Gantois, M. (2007). Théorie des traitements thermo-chimiques – Cémentation, carburation, Techniques de l'Ingénieur, M1222

⁵⁸⁶ On entend par « génératrices de carbone » les espèces qui contiennent des atomes de carbone susceptible de s'adsorber à la surface de la pièce métallique pour y réagir.

Un autre procédé de cémentation gazeuse, plus ancien, existe. Il s'agit de la cémentation à pression atmosphérique, ou cémentation atmosphérique. Dans ce procédé, toujours utilisé dans l'industrie, le carbone provient de réactions impliquant le monoxyde de carbone (CO) et l'hydrogène (H₂). Ce type de cémentation présente l'inconvénient d'avoir au sein du four des espèces oxygénées. Leur adsorption à la surface de l'acier forme une couche d'oxyde, augmente la résistance de transfert interne du carbone et génère du dioxyde de carbone (CO₂) qui est rejeté dans l'environnement, ce qui depuis les années 2000 n'a pas bonne presse⁵⁸⁷.

A contrario, la cémentation gazeuse basse pression émet zéro CO₂ puisque qu'il s'agit d'une pyrolyse d'un hydrocarbure. Mais ce procédé produit d'autres sous-produits, notamment des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Les HAP sont composés uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène constitués d'au moins deux cycles aromatiques condensés (Figure 87).

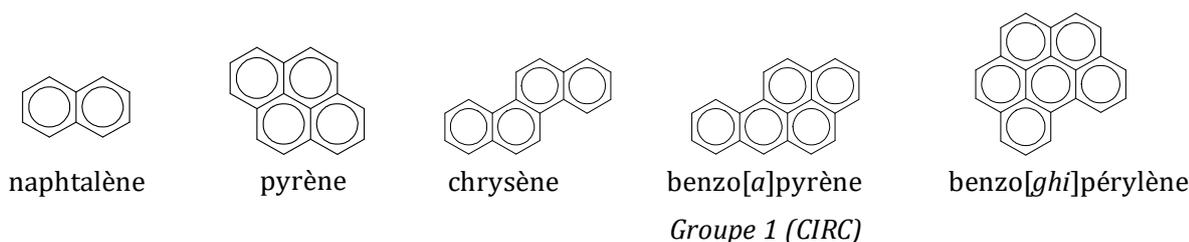


Figure 87 : Exemples de formules semi-développées de HAP – Naphtalène, Pyrene, Benzo[a]pyrene, etc.

Ce sont des composés toxiques pouvant présenter divers effets néfastes pour la santé : effets systémiques, reprotoxiques, génotoxiques et cancérigènes lorsqu'ils entrent dans l'organisme par voie pulmonaire, orale ou cutanée. Plus de 130 HAP sont aujourd'hui identifiés⁵⁸⁸. Néanmoins, une liste restreinte contenant les HAP les plus étudiés et dont la toxicité est la plus importante est généralement considérée. Il s'agit de 16 HAP contenant de deux à six cycles aromatiques et considérés comme des polluants prioritaires par l'Agence de Protection de l'Environnement aux Etats-Unis (US EPA) (ANNEXE 2). Parmi eux, d'après le Centre International de Recherche sur le cancer (CIRC), le benzo[a]pyrène (B[a]P) est cancérigène pour l'Homme (groupe 1)⁵⁸⁹. Lors d'une cémentation, ces sous-produits se condensent sous forme de suie ou de goudron dans les zones froides du procédé (zones mortes, points froids et extraction), et certaines particules fines peuvent se dissoudre dans l'huile des pompes à vide. Les salariés en charges de la maintenance et du nettoyage du four sont alors exposés à ces substances par inhalation et par contact cutané. Pour prévenir les effets cancérogènes chez les travailleurs exposés aux HAP, la Caisse Nationale d'Assurance Maladie des Travailleurs Salariés (CNAMTS) recommande depuis 1984 une valeur limite de 150 ng de BaP/m³ d'air inhalé pendant la durée du poste, soit huit heures⁵⁹⁰.

⁵⁸⁷ Protocole de Kyoto (1997). Convention-cadre des Nations unies (COP 3). FCCC/INFORMAL/83 GE.05-61647 (F) 070605 090605

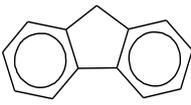
⁵⁸⁸ Bour, O. (2005). Hydrocarbures aromatiques polycycliques - Guide méthodologique. Rapport 66244 – DESP – R01, INERIS

⁵⁸⁹ International Agency for Research on Cancer Monographs (2012). Monographs on Chemical agents and related occupations-A review of human carcinogens. Volume 100F. ISBN 13 978-92-832-1323-9

⁵⁹⁰ Caisse Nationale d'Assurance Maladie des Travailleurs Salariés (CNAMTS). (1984) Recommandations R235 and R245, ISSN 0373-1944.

7.2 ANNEXE 2 : Liste des 16 HAP de l'EPA US et leur classification par le CIRC

Parmi les 16 HAP (Tableau 5), le B[a]A, le chrysène, le B[b]F, le B[k]F, le B[a]P, l'I[1,2,3-cd]P et le DB[a,h]A ont des effets cancérigènes avérés sur les animaux, selon le Département de la Santé et des Services Sociaux des États-Unis (DHHS)⁵⁹¹. D'après le Centre International de Recherche sur le cancer (CIRC), le B[a]P est cancérigène pour l'Homme (groupe 1), le DB[a,h]A est probablement cancérigène pour l'Homme (groupe 2A), le naphtalène, le B[a]A, le chrysène, le B[b]F, le B[k]F et l'I[1,2,3-cd]P sont possiblement cancérigènes pour l'Homme (groupe 2B) et les HAP restants, à l'exception de l'acénaphthylène qui ne figure pas sur la liste des agents catégorisés par le CIRC, ne sont pas classifiables quant à leur cancérogénicité pour l'Homme (groupe 3)⁵⁹². L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande de considérer particulièrement six HAP : le fluoranthène, le B[b]F, le B[k]F, le B[a]P, l'I[1,2,3-cd]P et le B[ghi]P⁵⁹³. Ce constat, effectué lors de campagnes de mesures chez différents industriels, motivés, a justifié et conforté l'idée du département Ingénierie des procédés (IP) de l'INRS de s'intéresser au traitement des procédés « à la source »^{594,595,596,597}.

Nom usuel (Abréviation)	Formule brute	Structure
Naphtalène	C ₁₀ H ₈	
Acénaphthylène	C ₁₂ H ₈	
Acénaphthène	C ₁₂ H ₁₀	
Fluorène	C ₁₃ H ₁₀	

⁵⁹¹ Mumtaz, M. M., George, J. D., Gold, K. W., Cibulas, W., & Derosa, C. T. (1996). ATSDR Evaluation of Health Effects of Chemicals. IV. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): Understanding a Complex Problem. *Toxicology and Industrial Health*, 12(6), 742-971. doi:10.1177/074823379601200601

⁵⁹² International Agency for Research on Cancer Monographs (2012). *Monographs on Chemical agents and related occupations-A review of human carcinogens*. Volume 100F. ISBN 13 978-92-832-1323-9

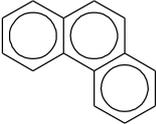
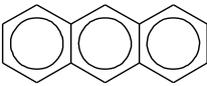
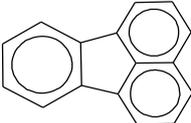
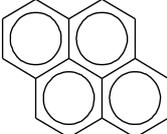
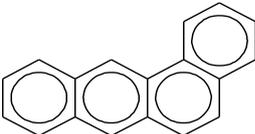
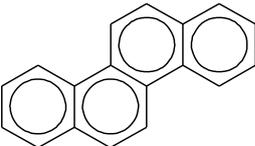
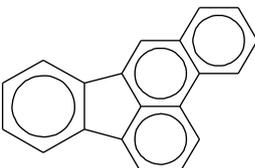
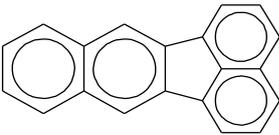
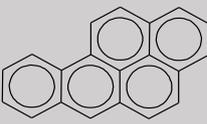
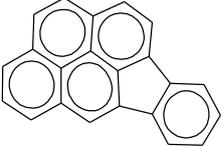
⁵⁹³ Bour, O., *Hydrocarbures aromatiques polycycliques - Guide méthodologique, rapport 66244 - DESP - R01, INERIS (2005)*.

⁵⁹⁴ Bensabath, T., Monnier, H., & Glaude, P.-A. (2016). Detailed kinetic modeling of the formation of toxic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) coming from pyrolysis in low-pressure gas carburizing conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122, 342-354. doi:10.1016/j.jaap.2016.09.007

⁵⁹⁵ Bensabath, T., Le, M.D., Monnier, H., & Glaude, P.-A. (2019). Experimental and modeling study of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) formation during acetylene pyrolysis at low pressure in tubular reactor - Influence of residence time and concentration. *Chemical Engineering Science*. 202(20), 84-94. doi.org/10.1016/j.ces.2019.03.030

⁵⁹⁶ Bensabath, T., Monnier, H., Bardin-Monnier, N., & Glaude, P.-A. (2018). Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon formation during acetylene pyrolysis in a jet-stirred-reactor and numerical investigations of Residence Time Distribution using CFD simulations. *Chemical Engineering Journal*. doi:10.1016/j.cej.2018.10.181

⁵⁹⁷ Bensabath, T., Monnier, H., & Glaude, P.-A. (2019). Acetylene pyrolysis in a jet-stirred-reactor for low pressure gas carburizing process - Experiments, kinetic modeling and mixing intensity investigations by CFD simulation. *Chemical Engineering Science*. 195, 810-819. doi: 10.1016/j.ces.2018.10.028

Phénanthrène	$C_{14}H_{10}$	
Anthracène	$C_{14}H_{10}$	
Fluoranthène	$C_{16}H_{10}$	
Pyrène	$C_{16}H_{10}$	
Benzo[<i>a</i>]anthracene (B[<i>a</i>]A)	$C_{18}H_{12}$	
Chrysène	$C_{18}H_{12}$	
Benzo[<i>b</i>]fluoranthène (B[<i>b</i>]F)	$C_{20}H_{12}$	
Benzo[<i>k</i>]fluoranthène (B[<i>k</i>]F)	$C_{20}H_{12}$	
Benzo[<i>a</i>]pyrène (B[<i>a</i>]P)	$C_{20}H_{12}$	
Indéno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrène (I[1,2,3- <i>cd</i>]P)	$C_{22}H_{12}$	

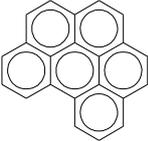
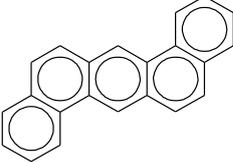
Benzo[ghi]pérylène (B[ghi]P)	$C_{22}H_{12}$	
Dibenzo[a,h]anthracene (DB[a,h]A)	$C_{22}H_{14}$	

Tableau 5 : Nom, formule chimique et structure des 16 HAP de l'EPA US^{598,599}

⁵⁹⁸ Sánchez, N.E., Callejas, A., Salafranca, J., Millera, A., Bilbao, R., & Alzueta, M.U. Chapter 11: Formation and characterization of polyaromatic hydrocarbons of Battin-Leclerc, F., Simmie, J.M., & Blurock, E. (2013). Cleaner combustion - Developing detailed chemical kinetic models, Springer 283-302. ISBN : 978-1-4471-5306-1

⁵⁹⁹ Doornaert, B., Pichard, A. (2003). Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). Rapport INERIS 03-47026-ETSC-BDo-N°03DR177

7.3 ANNEXE 3 : Les suies - Généralités

Les sources d'émission des suies sont essentiellement anthropiques⁶⁰⁰ et concernent principalement les opérations de combustion. Citons, les moteurs à combustion (56 % des émissions particulières en carbone suie), la combustion résidentielle de bois et de charbon (26% des émissions particulières de carbone suie) et la combustion de déchets agricoles et les incendies de forêt et de végétation (16% des émissions particulières de carbone suie). Les personnes travaillant dans des activités où des matières organiques sont brûlées sont aussi susceptibles d'être exposées à la suie par inhalation (ramoneurs, pompiers, ouvriers en métallurgie, horticulteurs, etc.)⁶⁰¹. Les ramoneurs sont ceux qui sont le plus exposés professionnellement à la suie. Ainsi, peu d'études ont abordé les expositions professionnelles lors d'opérations de pyrolyse. Pourtant, les secteurs d'activités où des émissions de HAP ont été décelées sont *a priori* touchés par la présence de suie. Il peut s'agir de la cémentation^{602, 603, 604}, de la cokerie⁶⁰⁵ et de la densification au carbone^{606, 607}.

Les particules de suie sont majoritairement composées d'atomes de carbone. Les recherches menées à ce sujet effectuent la distinction entre le « carbone suie » (50 à 70% de la suie) et le « carbone dit organique ». Le « carbone suie » correspond au cœur de la particule. Il est parfois nommé Black Carbon (BC), ou Elementary Carbon (EC). Ces deux appellations se distinguent uniquement par la méthode de mesure : le BC⁶⁰⁸ est mesuré par une méthode optique alors que l'EC par méthode thermique⁶⁰⁹. Le « carbone organique » correspond à l'enveloppe de carbone qui entoure le carbone suie. Dans le cas d'une pyrolyse d'un hydrocarbure, le « carbone organique » est composé d'un mélange complexe d'hydrocarbures imbrulés, plus ou moins volatils comme les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Les analyses chimiques en COT⁶¹⁰ permettent d'atteindre la part des deux « carbone » dans les suies. Les modèles cinétiques présents dans la littérature considèrent que le « carbone suie » est formé à partir de la condensation⁶¹¹ d'HAP gazeux^{612, 613}. Ensuite, trois étapes principales ont été identifiées (Figure 88) : la nucléation, la croissance et l'agrégation. La phase de nucléation reste encore très mal comprise malgré le grand nombre d'études sur le sujet dans la littérature. Il est difficile de déterminer avec exactitude la nature chimique des espèces impliquées directement dans la formation des premiers

⁶⁰⁰ CITEPA. La journée d'études internationale sur le carbone suie, au croisement des enjeux climatiques et de la qualité de l'air. 2013. http://www.appanpc.fr/_docs/1/Fichier/43-130402112655.pdf

⁶⁰¹ International Agency for Research on Cancer Monographs (2012). Monographs on Chemical agents and related occupations-A review of human carcinogens. Volume 100F. ISBN 13 978-92-832-1323-9

⁶⁰² Murry, G. Transformations dans les aciers. Techniques de l'Ingénieur, M1 115.

⁶⁰³ Leroux, C. Cémentation par le carbone et carbonitruration – Procédés. Techniques de l'Ingénieur, M1 225.

⁶⁰⁴ Goldsteinas, A., Pelissier, L. (2002). Procédé de cémentation basse pression. Brevet WO 02/068707 A1

⁶⁰⁵ Levin, J. O., Rhén, M., & Sikström, E. (1995). Occupational PAH exposure: urinary 1-hydroxypyrene levels of coke oven workers, aluminium smelter pot-room workers, road pavers, and occupationally non-exposed persons in Sweden. *Science of The Total Environment*, 163(1-3), 169–177. doi:10.1016/0048-9697(95)04488-m

⁶⁰⁶ Lacroix, R., Fournet, R., Ziegler-Devin, I., & Marquaire, P.-M. (2010). Kinetic modeling of surface reactions involved in CVI of pyrocarbon obtained by propane pyrolysis. *Carbon*, 48(1), 132–144. doi:10.1016/j.carbon.2009.08.041

⁶⁰⁷ Ziegler, I., Fournet, R., & Marquaire, P.-M. (2005). Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73(2), 231–247. doi:10.1016/j.jaap.2005.03.007

⁶⁰⁸ Janssen, N. AH., Gerlofs-Nijland, M. E., Lanki, T., Salonen, R., O., Cassee, F., Hoek, G., Fischer, P., Brunekreef, B., & Krzyzanows, M. (2012). Health effects of black carbon. World Health Organization© (Europe), ISBN: 978 9289002653

⁶⁰⁹ AirPARif Actu. (décembre 2014). No. 42. ISBN : 978 92 890 0265 3

⁶¹⁰ COT : Carbone Organique Total

⁶¹¹ Condensation : au sens chimique, il s'agit d'une transformation au cours de laquelle deux molécules, ou deux parties d'une même molécule, se combinent pour former une molécule.

⁶¹² Mouton, T. (2014). Analyse des processus de nucléation et de croissance des particules de suie dans les flammes par fluorescence induite par laser en jet froid appliquée aux hydrocarbures aromatiques polycycliques et par incandescence induite par laser. Thèse de Université de Lille 1 Sciences et Technologiques, (N° ordre 41609)

⁶¹³ Sabbah, H., Biennier, L., Klippenstein, S. J., Sims, I. R., & Rowe, B. R. (2010). Exploring the Role of PAHs in the Formation of Soot: Pyrene Dimerization. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(19), 2962–2967. doi:10.1021/jz101033t

nucléus de suie, notamment à cause de la transformation des espèces type HAP gazeux vers une structure particulaire.

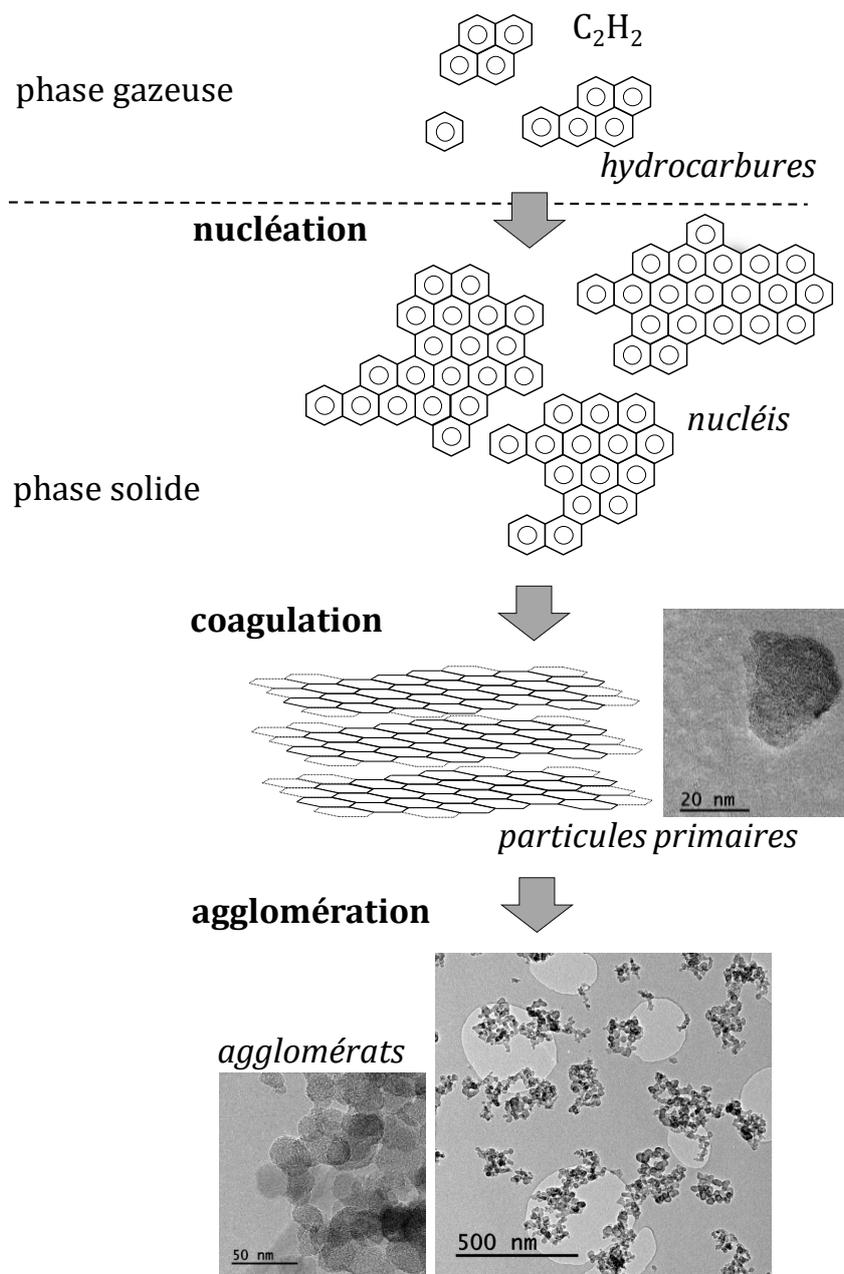


Figure 88 : Mécanisme de formation des suies dans une flamme^{614,615} - Photos MEB^{616,617}

⁶¹⁴Mouton, T. (2014). Analyse des processus de nucléation et de croissance des particules de suie dans les flammes par fluorescence induite par laser en jet froid appliquée aux hydrocarbures aromatiques polycycliques et par incandescence induite par laser. Thèse de Université de Lille 1 Sciences et Technologiques

⁶¹⁵ Faccineto, A. (2009). High sensitivity detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons desorbed from soot particles using Laser Desorption/Laser Ionisation/Time-Of-Flight Mass Spectrometry: an approach for studying the soot growth process in flames. Thèse de l'Université de Lille 1 Sciences et Technologiques

⁶¹⁶ Bémer, D., & Subra, I. (2017). Monitoring particle emission for non-road diesel machineries equipped with particulate filters. Journal of Aerosol Science, 113, 153–165. doi:10.1016/j.jaerosci.2017.07.019

⁶¹⁷ Bémer, D., Monnier, H., Lecler M-T. (2016). Contrôle de la concentration en particules à l'émission des engins à moteur diesel équipés d'un filtre à particules, Hygiène et Sécurité du Travail, n°244, notes techniques

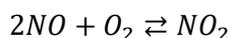
L'encrassement du procédé a parfois pour conséquence son arrêt pour maintenance. Les salariés en charge de ces opérations sont très exposés aux HAP. Ces hydrocarbures sont parfois très toxiques pour l'Homme (liste de l'OMS et de la CE), voire cancérogènes avérés (CIRC) tels le benzo(a)pyrène⁶¹⁸ (ANNEXE 2). Par inhalation d'aérosols, les HAP pénètrent dans les poumons. Les particules les plus fines se déposent directement dans les alvéoles pulmonaires où elles peuvent être absorbées ou métabolisées. Mais l'absorption s'effectue aussi par la peau lors de contaminations cutanées. Absorbés, les HAP, à l'image du B(a)P, subissent une activation métabolique provoquant des dommages irréversibles sur l'ADN précurseurs dans la phase d'initiation du processus de cancérogénèse⁶¹⁹.

⁶¹⁸ Le benzo[a]pyrène est une substance qui se trouve dans un bon nombre de mélanges de HAP en proportion relativement constante (environ 10%). Il a été classé cancérogène avéré (groupe 1 du CIRC). Trois autres HAP sont classés cancérogènes probables (groupe 2A du CIRC) : le cyclopenta[c,d]pyrène, le dibenzo[a,h]anthracène et le dibenzo[a,l]pyrène et 11 autres sont classés cancérogènes possibles (groupe 2B).

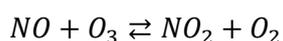
⁶¹⁹ Tarantini, A. (2009). Modulation de la génotoxicité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) en mélanges. Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble

7.4 ANNEXE 4 : Les oxydes d'azote

Le terme NO_x caractérise deux espèces chimiques : le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂). Ce sont des gaz qui se trouvent le plus souvent sous forme de traces dans l'atmosphère. Ils affectent la qualité de l'air et le climat lors de leur transformation et la génération de produits comme l'ozone (O₃)⁶²⁰. Les NO_x sont produits par combustion naturelle ou anthropique lorsque l'air est chauffé à des températures très élevées. Les émissions totales de NO_x sont relativement élevées en particulier depuis la révolution industrielle où la part anthropique a dépassé les émissions naturelles. La « faute » revient aux énergies fossiles utilisées en centrales électriques, transports (véhicules, navires et avions)^{621,622} et, dans une moindre mesure, le gaz et l'électricité soudage à l'arc, fabrication et utilisation d'acide nitrique, opérations de nitrification, combustion de composés azotés, industrie chimique^{623,624,625}. La production de NO_x s'effectue principalement sous forme de NO (~90%) et, dans une moindre mesure, de NO₂ (~10%)⁶²⁶. La proportion NO/NO₂ dans l'air ambiant dépend d'équilibres chimiques entre les substances NO, NO₂, O₂ et O₃ (ozone)⁶²⁷. Dans l'air ambiant, le monoxyde d'azote est transformé spontanément en NO₂ en présence d'O₂ (Éq. 119) ou d'O₃ (Éq. 120). La transformation avec l'oxygène est lente alors que celle avec l'ozone est rapide.

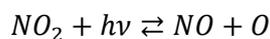


Éq. 119

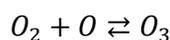


Éq. 120

L'ozone quant à lui est obtenu par photolyse du NO₂ (Éq. 121) qui permet la formation de radicaux libres, O très réactif avec l'oxygène (Éq. 122).



Éq. 121



Éq. 122

⁶²⁰ Walters, W.W., Goodwin, S. R., & Michalski, G., (2015). Nitrogen Stable Isotope Composition ($\delta^{15}N$) of Vehicle-Emitted NO_x. *Environmental Science & Technology*, 49(4), 2278–2285. doi:10.1021/es505580v.

⁶²¹ Collier, T., Gregory, D., Rushton, M., & Hands, T. (2000). Investigation into the Performance of an Ultra-fast Response NO Analyser Equipped with a NO₂ to NO Converter for Gasoline and Diesel Exhaust NO_x Measurements. SAE Technical Paper Series. doi:10.4271/2000-01-2954

⁶²² Kalghatgi, G. T., Risberg, P., & Angstrom, H.-E. (2007). Partially Pre-Mixed Auto-Ignition of Gasoline to Attain Low Smoke and Low NO_x at High Load in a Compression Ignition Engine and Comparison with a Diesel Fuel. SAE Technical Paper Series. doi:10.4271/2007-01-0006

⁶²³ Wang, J., Hoang, T., Floyd, E. L., & Regens, J. L. (2017). Characterization of Particulate Fume and Oxides Emission from Stainless Steel Plasma Cutting. *Annals of Work Exposures and Health*, 61(3), 311–320. doi:10.1093/annweh/wxw031

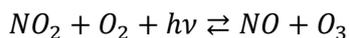
⁶²⁴ Antonini, J. M., Taylor, M. D., Zimmer, A. T., & Roberts, J. R. (2003). Pulmonary Responses to Welding Fumes: Role of Metal Constituents. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 67(3), 233–249. doi:10.1080/15287390490266909

⁶²⁵ Krajcarz, D. (2014). Comparison Metal Water Jet Cutting with Laser and Plasma Cutting. *Procedia Engineering*, 69, 838–843. doi:10.1016/j.proeng.2014.03.061

⁶²⁶ Plus de détails dans le rapport « Mesures à l'immission 2009-2011 », p.56-57 (Bruxelles Environnement, juin 2012).

⁶²⁷ Ye, C., Heard, D. E., & Whalley, L. K. (2017). Evaluation of Novel Routes for NO_x Formation in Remote Regions. *Environmental Science & Technology*, 51(13), 7442–7449. doi:10.1021/acs.est.6b06441

A partir des équilibres (Éq. 121 et Éq. 122), il vient l'équilibre suivant (Éq. 123):



Éq. 123

Cependant cet équilibre est déplacé dans le sens de la formation de l'ozone en cas de présence de composés organiques volatils (COV) qui oxydent le NO en NO₂. D'une part l'ozone se trouve alors en quantité plus importante à l'équilibre et d'autre part la formation de NO₂ à partir de la réduction des COV favorise la formation d'ozone. NO₂ est dès lors considéré comme un des principaux précurseurs à la formation d'O₃ et influence de manière importante la qualité de l'air

Les NO_x ne sont pas cancérigènes ; ils sont toxiques^{628, 629}. Les preuves de plusieurs études épidémiologiques suggèrent que les niveaux ambiants du NO₂ peuvent affecter la santé des personnes souffrant d'asthme. Cependant, il est difficile d'évaluer dans quelle mesure cet effet pourrait être important⁶³⁰. Toutefois, une association entre l'exposition à long terme à la pollution particulaire et au NO₂ et des accidents vasculaires cérébraux a été démontrés⁶³¹. Bien que des améliorations significatives aient été apportées pour réduire les émissions de NO_x provenant de sources fixes et mobiles, des progrès supplémentaires sont nécessaires pour réduire leur impact sur la santé.

Aujourd'hui, les véhicules à moteur diesel représentent près de 50% du marché des voitures particulières en Europe et jusqu'à 78% en France (ANNEXE 5). Ces moteurs présente l'avantage, par rapport aux autres motorisations, d'une efficacité énergétique élevée et d'un faible niveau d'émissions de dioxyde de carbone (CO₂). A contrario, leurs émissions d'oxydes d'azote, de COV et de particules de carbone sont plus élevées que leur homologue qui fonctionne à l'essence⁶³².

⁶²⁸ Yoshida, K., & Kasama, K. (1987). Biotransformation of nitric oxide. *Environmental Health Perspectives*, 73, 201–205. doi:10.1289/ehp.8773201

⁶²⁹ Menzel, D. B. (1994). The toxicity of air pollution in experimental animals and humans: the role of oxidative stress. *Toxicology Letters*, 72(1-3), 269–277. doi:10.1016/0378-4274(94)90038-8

⁶³⁰ Strand, V., Svartengren, M., Rak, S., Barck, C., & Bylin, G. (1998). Repeated exposure to an ambient level of NO₂ enhances asthmatic response to a nonsymptomatic allergen dose. *European Respiratory Journal*, 12(1), 6–12. doi:10.1183/09031936.98.12010006

⁶³¹ Atkinson, R. W., Carey, I. M., Kent, A. J., van Staa, T. P., Anderson, H. R., & Cook, D. G. (2013). Long-Term Exposure to Outdoor Air Pollution and Incidence of Cardiovascular Diseases. *Epidemiology*, 24(1), 44–53. doi:10.1097/ede.0b013e318276ccb8

⁶³² Lebouvier, A., Fresnet, F., Fabry, F., Boch, V., Rohani, V., Cauneau, F., & Fulcheri, L. (2011). Exhaust Gas Fuel Reforming of Diesel Fuel by Nonthermal Arc Discharge for NO_xTrap Regeneration Application. *Energy & Fuels*, 25(3), 1034–1044. doi:10.1021/ef101674r

7.5 ANNEXE 5 : Problématique et Fonctionnement du moteur diesel

C'est un sujet de préoccupation, car en France, c'est près de 800 000 salariés qui s'estiment exposés à ces émissions. D'autre part en milieu de travail, la concentration de ces gaz dans l'atmosphère se trouve renforcée dans certaines situations de confinement du fait de l'absence de ventilation et de traitement comme dans les zones de déchargement au sein des entrepôts, centres techniques automobiles, garages, parcs de stationnement, travaux en milieux souterrains, engins évoluant en milieux fermés, centres de tri, manutentions, etc. Cette préoccupation se traduit par des exigences réglementaires de l'union européenne à travers la directive UE 2017/164⁶³³. Mais revenons deux siècles en arrière.

Le moteur diesel a été mis au point par l'ingénieur allemand Rudolf Diesel en 1897. C'est un moteur dit à allumage par compression dans lequel la combustion s'effectue spontanément par auto inflammation suite à la pulvérisation fine du combustible lors de l'injection du carburant⁶³⁴. Le moteur essence est quant à lui plus ancien. La combustion entre le carburant et l'oxygène de l'air s'effectue à plus basse pression et grâce une étincelle. L'efficacité de fonctionnement d'une motorisation diesel dépend fortement des conditions hydrodynamiques (mélange homogène ou hétérogène) et thermodynamique (T, P) de la chambre de combustion. La combustion n'est idéale qu'aux endroits de la chambre où les conditions d'auto inflammation sont réunies. Or, la concentration des espèces chimiques et la température peuvent être très variables dans la chambre de combustion⁶³⁵. Pour pallier ce problème, la compression du mélange est augmentée par un excès d'air admis.

Cette méthode permet au moteur diesel de posséder un meilleur rendement de combustion que le moteur essence mais surtout, il a l'avantage d'émettre moins d'hydrocarbures imbrûlés, de monoxyde de carbone (CO) et de dioxyde de carbone que son pendant à essence. Ce dernier point est important car il diminue son impact à l'effet de serre. D'ailleurs l'augmentation de la pression des moteurs diesel été la réponse donnée par les constructeurs au protocole de Kyoto. Cependant, la réduction du CO₂ a pour conséquence une augmentation du nombre et de la masse des particules de suie sur lesquelles sont adsorbés des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) cancérigènes^{636,637} et de l'émission de NO_x en plus grande quantité, provoquée par l'excès d'air dans la chambre de combustion.

Des normes anti-pollution ont alors été éditée. En septembre 2014, l'Union Européenne demande à toutes les voitures particulières (véhicules légers) diesel nouvellement homologuées de respecter la norme Euro 6 qui fixe une limite d'émission de NO_x de 80 mg / km (New European Driving Cycle, NEDC), contre 180 mg / km pour la norme Euro 5. Cette augmentation de la rigueur doit contribuer à atténuer la qualité de l'air urbain. Aux les États-Unis, les émissions fédérales et californiennes actuelles de NO_x sont limitées à 40 mg/km, contre 60 mg/km et 80 mg/km pour les voitures à essence et diesel européennes, respectivement. L'union européenne quant à elle a décidé de permettre aux voitures diesel un dépassement de 2,1 fois la limite de 80 mg / km jusqu'en 2020⁶³⁸. En Chine, les émissions de

⁶³³ Directive (UE) 2017/164 de la commission du 31 janvier 2017 établissant une quatrième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle en application de la directive 98/24/CE du conseil et portant modification des directives de la commission 91/322/CEE, 2000/39/CE et 2009/161/UE.

⁶³⁴ Haupais, A. (1992). Combustion dans les moteurs Diesel, Techniques de l'Ingénieur, B2700

⁶³⁵ Pesant, L. (2005). Elaboration d'un nouveau système catalytique à base de carbure de silicium (β -SiC) pour la combustion des suies issues des automobiles à moteur Diesel. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg

⁶³⁶ Barbusse, S., Plassat, G. (2005). Les particules de combustion automobile et leurs dispositifs d'élimination, rapport ADEME

⁶³⁷ Xi, J., & Zhong, B.-J. (2006). Soot in Diesel Combustion Systems. *Chemical Engineering & Technology*, 29(6), 665–673. doi:10.1002/ceat.200600016

⁶³⁸ Hooftman, N., Messagie, M., Van Mierlo, J., & Coosemans, T. (2018). A review of the European passenger car regulations – Real driving emissions vs local air quality. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 86, 1–21. doi:10.1016/j.rser.2018.01.012

NO_x ont augmenté progressivement au cours des dernières décennies. Elle est maintenant d'environ 150 mg/km pour les véhicules utilitaires légers^{639,640}.

En ce qui concerne l'exposition professionnelle, l'union européenne impose des exigences plus strictes pour la valeur limite d'exposition professionnelle. Elle a fixé une limite supérieure à 2 ppm et 0,5 ppm pour le NO et le NO₂ respectivement pour une exposition de 8 heures⁶⁴¹. Aux États-Unis, l'Association *Advancing Occupational and Environmental Health* (ACGIH®) propose des valeurs limites d'exposition professionnelle à l'hygiène industrielle inférieures à l'Europe⁶⁴² (Tableau 6).

Espèce chimique	USA			Europe
	TLV TWA	TLV STEL	IDLH	VLEP pour 8 heures
NO (ppm)	25	-	100	2
NO ₂ (ppm)	3	5	20	0,5

Tableau 6 : valeurs limites d'exposition professionnelle pour l'Europe et les Etats-Unis (ppm); niveau d'exposition professionnelle (VLEP), valeurs limites de seuil (TLV) - moyenne pondérée (TWA) et limite d'exposition à court terme (STEL) et immédiatement dangereux pour la vie et la santé. (IDLH) - la directive UE 2017/164 dont l'application prévue le 21 août 2018 (pour le NO et le NO₂) a été reportée au 21 août 2023

Plusieurs solutions ont été étudiées et développées par les constructeurs automobiles de véhicules légers^{643,644} pour réduire la concentration en NO_x dans l'atmosphère.

La première solution, commune aux moteurs essence et diesel est le recyclage d'une partie des gaz d'échappement en amont des chambres grâce à une vanne. L'objectif est de réduire la température de combustion. C'est le système dit EGR (Exhaust Gas Recirculation). Ce système permet de réduire à la source 85 % des NO_x. L'inconvénient repose sur l'appauvrissement de la chambre de combustion en oxygène. Le mélange est moins oxydant ce qui réduit la formation de CO₂ au détriment de la génération de particules de suie parfois très fines (<100 nm). Pour les 15% de NO₂ restant, les constructeurs ont le choix entre accumuler ces molécules pour les transformer plus tard, ou bien les traiter de manière continue. Les procédés de traitement des 15 % des NO_x restant en sortie des moteurs thermiques sont les suivants :

1. Le procédé SCR (Selective Catalytic Reduction) qui réalise la réduction catalysée du NO et du NO₂ par injection d'une solution d'urée dans le moteur afin de permettre une utilisation continue^{645,646}. Cette

⁶³⁹ DieselNet. Emission standards. China: Cars and Light Trucks. <https://www.dieselnet.com>

⁶⁴⁰ Zong, Z., Wang, X., Tian, C., Chen, Y., Fang, Y., Zhang, F., et al. (2017). First Assessment of NO_x Sources at a Regional Background Site in North China Using Isotopic Analysis Linked with Modeling. *Environmental Science & Technology*, 51(11), 5923–5931. doi:10.1021/acs.est.6b06316

⁶⁴¹ Directive (UE) 2017/164 DE LA COMMISSION du 31 janvier 2017 établissant une quatrième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle en application de la directive 98/24/CE du Conseil et portant modification des directives de la Commission 91/322/CEE, 2000/39/CE et 2009/161/UE

⁶⁴² Nitrogen dioxide - Threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices. American conference of governmental industrial hygienists. ACGIH, Cincinnati, 2001

⁶⁴³ Depay, J-P., Mazillier, E. - Exposition aux émissions des moteurs diesel et prévention des risques, CRAMIF conférence, les mardis de Fernand Vidal, hôpital Fernand Vidal, Paris le 26 mars 2013

⁶⁴⁴ Cosserson, A-F. (2012). Evaluation et traitement des polluants émis par un moteur thermique fonctionnant avec des biodiesels. Thèse en génie des procédés de l'Université de Haute Alsace, Mulhouse

⁶⁴⁵ Thomas, D. (2009). NO_x (oxydes d'azote). *Techniques de l'Ingénieur*, G 1805

⁶⁴⁶ Liu, Z. G., Berg, D. R., Swor, T. A., & Schauer, J. J. (2008). Comparative Analysis on the Effects of Diesel Particulate Filter and Selective Catalytic Reduction Systems on a Wide Spectrum of Chemical Species Emissions. *Environmental Science & Technology*, 42(16), 6080–6085. doi:10.1021/es8004046

solution préconise l'utilisation de catalyseurs qui sont efficaces à haute température (>200°C). L'excès d'ammoniac est ensuite réduit en azote. La première réaction utilise un catalyseur solide, le V2O5-WO3/TiO2, en raison de son excellente activité, sélectivité et sa durée de vie⁶⁴⁷. Mais sa plage de température de fonctionnement est étroite : entre 300 et 400°C^{648,649}. Aussi, il n'est pas rare de trouver en amont du SCR un filtre à particules (FAP) qui lors sa régénération expose et endommage le SCR à températures élevées⁶⁵⁰ (> 700°C). En résumé, il existe de sérieuse limitation pour l'utilisation de la technologie SCR⁶⁵¹ :

(i) Ils fonctionnent uniquement à haute température. La transformation des NO_x n'a pas lieu pendant la montée en température des gaz d'échappement. Pendant ce temps, les NO_x et les hydrocarbures imbrûlés sont libérés dans l'atmosphère ambiante. Ainsi, si la technologie SCR est assez bien adaptée aux les véhicules légers lors de trajet suffisamment longs, ils sont difficilement transposables aux engins mobiles non routiers qui fonctionnent de façon discontinue pendant la journée. Les nombreux démarrages à froid font que le catalyseur perd en efficacité.

(ii) Aussi, avec le temps, il semble difficile d'assurer la robustesse et la fiabilité des convertisseurs catalytiques. Ainsi lors de la seconde étape du dispositif SCR où l'excès d'ammoniac est réduit en azote, le convertisseur catalytique, endommagé, utilisant un catalyseur dégradé, moins efficace peut libérer une partie de NH₃ dans son environnement⁶⁵².

(iii) Les processus catalytiques peuvent conduire à la formation de produits chimiques toxiques comme le HNO₃ ou le N₂O qui doivent être traités ultérieurement pour empêcher leur rejet dans l'atmosphère. C'est un problème de santé pour ceux qui travaillent dans des espaces confinés, où la ventilation est insuffisante.

2. Le procédé par « catalyseur trois voies ». Son objectif est de réduire le NO et le NO₂

à partir des hydrocarbures imbrûlés qui sont des composés chimiques très réducteurs⁶⁵³. Le principe consiste à faire re-circuler une partie des gaz d'échappement en amont de la chambre de combustion. Cependant, pour la réussite du procédé, il est nécessaire que le moteur travaille avec un mélange riche en hydrocarbures (pauvre en oxygène donc) ce qui n'est jamais le cas en motorisation diesel. Les mélanges hydrocarbure-air sont pauvres en carburant ce qui confère à l'échappement un aspect très oxydant. Il est alors difficile dans ces conditions, voire impossible, de réduire les NO_x dans un tel milieu. Par contre cette technique permet d'oxyder le CO et les hydrocarbures imbrûlés en CO₂ et en H₂O. Toutefois, elle nécessite, d'une part, la présence d'un catalyseur type palladium déposé sur un lit de zéolithes ou dans un fritté type nid d'abeilles et, d'autre part, une température supérieure à 300°C pour

⁶⁴⁷ Lai, J.-K., & Wachs, I. E. (2018). A Perspective on the Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO with NH₃ by Supported V2O5-WO3/TiO2 Catalysts. *ACS Catalysis*, 8(7), 6537–6551. doi:10.1021/acscatal.8b01357

⁶⁴⁸ Chen, L., Li, J., & Ge, M. (2009). Promotional Effect of Ce-doped V2O5-WO3/TiO2 with Low Vanadium Loadings for Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH₃. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(50), 21177–21184. doi:10.1021/jp907109e

⁶⁴⁹ Yin, D., Li, J., Wang, J., Ling, L., & Qiao, W. (2018). Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x with Urea Supported on Carbon Xerogels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(20), 6842–6852. doi:10.1021/acs.iecr.8b00748

⁶⁵⁰ Devadas, M., Kröcher, O., & Wokaun, A. (2005). Catalytic investigation of Fe-ZSM5 in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 86(2), 347–354. doi:10.1007/s11144-005-0331-1

⁶⁵¹ Liu, Z. G., Berg, D. R., Swor, T. A., & Schauer, J. J. (2008). Comparative Analysis on the Effects of Diesel Particulate Filter and Selective Catalytic Reduction Systems on a Wide Spectrum of Chemical Species Emissions. *Environmental Science & Technology*, 42(16), 6080–6085. doi:10.1021/es8004046

⁶⁵² Epling, W. S., Yezerets, A., & Currier, N. W. (2007). The effects of regeneration conditions on NO_x and NH₃ release from NO_x storage/reduction catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74(1-2), 117–129. doi:10.1016/j.apcatb.2007.02.003

⁶⁵³ Ronneau, C. (2013). *Energie, pollution de l'air et développement durable*. Presses Universitaires de Louvain. EAN : 9782930344676

atteindre un rendement de 80%⁶⁵⁴. Une possibilité serait d'enrichir l'effluent gazeux à traiter en hydrocarbures réducteurs. C'est l'objectif du « NO_x Trap ».

3. Le « NO_x Trap ». Il s'agit de stocker les NO_x sur un média adsorbant type zéolithe imprégné d'un catalyseur pour, par la suite, les réduire en diazote et en eau. La transformation s'effectue grâce à un apport d'hydrocarbures en augmentant la richesse en carburant le temps de la transformation. Cette solution est plus en adéquation avec la problématique des engins non routiers. En effet, une des solutions envisagées par les constructeurs automobiles est de piéger ces polluants sur des zéolithes à froid le temps que le catalyseur atteigne sa température idéale de fonctionnement (250°C)^{655,656}. La disponibilité de zéolithes avec différentes structures, taille de pores, cations compensateurs de charge ou acidité les rend intéressantes pour ce type d'application⁶⁵⁷.

La problématique des engins de chantier est différente de par le fonctionnement des moteurs diesel. Les fréquents « démarrage à froid » font que le catalyseur n'a pas le temps d'atteindre le niveau de température requis pour être suffisamment efficace. A quoi bon ? Si la température est basse les engins généreront moins de NO_x. Vrai ; mais tout de même trop, surtout sur la durée de travail (une journée). Le recyclage apparaît comme une belle solution mais il génère davantage de suie ce qui d'une part encrasse les vannes et d'autre part est un produit cancérigène.

⁶⁵⁴ Klingstedt, F., Kalantar Neyestanaki, A., Lindfors, L.-E., Salmi, T., Heikkilä, T., & Laine, E. (2003). An investigation of the activity and stability of Pd and Pd-Zr modified Y-zeolite catalysts for the removal of PAH, CO, CH₄ and NO_x emissions. *Applied Catalysis A: General*, 239(1-2), 229–240. doi:10.1016/s0926-860x(02)00386-1

⁶⁵⁵ Smeekens, S., Heylen, S., Villani, K., Houthoofd, K., Godard, E., Tromp, M., et al. (2010). Reversible NO_x storage over Ru/Na-Y zeolite. *Chemical Science*, 1(6), 763. doi:10.1039/c0sc00285b

⁶⁵⁶ Smeekens, S., Heylen, S., Janssens, N., Houthoofd, K., Martens, J. A., & Kirschhock, C. E. A. (2011). NO_x adsorption site engineering in Ru/Ba,Na-Y zeolite. *Chemistry of Materials*, 23(20), 4606–4611. doi:10.1021/cm202230r

⁶⁵⁷ Kalantar Neyestanaki, A., Lindfors, L.-E., Ollonqvist, T., & Väyrynen, J. (2000). Application of metal-exchanged zeolites in removal of emissions from combustion of biofuels. *Applied Catalysis A: General*, 196(2), 233–246. doi:10.1016/s0926-860x(99)00475-5

7.6 ANNEXE 6 : Diffusivité moléculaire

La théorie cinétique des gaz est utilisée pour prédire la diffusivité d'une entité gazeuse au sein d'un mélange gazeux⁶⁵⁸ (Éq. 124).

$$D = \frac{1}{3} \bar{u} \lambda$$

Éq. 124

Avec D la diffusivité moléculaire de l'espèce dans un mélange où les entités sont supposées avoir la même masse, la même forme et la même taille. Elle s'exprime en m^2/s . \bar{u} (m/s), est la vitesse moyenne des molécules qui dépend de la température (Éq. 125) et λ (m), le libre parcours moyen des molécules (Éq. 126) :

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

Éq. 125

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}$$

Éq. 126

A partir des trois équations ci-dessus, la diffusivité moléculaire s'exprime de la façon suivante (Éq. 127) :

$$D = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}$$

Éq. 127

Avec la loi des gaz parfaits écrite à partir de la constante de Boltzman, k_B :

$$P = nk_B T$$

Éq. 128

Il vient :

$$D = \frac{2}{3} \left(\frac{k_B^3}{\pi^3} \right)^{\frac{1}{2}} T^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{d} \right)^2$$

Éq. 129

Dans notre cas, plus complexe, où le polluant, ici A , a des caractéristiques bien différentes du gaz diluant, B (taille, masse, forme) alors l'expression devient⁶⁵⁹ :

⁶⁵⁸ Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (1960). Transport. Phenomena. Chemical Engineering Department, University of Wisconsin-Madison, John Wiley & Sons, Inc. New York. (Page 508).

⁶⁵⁹ Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (1960). Transport. Phenomena. Chemical Engineering Department, University of Wisconsin-Madison, John Wiley & Sons, Inc. New York. (Page 510)

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{2}{3} \left(\frac{k_B}{\pi^3} \right)^{\frac{1}{2}} T^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{2m_A} + \frac{1}{2m_B} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{\frac{d_A}{2} + \frac{d_B}{2}} \right)^2$$

Éq. 130

L'Éq. 130 montrent bien l'influence de la pression et de la température sur la valeur de la diffusivité. Cette analyse est primordiale car en fonction des applications visées, la valeur de la diffusivité aura un impact important. Cependant, si les données expérimentales montrent bien l'influence de la pression sur la diffusivité, l'impact de la température y est sous-estimée. Pour augmenter la précision du calcul, Chapman et Enskog ont proposé au début du 20^{ème} siècle une théorie plus réaliste et plus précise basée sur les champs de forces moléculaires au lieu d'utiliser le modèle des sphères rigides de Boltzman^{660,661} (Éq. 131).

$$\mathcal{D}_{AB} = 1,85832 \cdot 10^{-3} \frac{\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}}}{\sigma_{AB}^2 \Omega_{\mathcal{D},AB} P}$$

Éq. 131

Avec \mathcal{D} en cm³/s, T en Kelvin, P en atmosphère et $\Omega_{\mathcal{D},AB}$ le potentiel d'énergie, une fonction adimensionnelle représentant l'influence du champ de force intermoléculaire (Éq. 132).

$$\Omega_{\mathcal{D},AB} = f\left(\frac{k_B T}{\epsilon_{AB}}\right)$$

Éq. 132

A première vue, la relation (Éq. 132) montre une contribution de la température sur la diffusivité analogue à la théorie de Boltzmann (Éq. 130) : puissance 3/2. Cependant, la température intervient dans l'expression du potentiel d'énergie, ce qui *a priori* apporte au modèle de Chapman et Enskog d'avantage de précision.

Avec σ_{AB} et ϵ_{AB} , les paramètres de Lennard-Jones, en Angström.

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$$

Éq. 133

$$\frac{\epsilon_{AB}}{k_B} = \left(\frac{\epsilon_A}{k_B} \times \frac{\epsilon_B}{k_B} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Éq. 134

La valeur de ces paramètres se trouvent dans les tables disponibles dans la littérature^{662,663}.

⁶⁶⁰ Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (1960). Transport. Phenomena. Chemical Engineering Department, University of Wisconsin-Madison, John Wiley & Sons, Inc. New York. (Page 22).

⁶⁶¹ Chapman, S., & Cowling, T. G. (1953). The Mathematical Theory of Non-uniform Gases. Cambridge University Press, Chapters 10 & 14. ISBN-10 : 0521075777

⁶⁶² Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (1960). Transport. Phenomena. Chemical Engineering Department, University of Wisconsin-Madison, John Wiley & Sons, Inc. New York.

⁶⁶³ Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F., & Bird, R. B. (1954). Molecular theory of gases and liquids. Wiley, New York. Book Review: Journal of Polymer Science, 17(83), 116-116. doi:10.1002/pol.1955.120178311

Le calcul de la diffusivité moléculaire doit retenir toute notre attention car selon les applications considérées sa valeur est capitale. Par exemple un capteur chimique, passif, placé sur un opérateur évolue à la pression atmosphérique et à la température ambiante alors que l'hydrodynamique d'un four de cémentation gazeuse basse pression dépend fortement des 8 kPa et des 1 173K. Il en est de même si on s'intéresse au piégeage des NO_x en sortie d'échappement diesel (101 kPa et ~373K) au sein de micro pores.

Exemple : calcul et comparaison de la diffusivité moléculaire en fonction de T et P :

Le calcul de diffusivité moléculaire dans les conditions opératoires de la cémentation gazeuse basse pression est détaillé ci-dessous. Ensuite un graphe compare les valeurs obtenues avec celles utilisées dans le cadre d'un développement d'un piège à NO_x pour échappement de moteur thermique et d'un capteur passif évoluant à la pression atmosphérique et la température ambiante.

$$\sigma_{C_2H_2, N_2} = \frac{1}{2}(\sigma_{C_2H_2} + \sigma_{N_2})$$

$$\sigma_{C_2H_2, N_2} = \frac{1}{2}(4,221 + 3,681) = 3,951 \text{ \AA}$$

$$\left(\frac{\epsilon}{k_B}\right)_{C_2H_2} = 185K$$

$$\left(\frac{\epsilon}{k_B}\right)_{N_2} = 91,5K$$

$$\frac{\epsilon_{C_2C_2, N_2}}{k_B T} = \frac{1}{T} \sqrt{\left(\frac{\epsilon}{k_B}\right)_{C_2H_2} \times \left(\frac{\epsilon}{k_B}\right)_{N_2}} = \frac{1}{273 + 900} \sqrt{185 \times 91,5} = 0,111$$

$$\frac{k_B T}{\epsilon_{C_2H_2, N_2}} = 9,01$$

On obtient d'après les tables⁶⁶⁴ :

$$\Omega_{\mathcal{D}, C_2H_2, N_2} = 0,7556$$

L'évolution de la diffusivité moléculaire en fonction de la température et de la pression s'obtient ainsi avec les valeurs de $\sigma_{C_2H_2, N_2}$, $\Omega_{\mathcal{D}, C_2H_2, N_2}$ et de l'Éq. 131 (Figure 89).

$$\mathcal{D}_{AB} = 1,85832 \cdot 10^{-3} \frac{\left(\frac{1}{26 \cdot 10^{-3}} + \frac{1}{14 \cdot 10^{-3}}\right)^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}}}{3,951^2 \times 0,7556 P}$$

Ce calcul peut être effectué dans le cas de l'échappement diesel où la nature des gaz et la gamme de température et de pression changent. Le calcul a été effectué avec le monoxyde d'azote dans de l'air.

$$\sigma_{NO, air} = \frac{1}{2}(3,470 + 3,617)$$

$$\left(\frac{\epsilon}{k_B}\right)_{air} = 97K$$

⁶⁶⁴ Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (1960). Transport. Phenomena. Chemical Engineering Department, University of Wisconsin-Madison, John Wiley & Sons, Inc. New York.

$$\left(\frac{\epsilon}{k_B}\right)_{NO} = 119K$$

$$\Omega_{D,NO,air} = 0,8923$$

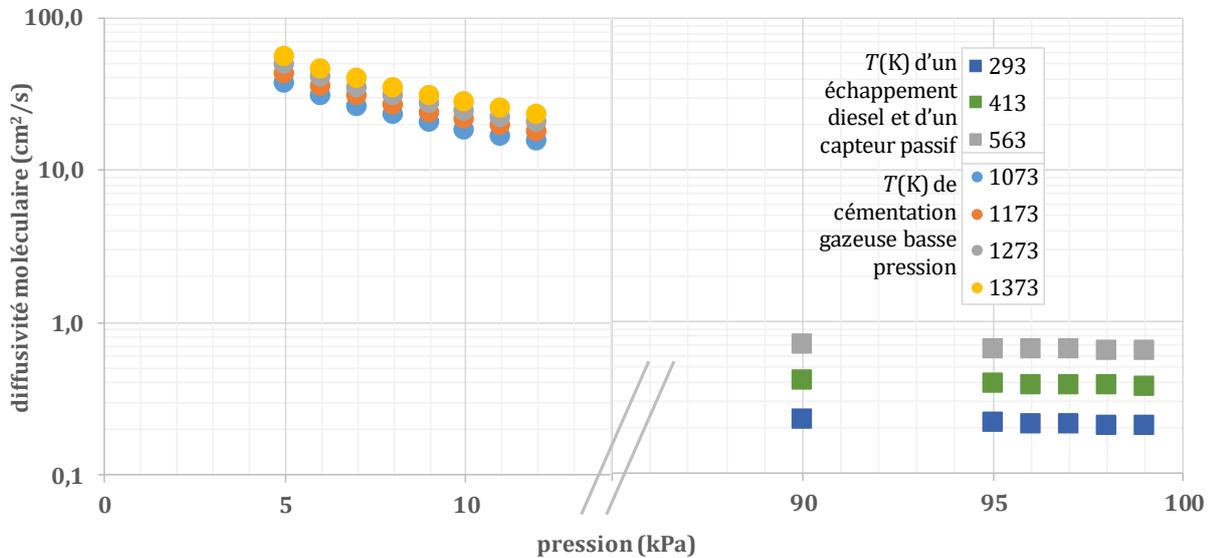
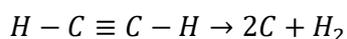


Figure 89 : Evolution de la diffusivité moléculaire de gaz en fonction de la pression et de la température – gammes de températures et de pression utilisées en cémentation gazeuse basse pression, en échappement diesel et en air ambiant

Les valeurs obtenues s'échelonnent pour la cémentation gazeuse basse pression entre 15 cm²/s et 55 cm²/s. Pour fixer les idées, l'ordre de grandeur des valeurs des diffusivités des gaz monoatomiques à la pression atmosphérique et la température ambiante est inférieur de 0,2 cm²/s soit près de dix fois moins. D'ailleurs ce résultat se retrouve sur la Figure 89 dans le cas de l'exemple du capteur passif en présence du mélange NO/air. L'exemple du traitement des NO_x d'un gaz d'échappement montre l'augmentation de la diffusivité avec la température. Néanmoins cette augmentation n'a pas un impact aussi important sur le procédé d'adsorption envisagé qu'en cémentation gazeuse basse pression. Ainsi, lors de la pyrolyse à basse pression, le dimensionnement d'un four industriel ou d'un réacteur parfaitement agité de laboratoire pour, par exemple, la détermination de la loi de vitesse de la réaction de surface devra assurément prendre en compte l'influence significatif de la diffusion moléculaire sur la cinétique de transfert interne.

7.7 ANNEXE 7 : Limite d'explosivité et de détonation de l'acétylène

L'acétylène (C_2H_2) a la faculté de se décomposer en carbone et en hydrogène (Éq. 135). Sa transformation dépend de la pression, de la température et du diamètre de son récipient de stockage ou de la canalisation dans laquelle il circule⁶⁶⁵. L'Éq. 135 est une réaction globale, totale et exothermique.



Éq. 135

Elle représente donc un bilan d'un ensemble de réactions élémentaires qui répond à un mécanisme radicalaire auto catalytique⁶⁶⁶. Lorsque l'acétylène se trouve dans un récipient ou quand il est mis en circulation au sein d'une canalisation, les radicaux libres sont capables de se neutraliser par contact avec la surface en acier de sorte que la concentration de radicaux libres est maintenue proche de zéro. Cependant, si le diamètre de la canalisation ou que le volume du récipient est trop grand, la formation d'un seul radical libre au sein du gaz est susceptible de provoquer une augmentation rapide de la vitesse de décomposition (Éq. 135). La condition à cela repose sur le ratio entre le temps caractéristique de sa réaction avec un autre radical ou une molécule d'acétylène et le temps caractéristique qu'il lui est nécessaire pour atteindre la paroi solide. Si le premier est inférieur au second alors la décomposition est à même de se produire.

En conclusion, l'acétylène gazeux peut être stocké ou utilisé en toute sécurité dans un récipient en fer en dessous d'un diamètre critique, qui est d'autant plus petit que la pression ou la température du gaz est élevée (Figure 90).

Ainsi, lorsque l'acétylène est utilisé en laboratoire comme en milieu industriel, il est fondamental de s'assurer qu'il reste stable. A l'INRS au sein du banc d'essais Happy-end, l'acétylène pur est utilisé à température ambiante :

- dans des bouteilles au format S05 Air Products® (bouteille de soudeurs, diamètre de 20mm) à 15 bar,
- au sein de canalisations d'un diamètre ¼ de pouces à 1,5 bar,
- au sein de canalisations d'un diamètre ¼ et ½ de pouces sous vide 0,08 bar (=8 kPa, =60 torr).

La Figure 90 représente les domaines de stabilité et d'instabilité de l'acétylène à 293K. Elle montre que les canalisations sont correctement dimensionnées puisque les conditions opératoires se situent dans la zone verte voire en dessous lorsque la pression est en dessous de la pression atmosphérique. En revanche, les bouteilles de gaz S05 ne permettent pas d'utiliser de l'acétylène pur à cette pression sans danger c'est pourquoi l'acétylène est dissous dans de l'acétone liquide lequel est absorbé dans une « éponge » placé dans la bouteille S05. Lors de la demande grâce à un détendeur, l'acétylène sous pression désorbe et peut être utilisé en toute « sécurité ».

⁶⁶⁵ Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (1960). Transport. Phenomena. Chemical Engineering Department, University of Wisconsin-Madison, John Wiley & Sons, Inc. New York. Page 623.

⁶⁶⁶ Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (1960). Transport. Phenomena. Chemical Engineering Department, University of Wisconsin-Madison, John Wiley & Sons, Inc. New York. Page 623.

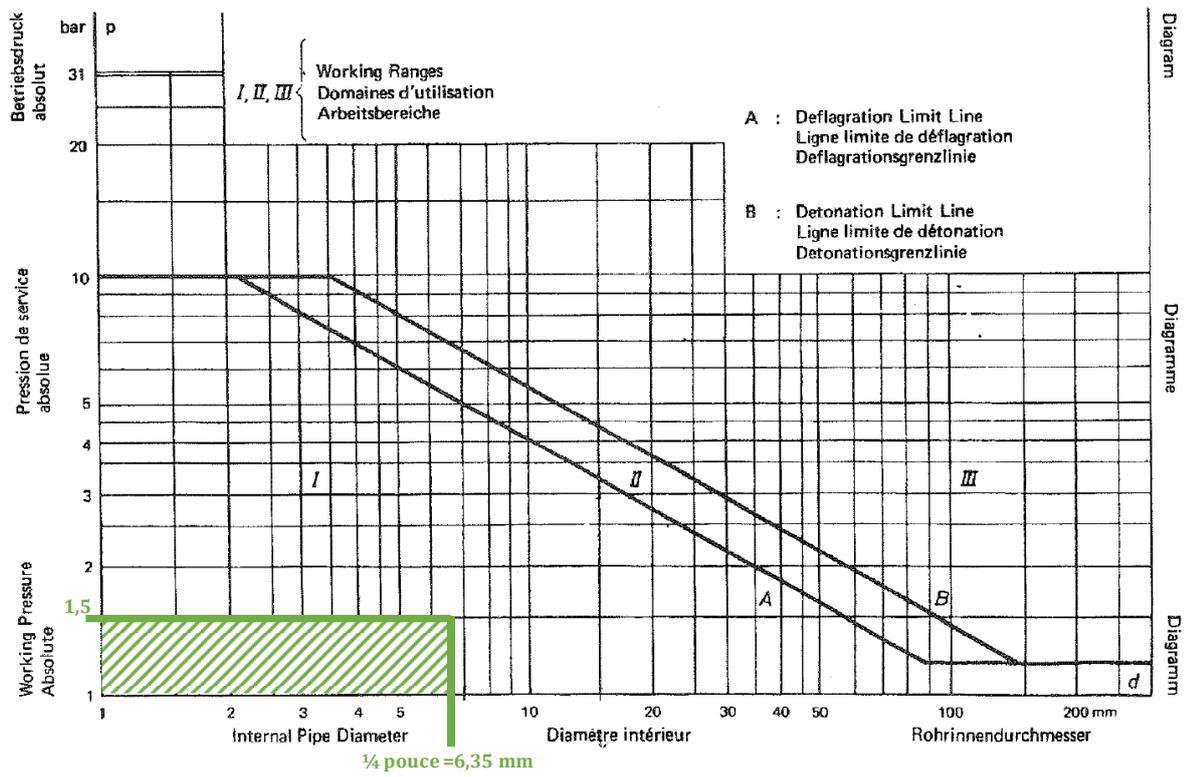


Figure 90: Limite d'explosivité et de détonation de l'acétylène en fonction du diamètre de la canalisation (mm) et de la pression absolue (bar) à 293 K

7.8 ANNEXE 8 : Profil de concentration en NO_x aux abords d'un capteur passif

Pour ce projet, le verrou technologique semble être l'absence de convection forcée aux abords du capteur. Une attention toute particulière doit être portée à la limitation par le transfert externe car l'hydrodynamique de l'environnement extérieur à la personne ne doit pas influencer le flux de matière transférée.

$$\mathcal{D}_A \frac{dC_A}{dz} = k(C_A^e - C_A)$$

$$\mathcal{D}_A \frac{dC_A}{(C_A^e - C_A)} = k dz$$

Avec $u = C_A^e - C_A$ et $u' = -dC_A$

$$-\mathcal{D}_A \ln(C_A^e - C_A) = kz + Cte$$

La condition limite est prise à $z=0$: $C_A = C_A^S$

Il vient :

$$-\mathcal{D}_A \ln(C_A^e - C_A^S) = Cte$$

D'où :

$$-\mathcal{D}_A \ln(C_A^e - C_A) = kz - \mathcal{D}_A \ln(C_A^e - C_A^S)$$

$$-\mathcal{D}_A \ln \frac{C_A^e - C_A}{C_A^e - C_A^S} = kz$$

$$\frac{C_A^e - C_A}{C_A^e - C_A^S} = \exp\left(-\frac{kz}{\mathcal{D}_A}\right)$$

Éq. 136

L'Éq. 136 permet de visualiser l'écart de la concentration en A dans le film laminaire avec sa concentration au sein de la phase gazeuse continue : $C_A^e - C_A$. Il s'agit d'une tendance puisque C_A^e et C_A^S ne sont pas connues.

La Figure 91 représente Éq. 136 en fonction de différentes valeurs de k . Pour une raison pédagogique, la côte z a été normée avec la valeur de z_{max} quand $C_A^e - C_A / C_A^e - C_A^S$ tend vers 0 c'est-à-dire quand $C_A \rightarrow C_A^e$ (Éq. 137).

$$Z = z/z_{max}$$

Éq. 137

Elle montre l'évolution d'une l'exponentielle décroissance et surtout l'influence de la conductance au transfert. Lorsque celle-ci augmente, le profil de concentration au sein du film tend vers un plateau synonyme d'absence de résistance au transfert (courbe verte). C'est ce qui est recherché dans le cadre de la conception d'un capteur passif.

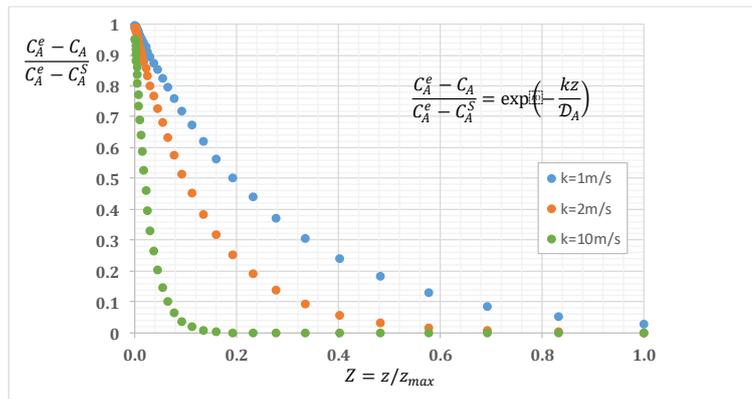


Figure 91: Evolution de l'écart de concentration en fonction de la conductance au transfert de matière, k

Pour peaufiner le calcul et prendre en compte l'équilibre gaz-solide à la surface solide, C_A^S et C_A^e sont nécessaires.

C_A^S s'exprime à partir de la relation d'équilibre de Langmuir.

$$C_{AS} = C_{AS}^0 \frac{bP}{1 + bP}$$

$$\frac{C_{AS}}{C_{AS}^0} = (1 + bP) = bP$$

Avec θ le taux de recouvrement des sites disponibles (ANNEXE 9):

$$\theta = \frac{C_{AS}}{C_{AS}^0}$$

Il vient :

$$P = \frac{1}{b} \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right)$$

Soit :

$$C_A^S = \frac{1}{bRT} \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right) = \frac{1}{b'} \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right)$$

Pour effectuer l'application numérique, le calcul a besoin de l'équilibre d'adsorption qui n'est pas encore disponible. Quand ce sera fait, θ et b seront obtenus à partir de la méthode des isostères (§ 2.6.1.2 Méthode des isostères page 92) ou de l'identification paramétriques. Avec aussi : $C_A^e = 2 \text{ ppm}$ de NO (à fixer à partir de la VLEP en vigueur) et $D_A = 0,2 \text{ cm}^2/\text{s}$.

7.9 ANNEXE 9 : Equilibre, constantes et loi de vitesse d'adsorption et de désorption

L'adsorption est une transformation qui fait intervenir un processus surfacique qui implique la rupture et la création de liaisons. Elle peut être en première approximation considérée comme un acte élémentaire d'ordre un (Éq. 138).



Éq. 138

Pour l'expliquer, il faut se pencher sur le mécanisme à l'échelle microscopique. Le phénomène d'adsorption est, à une pression et une température données, caractérisé par un taux de collision de molécules sur une surface. Lors de l'impact, deux choix s'offrent à la molécule. Elle est piégée par le solide ou elle est réfléchiée et reste en phase gazeuse. Cette destinée trouve une explication dans le concept de la réaction chimique : la molécule a besoin d'être dotée d'une certaine énergie pour se transformer : l'énergie d'activation, E_{ads} (J/mol). Seules les molécules ayant au moins cette énergie peuvent espérer « se coller » au solide. Ce mécanisme s'explique à partir de la théorie cinétique des gaz qui fait intervenir la notion de probabilité de piégeage, α (-). α est compris entre zéro et un. Au début de l'adsorption, le nombre de sites à la surface du solide est important pour accueillir les molécules gazeuses. Ainsi la probabilité qu'elles s'adsorbent est proche de un. En revanche, au fur et à mesure que la surface est recouverte, α diminue puisque la probabilité qu'a une molécule à se piéger décroît avec le nombre de sites disponibles. Cette idée fait référence à l'hypothèse de Langmuir qui repose sur une adsorption monocouche où le nombre de site d'adsorption est fini.

Soit θ le taux de recouvrement défini comme le rapport entre la quantité adsorbée C_{AS} et la quantité maximale adsorbable, C_{AS}^0 , à T et P (Éq. 139) :

$$\theta = \frac{C_{AS}}{C_{AS}^0}$$

Éq. 139

La vitesse d'adsorption r_{ads} (1/s) qui s'exprime en fonction du taux de recouvrement θ prend la forme suivante^{667,668} (Éq. 140):

$$r_{ads} = \left. \frac{\partial \theta}{\partial t} \right|_P = \frac{\alpha P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} (1 - \theta) \exp\left(-\frac{E_{ads}}{k_B T}\right)$$

Éq. 140

Avec m la masse de solide, k_B la constante de Boltzman ($1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K) et T la température en Kelvin.

L'Éq. 140 peut s'exprimer à partir de l'expression qui relie la constante de Boltzmann à la masse molaire, M et à la constante des gaz parfait R :

⁶⁶⁷ Do, D. D. (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Vol.2, Imperial College Press, London. ISBN: 1860943829 9781860943829

⁶⁶⁸ Christmann, K., Introduction to Surface Physical Chemistry, Springer Science & Business Media, 29 juin 2013 - 274 pages

$$r_{ads} = \frac{\partial \theta}{\partial t} \Big|_P = \frac{\alpha P}{\sqrt{2\pi MRT}} (1 - \theta) \exp\left(-\frac{E_{ads}}{k_B T}\right)$$

Éq. 141

Avec

$$R = \mathcal{N}_A k_B$$

Éq. 142

Et,

$$M = \frac{m}{\mathcal{N}_A}$$

Éq. 143

\mathcal{N}_A , est le nombre d'Avogadro ($\mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23}$).

L'adsorption est susceptible d'être réversible. C'est la désorption.



Cependant, pour qu'une espèce adsorbée retourne dans la phase gazeuse un apport d'énergie est nécessaire. Il s'agit de l'énergie d'activation de désorption, E_{des} . De la même façon, la désorption se décrit comme une réaction chimique avec le formalisme cinétique habituel. Dans l'hypothèse d'une réaction du premier ordre, la vitesse de désorption, r_{des} s'exprime sous la forme d'une loi d'Arrhenius, en fonction d'une énergie d'activation et d'un facteur de fréquence⁶⁶⁹ :

$$r_{des} = \frac{\partial \theta}{\partial t} \Big|_P = A \theta \exp\left(-\frac{E_{des}}{k_B T}\right)$$

Éq. 144

Lorsque le système est à l'équilibre, il est courant d'affirmer que les vitesses d'adsorption et de désorption sont identiques et d'énoncer l'égalité suivante (Éq. 145):

$$r_{ads} = r_{des}$$

Éq. 145

Il vient alors l'égalité suivante :

$$\frac{\alpha P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} (1 - \theta) \exp\left(-\frac{E_{ads}}{k_B T}\right) = A \theta \exp\left(-\frac{E_{des}}{k_B T}\right)$$

Éq. 146

Soit en isolant θ en effectuant la division des deux membres de l'Éq. 146 par $(1 - \theta) A \exp(-E_{des}/k_B T)$:

⁶⁶⁹ Christmann, K., Introduction to Surface Physical Chemistry, Springer Science & Business Media, 29 juin 2013 - 274 pages

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{\alpha P}{A\sqrt{2\pi m k_B T}} \exp\left(-\frac{E_{ads} + E_{des}}{k_B T}\right)$$

Éq. 147

Or $\theta/(1-\theta)$ n'est autre que l'expression du modèle d'équilibre de Langmuir :

$$\theta = \frac{C_{AS}}{C_{AS}^0} = \frac{bP}{1 + bP}$$

Avec b la constante d'équilibre de Langmuir et P la pression de A dans la phase gazeuse en équilibre avec l'espèce adsorbée AS .

Soit sous une autre forme, très utilisée :

$$\begin{aligned}\theta(1 + bP) &= bP \\ bP &= \frac{\theta}{(1-\theta)}\end{aligned}$$

Éq. 148

Par identification, les équations Éq. 147 et Éq. 148 permettent d'exprimer la constante d'équilibre b de Langmuir en fonction des paramètres cinétiques (Éq. 149) :

$$A + S \xrightleftharpoons[k_{des}]{k_{ads}} AS$$

$$b' = \frac{k_{ads}}{k_{des}} = \frac{\alpha}{A\sqrt{2\pi m k_B T}} \exp\left(-\frac{E_{ads} + E_{des}}{k_B T}\right)$$

Éq. 149

Avec :

$$b' = bRT$$

Éq. 150

Ou sous une forme plus en faisant apparaître la constante des gaz parfaits :

$$b' = \frac{k_{ads}}{k_{des}} = \frac{\alpha^\#}{A\sqrt{2\pi M RT}} \exp\left(-\frac{E_{ads}^\# + E_{des}^\#}{RT}\right)$$

Les constantes des vitesses d'adsorption et de désorption prennent les formes suivantes :

$$k_{ads} = \alpha \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \exp\left(-\frac{E_{ads}}{k_B T}\right)$$

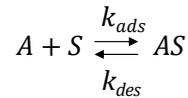
Éq. 151

$$k_{des} = A \exp\left(-\frac{E_{des}}{k_B T}\right)$$

Éq. 152

L'expression de ces constantes permet de caractériser la vitesse du phénomène voire de la comparer lorsque l'adsorption s'accompagne d'autres réactions chimiques.

En effet, si l'adsorption est supposée s'effectuer selon le modèle de Langmuir, en monocouche (Figure 92).



Les expressions macroscopiques des vitesses d'adsorption et de désorption prennent la forme suivante :

$$r_{ads} = k_{ads}C_A C_{AS} = k_{ads}C_A C_{AS}^0(1 - \theta)$$

$$r_{des} = k_{des}C_{AS} = k_{des}C_{AS}^0\theta$$

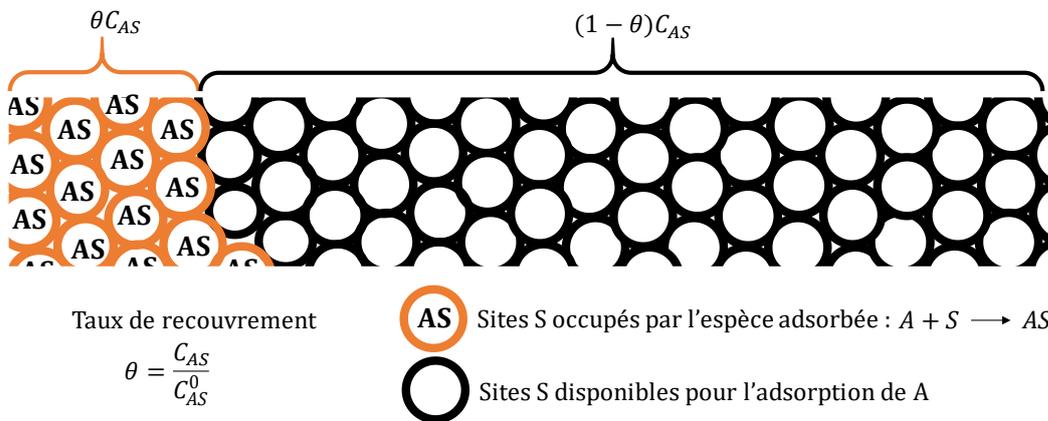


Figure 92 : Schéma simplifié de l'adsorption monocouche avec la définition du taux de recouvrement $\theta = C_{AS}/C_{AS}^0$ - C_{AS} est la quantité adsorbée, C_{AS}^0 est la quantité maximale adsorbable à T et P en mol de A/kg de solide.

Expression de k_{ads} :

A partir des définitions de la vitesse d'adsorption et du taux de recouvrement, il vient :

$$r_{ads} = \frac{\partial \theta}{\partial t} \Big|_P = \frac{1}{C_{AS}^0} \frac{\partial C_{AS}}{\partial t} \Big|_P = \frac{\alpha P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} (1 - \theta) \exp\left(-\frac{E_{ads}}{k_B T}\right)$$

$$\frac{\partial C_{AS}}{\partial t} \Big|_P = \frac{\alpha P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} C_{AS}^0 (1 - \theta) \exp\left(-\frac{E_{ads}}{k_B T}\right)$$

$$\frac{\partial C_{AS}}{\partial t} \Big|_P = \frac{\alpha C_A R T}{\sqrt{2\pi M R T}} C_{AS}^0 (1 - \theta) \exp\left(-\frac{E_{ads}}{k_B T}\right)$$

$$\frac{\partial C_{AS}}{\partial t} \Big|_P = \alpha C_A \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} C_{AS}^0 (1 - \theta) \exp\left(-\frac{E_{ads}}{k_B T}\right)$$

Or :

$$r_{ads} = k_{ads} C_A C_{AS}^0 (1 - \theta)$$

D'où :

$$k_{ads} = \alpha \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \exp\left(-\frac{E_{ads}}{k_B T}\right)$$

Expression de k_{des} :

A partir des définitions de la vitesse de désorption et du taux de recouvrement, il vient :

$$r_{des} = \frac{\partial \theta}{\partial t} \Big|_P = \frac{1}{C_{AS}^0} \frac{\partial C_{AS}}{\partial t} \Big|_P = A \theta \exp\left(-\frac{E_{dés}}{k_B T}\right)$$

$$\frac{\partial C_{AS}}{\partial t} \Big|_P = A C_{AS}^0 \theta \exp\left(-\frac{E_{dés}}{k_B T}\right)$$

Or :

$$\frac{\partial C_{AS}}{\partial t} \Big|_P = k_{dés} C_{AS}^0 \theta$$

D'où :

$$k_{dés} = A \exp\left(-\frac{E_{dés}}{k_B T}\right)$$

7.10ANNEXE 10 : Enthalpie d'adsorption en fonction de la chaleur isostérique⁶⁷⁰.

La littérature regorge de données expérimentales traitées afin de quantifier la chaleur dégagée lors de l'équilibre d'adsorption. De nombreux articles font référence à la notion de chaleur isostérique⁶⁷¹ (J/mol) en lieu et place de l'enthalpie d'adsorption. La chaleur isostérique est définie comme étant la variation de la chaleur libérée lorsqu'une quantité infinitésimale de molécules s'est adsorbée à T et P constants sur une surface spécifique d'adsorbant donnée, a (Éq. 153).

$$q_{st} = \left(\frac{\partial Q}{\partial n_{AS}} \right)_{P,T,a}$$

Éq. 153

Pour Myers cette définition est fallacieuse puisqu'elle nécessite une variation du nombre de moles adsorbées alors que par définition le terme isostère fait référence à une transformation à nombre de moles constants⁶⁷². Par ailleurs Myers considère que la chaleur isostérique n'est qu'autre que l'enthalpie d'adsorption, dotée d'un signe négatif (Éq. 154).

$$q_{st} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{n_{AS},a}$$

Éq. 154

Do voit les choses différemment⁶⁷³. L'enthalpie d'adsorption s'identifierait à la chaleur isostérique à fort taux de recouvrement uniquement ($\theta \sim 1$). En dehors de cette limite, un second terme énergétique serait imputé à la chaleur isostérique pour obtenir l'enthalpie d'adsorption (Éq. 155).

$$-\Delta H_{ads}^0 = q_{st} + \frac{\delta RT^2}{1 - \theta}$$

Éq. 155

Avec :

θ , le taux de recouvrement (Éq. 156) et C_{AS}^0 le nombre de moles gazeuses maximales adsorbables à T fixée.

$$\theta = \frac{C_{AS}}{C_{AS}^0}$$

Éq. 156

Et δ , le coefficient d'expansion thermique à saturation :

⁶⁷⁰ Do, D. D. (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Vol.2, Imperial College Press, London. ISBN:1860943829 9781860943829

⁶⁷¹ Nicholson, D., & Parsonage, N. D. (1982). Computer Simulation Computer simulation and the statistical mechanics of adsorption, London, New York, Academic Press

⁶⁷² Myers, A.L. (2002). Thermodynamics of adsorption in porous materials. AIChE J., 48, 145-160. doi.wiley.com/10.1002/aic.690480115

⁶⁷³ Do, D. D. (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Vol.2, Imperial College Press, London. ISBN: 1860943829 9781860943829

$$\delta = -\frac{1}{C_{AS}^0} \frac{dC_{AS}^0}{dT}$$

Éq. 157

Mathématiquement cela implique qu'à saturation ($\theta \sim 1$), le coefficient d'expansion thermique à saturation, δ tend vers zéro.

L'Éq. 155 se démontre à partir du modèle de Langmuir, de l'expression de la constante d'équilibre d'après l'équation d'Arrhenius et de la relation de Clausius-Clapeyron (Éq. 158).

$$\Delta H_{ads}^0 = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{C_{AS},a}$$

Éq. 158

Le modèle de Langmuir et le taux de recouvrement θ^{674} permet d'obtenir l'expression du terme de droite, $(\partial \ln P / \partial T)_{C_{AS},a}$ ^{675,676}:

$$C_{AS} = C_{AS}^0 \frac{bP}{1 + bP}$$

Avec b , la constante d'équilibre de Langmuir (formalisme emprunté à Do).

$$\theta = \frac{C_{AS}}{C_{AS}^0} = \frac{bP}{1 + bP}$$

$$\theta(1 + bP) = bP$$

$$\theta + \theta bP = bP$$

$$1 + bP = \frac{1}{1 - \theta}$$

$$b = \frac{1}{P} \frac{\theta}{1 - \theta}$$

$$\ln b = \ln \frac{1}{P} + \ln \frac{\theta}{1 - \theta}$$

$$\ln b = -\ln P + \ln \frac{\theta}{1 - \theta}$$

$$\frac{\partial \ln P}{\partial T} = -\frac{\partial \ln b}{\partial T} + \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{\theta}{1 - \theta}$$

Sur la base de la relation de Clausius-Clapeyron, l'enthalpie d'adsorption s'écrit :

$$\frac{\Delta H_{ads}^0}{RT^2} = - \left(-\frac{\partial \ln b}{\partial T} + \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{\theta}{1 - \theta} \right)_{C_{AS},a}$$

⁶⁷⁴ Mertens, F. O. (2009). Determination of absolute adsorption in highly ordered porous media. Surface Science, 603(10-12), 1979-1984. doi:10.1016/j.susc.2008.10.054

⁶⁷⁵ Do, D. D. (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Vol.2, Imperial College Press, London. ISBN:1860943829 9781860943829

⁶⁷⁶ Yang, R.T. (2003). Adsorbents: fundamentals and applications. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 978-0-471-29741-3

Le premier terme de droite s'obtient à partir de l'expression du paramètre b qui est défini par une équation de type Arrhenius^{677,678} :

$$b = A \exp\left(\frac{q_{st}}{RT}\right)$$

Avec q_{st} qui correspond à la chaleur de désorption (>0), supposée égale à la chaleur isostérique (>0) pour un nombre de moles désorbés constants.

Remarque : la conservation de la matière nous oblige à écrire, qu'à l'équilibre :

$$n_{ads} = n_{dés}$$

Le second terme de droite $\frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{\theta}{1-\theta}$ peut être réduit comme :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{\theta}{1-\theta} &= \frac{\partial \ln \theta}{\partial T} - \frac{\partial \ln(1-\theta)}{\partial T} = \frac{1}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial T} - \frac{1}{1-\theta} \frac{\partial(1-\theta)}{\partial T} \\ \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{\theta}{1-\theta} &= \frac{1}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial T} + \frac{1}{1-\theta} \frac{\partial \theta}{\partial T} \\ \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{\theta}{1-\theta} &= \left(\frac{1}{\theta} + \frac{1}{1-\theta}\right) \frac{\partial \theta}{\partial T} \\ \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{\theta}{1-\theta} &= \left(\frac{(1-\theta) + \theta}{\theta(1-\theta)}\right) \frac{\partial \theta}{\partial T} = \left(\frac{1}{\theta(1-\theta)}\right) \frac{\partial \theta}{\partial T} \end{aligned}$$

Avec le modèle de Langmuir rappelé ci-dessous:

$$\frac{1}{1-\theta} = 1 + bP$$

Il vient :

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{\theta}{1-\theta} = (1 + bP) \frac{1}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial T}$$

Et :

$$\theta = \frac{C_{AS}}{C_{AS}^0}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{\theta}{1-\theta} = (1 + bP) \frac{C_{AS}^0}{C_{AS}} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{C_{AS}}{C_{AS}^0}\right) = (1 + bP) \frac{C_{AS}}{C_{AS}^0} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{C_{AS}^0}\right)$$

Vrai pour C_{AS} constant.

Avec la dérivée de C_{AS}^0 en fonction de T :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{C_{AS}^0}\right) = -\frac{1}{C_{AS}^0{}^2} \frac{\partial C_{AS}^0}{\partial T}$$

Il vient :

⁶⁷⁷ Do, D. D. (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Vol.2, Imperial College Press, London. ISBN: 1860943829 9781860943829

⁶⁷⁸ Murialdo, M., Stadie, N. P., Ahn, C. C., & Fultz, B. (2015). Observation and Investigation of Increasing Isosteric Heat of Adsorption of Ethane on Zeolite-Templated Carbon. The Journal of Physical Chemistry C, 119(2), 944-950. doi:10.1021/jp510991y

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{\theta}{1-\theta} = -(1+bP) \frac{1}{C_{AS}^0} \frac{\partial C_{AS}^0}{\partial T}$$

Avec, δ le coefficient de dilatation thermique à la concentration de saturation⁶⁷⁹ (Éq. 159):

$$\delta = -\frac{1}{C_{AS}^0} \frac{\partial C_{AS}^0}{\partial T}$$

Éq. 159

Il vient :

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{\theta}{1-\theta} = \delta(1+bP)$$

Éq. 160

On obtient avec les équations ci-dessus :

$$-\frac{\Delta H_{ads}^0}{RT^2} = \left(-\frac{\partial \ln b}{\partial T} + \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{\theta}{1-\theta} \right)_{C_{AS},a}$$

$$b = A \exp\left(\frac{q_{st}}{RT}\right)$$

$$\ln b = \ln A + \frac{q_{st}}{RT}$$

$$\frac{\partial \ln b}{\partial T} = -\frac{q_{st}}{RT^2}$$

Il vient :

$$-\frac{\Delta H_{ads}^0}{RT^2} = \left(\frac{q_{st}}{RT^2} + \delta(1+bP) \right)_{C_{AS},a}$$

$$-\frac{\Delta H_{ads}^0}{RT^2} = \frac{q_{st}}{RT^2} + \delta(1+bP)$$

Et donc :

$$-\Delta H_{ads}^0 = q_{st} + \frac{\delta RT^2}{1-\theta}$$

⁶⁷⁹ Do, D. D. (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Vol.2, Imperial College Press, London. ISBN: 1860943829 9781860943829

7.11 ANNEXE 11 : Interpolation d'une isotherme par le modèle de Langmuir

La méthode repose sur l'interpolation des points expérimentaux d'une isotherme d'adsorption par un modèle phénoménologique. Les modèles utilisés sont ceux de Langmuir, Freundlich⁶⁸⁰, Sips ou Toth. Le modèle utilisé dans cette annexe est celui de Langmuir⁶⁸¹ (Éq. 161).

$$C_{AS} = C_{AS}^0 \frac{bP}{1 + bP}$$

Éq. 161

Avec C_{AS}^0 (mol/kg) la quantité maximale de gaz adsorbée à l'équilibre, P (Pa) la pression du gaz et b (Pa^{-1}) la constante de Langmuir. L'expression de Murialdo, 2015⁶⁸² (Éq. 162) est utilisée afin de prendre en compte l'influence de la température sur b .⁶⁸³

$$b = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{q_{st}}{RT}\right)$$

Éq. 162

A est le facteur de fréquence défini dans la théorie de Langmuir⁶⁸⁴.

D'après l'Éq. 161 et l'Éq. 162, le modèle de Langmuir s'exprime en fonction de la chaleur isostérique, q_{st} de la façon suivante (Éq. 163) :

$$C_{AS} = C_{AS}^0 \frac{\frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{q_{st}}{RT}\right) P}{1 + \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{q_{st}}{RT}\right) P}$$

Éq. 163

Le solveur du logiciel EXCEL de Microsoft® permet de déterminer tous les paramètres de l'Éq. 163 à partir des points expérimentaux d'une isotherme d'adsorption^{685,686}. L'écart généré lors du fit entre le modèle de Langmuir et les points expérimentaux est estimé à partir de l'Éq. 164⁶⁸⁷:

⁶⁸⁰ R, Ezzati, Derivation of Pseudo-First-Order, Pseudo-Second-Order and Modified Pseudo-First-Order rate equations from Langmuir and Freundlich isotherms for adsorption, Chemical Engineering Journal, Volume 392, 2020, doi.org/10.1016/j.cej.2019.123705.

⁶⁸¹ Do, D. D. (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Vol.2, Imperial College Press, London. ISBN: 1860943829 9781860943829

⁶⁸² Murialdo, M., Stadie, N. P., Ahn, C. C., & Fultz, B. (2015). Observation and Investigation of Increasing Isothermic Heat of Adsorption of Ethane on Zeolite-Templated Carbon. The Journal of Physical Chemistry C, 119(2), 944–950. doi:10.1021/jp510991y

⁶⁸³ Il existe dans la littérature d'autres expressions de la constante de Langmuir qui prennent en compte la température. L'expression de Murialdo a l'avantage de rester mathématiquement simple tout en faisant apparaître la température au sein et en dehors de l'exponentiel.

⁶⁸⁴ Panczyk, T. (2006). Sticking coefficient and pressure dependence of desorption rate in the statistical rate theory approach to the kinetics of gas adsorption. Carbon monoxide adsorption/desorption rates on the polycrystalline rhodium surface. Physical Chemistry Chemical Physics, 8(32), 3782. doi:10.1039/b602360f.

⁶⁸⁵ Lei, M., Vallières, C., Grevillot, G., & Latifi, M. A. (2013). Thermal Swing Adsorption Process for Carbon Dioxide Capture and Recovery: Modeling, Simulation, Parameters Estimability, and Identification. Industrial & Engineering Chemistry Research, 52(22), 7526–7533. doi:10.1021/ie3029152

⁶⁸⁶ Bedel, S., Vallières, C., & Latifi, M. A. (2017). Parameters estimability analysis and identification for adsorption equilibrium models of carbon dioxide. Adsorption, 23(2-3), 373–380. doi:10.1007/s10450-017-9864-7

⁶⁸⁷ F. Gao, Y. Wang, S. Wang, Selective adsorption of CO on CuCl/Y adsorbent prepared using CuCl₂ as precursor: Equilibrium and thermodynamics, Chemical Engineering Journal, Volume 290, 2016, 418-427, doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.054.

$$\text{écart}(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{C_{AS_i}^{exp} - C_{AS_i}^{cal}}{C_{AS_i}^{exp}} \right|$$

Éq. 164

Avec, N le nombre de points expérimentaux traité et $C_{AS_i}^{exp}$ et $C_{AS_i}^{cal}$ sont les quantités adsorbées (mol/kg) expérimentale et calculée respectivement.

7.12 ANNEXE 12 : Calcul de la concentration en eau dans un échappement diesel

Lorsque des expériences sont menées dans une atmosphère humide, il est primordial de la caractériser à l'aide de grandeurs définies préalablement.

1. Soit y_{eau} la concentration molaire de l'eau dans l'air humide.

$$y_{eau} = n_{eau}/n_{air\ humide}$$

Dans le cas d'un échappement diesel, l'ordre de grandeur de y_{eau} est compris entre 10 et 11%.

2. Soit w l'humidité absolue qui s'exprime généralement en g de vapeur d'eau par kg d'air sec.

$$w = \frac{m_{eau}}{m_{air\ sec}} = \frac{n_{eau}M_{eau}}{n_{air\ sec}M_{air\ sec}}$$

$$n_{air\ humide} = n_{air\ sec} + n_{eau}$$

Ici l'air humide est le mélange de gaz constitué de NO, NO₂, O₂, N₂, etc qui représente « l'air sec » et de la vapeur d'eau.

$$w = \frac{n_{eau}/n_{air\ humide} M_{eau}}{(1 - n_{eau}/n_{air\ humide})M_{air\ sec}}$$

Avec :

$$y_{eau} = n_{eau}/n_{air\ humide}$$

Il vient :

$$w = \frac{y_{eau}M_{eau}}{(1 - y_{eau})M_{air\ sec}}$$

Ainsi, pour un échappement diesel, w est proche de :

$$w = \frac{0,1 \times 18 \cdot 10^{-3}}{(1 - 0,1) \times 29 \cdot 10^{-3}}$$

$w = 69 \cdot 10^{-3}$ kg de vapeur d'eau par kg d'air sec

$w = 69$ g de vapeur d'eau par kg d'air sec

3. Soit ε l'humidité relative comprise entre 0 et 1 et qui s'exprime le plus souvent en %.

$$\varepsilon = \frac{P_{eau}}{P_{eau}^o}$$

Avec P_{eau} la pression partielle de vapeur d'eau et P_{eau}^o , la pression de vapeur saturante de l'eau à la température T .

$$P_{eau} = \varepsilon P_{eau}^o$$

Avec la loi des gaz parfaits :

$$P_{eau}V = n_{eau}RT$$

$$P_{air\ humide}V = P_{totale}V = n_{air\ humide}RT$$

D'où :

$$P_{eau} = n_{eau} \frac{RT}{V} = n_{eau} \frac{P_{totale}}{n_{air\ humide}} = y_{eau}P_{totale}$$

Il vient :

$$\varepsilon = \frac{y_{eau} P_{totale}}{P_{eau}^o}$$

En sortie du pot d'échappement si la température est supposée proche que 20°C, alors la pression de vapeur saturante, P_{eau}^o , est de 0,0234 bar (d'après les tables thermodynamiques).

Il vient :

$$\varepsilon = \frac{0,1 \times 101325}{0,0234 \cdot 10^5}$$

$$\varepsilon = \frac{0,1 \times 101325}{0,0234 \cdot 10^5}$$

$$\varepsilon = 4,33 \gg 1$$

Le calcul de l'humidité relative donne une valeur supérieure à l'unité ce qui n'est pas possible. La phase gazeuse est donc saturée en humidité et une part des 10% générée lors de la combustion se retrouve sous forme liquide. Autrement dit, la phase gazeuse à traiter, si celle-ci est prise à 20°C, est saturée en eau.

Remarque :

A 300°C, $P_{eau}^o=85,8086$ bar et $\varepsilon = 0.00118$, soit 0,12%

A 100°C, $P_{eau}^o=1,0135$ bar et $\varepsilon = 0.099$, soit 10%

A 45°C, $P_{eau}^o=0,0959$ bar et $\varepsilon \sim 1$, soit 100%

A 20 °C, une partie de l'eau formée lors de la combustion s'est condensée. Une autre partie est restée sous forme gazeuse. La teneur en eau vapeur dans la phase gazeuse est 2,3% :

$$y_{eau} = 1 \times \frac{0,0234 \cdot 10^5}{101325} = 0,0231$$

$$y_{eau} = 2,3\%$$

La masse d'eau vapeur est alors de :

$$w = \frac{0,0231 \times 18 \cdot 10^{-3}}{(1 - 0,0231) \times 29 \cdot 10^{-3}}$$

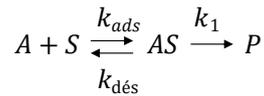
$$w = 14,7 \text{ g/kg}$$

Plus de 54 g d'eau par kg d'air sec s'est condensé. Le gaz est saturé en eau et sa composition est descendue à 2,3%, à 20°C.

7.13 ANNEXE 13 : Adsorption et réaction chimique – lois de vitesse

Pour exprimer la réaction entre une espèce adsorbée qui se transforme au cours du temps il couramment admis d'y impliquer l'étape d'adsorption gaz solide qui se produit juste avant puisque ce phénomène peut être définie comme une liaison physique ou chimique⁶⁸⁸ (§2.6, page 89).

Soit A l'espèce suivie et S le solide sur laquelle A va s'adsorber puis réagir pour former AS , l'entité adsorbée. P correspond aux produits formés à partir de la transformation de AS . L'étape d'adsorption est une réaction équilibrée caractérisée par deux constantes de vitesse, k_{ads} et $k_{dés}$. La réaction chimique de formation des produits est modélisée par un acte élémentaire dont la constante de vitesse est noté k_1 (Éq. 165).



Éq. 165

La vitesse de la réaction, r (mol/m^3s), s'exprime à partir de la vitesse d'apparition des produits :

$$r = \frac{dC_P}{dt} = k_1 C_{AS}$$

Éq. 166

Avec C_P la concentration en produit en mol/m^3 de gaz et C_{AS} la concentration de l'entité AS , en mol/kg .

A présent, l'objectif est d'exprimer le taux de recouvrement ($\theta = C_{AS}/C_{AS}^0$) en fonction de la concentration en espèce A dans la phase gazeuse. Cette dernière grandeur est atteignable car elle peut être apparentée, sous réserve d'un régime contrôlé par la réaction ou l'adsorption (§ 0 page 69), à la concentration dans le film laminaire qui entoure la phase solide (Figure 43). Par contre, le taux de recouvrement n'est pas mesurable. La méthodologie appliquée s'appuie sur le principe de Bodestein⁶⁸⁹. L'espèce adsorbée AS est supposée être un intermédiaire réactionnel qui se transforme en un produit P dès qu'il est formé. Dit autrement, AS ne s'accumule pas. Cette hypothèse est valable si la vitesse de disparition de AS est supérieure à sa vitesse de formation (Éq. 167) :

$$k_1 + k_{dés} \gg k_{ads}$$

Éq. 167

$$\frac{dC_{AS}}{dt} = 0$$

Éq. 168

A partir de l'Éq. 168 et des lois de vitesse qui expriment la formation et la conversion de AS , il vient l'équation ci-dessous :

⁶⁸⁸ Guisnet, M., Laforge, S., & Couton, D. (2007). Réactions et réacteurs chimiques. Ellipses, Technosup.

⁶⁸⁹ AEQS : Approximation des Etats Quasi-Stationnaires

$$\frac{dC_{AS}}{dt} = k_{ads}C_A C_S(1 - \theta) - k_{dés}C_{AS} - k_1 C_{AS} = 0$$

Éq. 169

Or la concentration en sites disponibles C_S correspond à la concentration maximale de composé adsorbé AS à l'équilibre, C_{AS}^0 . Par conséquent, l'Éq. 169 peut s'exprimer en fonction du taux de recouvrement, θ ⁶⁹⁰.

$$\theta = \frac{C_{AS}}{C_{AS}^0} = \frac{C_{AS}}{C_S}$$

Éq. 170

Avec $C_S (= C_{AS}^0)$ qui correspond au nombre total de sites accessibles au composé A . La Figure 93 schématise la concentration surfacique des sites disponibles, $(1 - \theta)C_S$ et occupés du milieu poreux, θC_S .

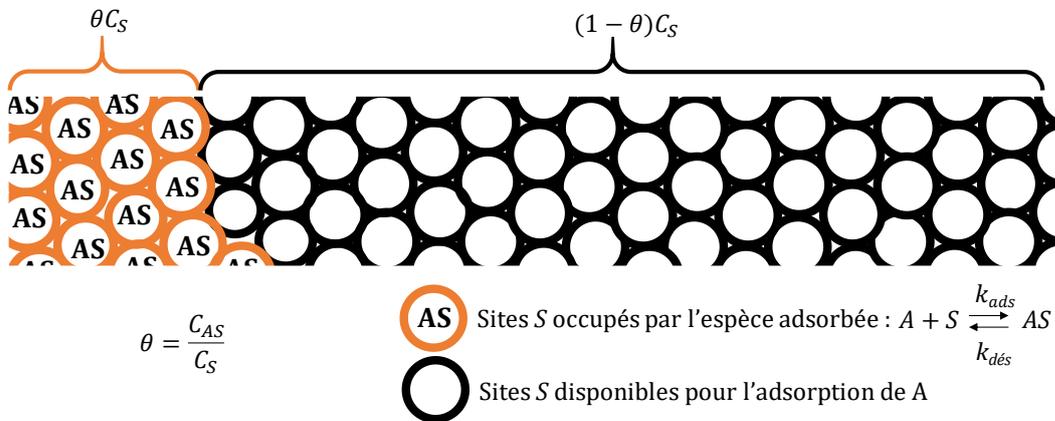


Figure 93 : Schématisation du taux de recouvrement d'un milieu poreux – visualisation des sites disponibles pour l'adsorption de A et occupés par l'espèce adsorbée AS

Il vient en travaillant avec C_{AS}^0 à la place de C_S :

$$k_{ads}C_A C_{AS}^0 - k_{ads}C_A C_{AS} - k_{dés}C_{AS} - k_1 C_{AS} = 0$$

$$k_{ads}C_A C_{AS}^0 - C_{AS}(k_{ads}C_A + k_{dés} + k_1) = 0$$

Soit :

$$C_{AS} = \frac{k_{ads}C_A C_{AS}^0}{k_{ads}C_A + k_{dés} + k_1}$$

Éq. 171

L'Éq. 166 devient :

$$r = \frac{dC_P}{dt} = k_1 \frac{k_{ads}C_A C_{AS}^0}{k_{ads}C_A + k_{dés} + k_1}$$

Éq. 172

⁶⁹⁰ Do, D. D. (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Vol.2, Imperial College Press, London. ISBN: 1860943829 9781860943829

L'Éq. 172 est valable sous la condition que l'Éq. 167 soit vérifiée: $k_1 + k_{dés} \gg k_{ads}$

L'Éq. 172 montre que la simulation de l'ensemble des phénomènes nécessite la connaissance de nombreux paramètres cinétiques ($k_{ads}, k_{dés}, k_1$) et physico-chimiques (C_S). Ce besoin rend parfois la simulation impossible. Toutefois, puisque l'adsorption et la réaction ont lieu consécutivement, il est commode de comparer leur vitesse qui parfois sont très différentes. Il en découle deux cas limites.

Cas où l'adsorption est plus lente que la réaction.

$$k_{ads}C_A + k_{dés} \ll k_1$$

L'Éq. 166 se transforme en :

$$r \sim k_{ads}C_A C_{AS}^0$$

La réaction admet un ordre partiel égal à 1 pour le composé A et pour la concentration en site disponible.

Cas où la réaction est plus lente que l'adsorption.

$$k_{ads}C_A + k_{dés} \gg k_1$$

Avec ce deuxième cas limite, l'Éq. 172 devient :

$$r \sim k_1 \frac{k_{ads}C_A C_{AS}^0}{k_{ads}C_A + k_{dés}}$$

Éq. 173

Où il est habituel de faire apparaître la constante d'équilibre qui caractérise l'adsorption⁶⁹¹ :

$$b' = \frac{k_{ads}}{k_{dés}}$$

Éq. 174

L'Éq. 169 devient alors:

$$r = k_1 C_{AS}^0 \frac{b' C_A}{1 + b' C_A}$$

Éq. 175

Cette relation fait apparaître l'isotherme d'équilibre d'après le modèle de Langmuir.

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP}$$

Éq. 176

Avec :

$$b' = bRT$$

Éq. 177

La vitesse s'exprime alors en fonction du taux de recouvrement, qui diminue au cours du temps :

⁶⁹¹ Do, D. D. (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Vol.2, Imperial College Press, London. ISBN: 1860943829 9781860943829

$$r = k_1 \theta C_{AS}^0$$

Éq. 178

L'Éq. 70 fait apparaître de nombreux paramètres cinétiques (k_{ads} , $k_{dés}$, k_1) et physico-chimiques comme C_S , le nombre total de sites accessibles au composé A . Expérimentalement, l'astuce est de choisir des conditions opératoires, souvent limites, afin à simplifier la relation et le nombre de paramètres à déterminer.

Lorsque l'étape d'adsorption est lente par rapport à la réaction chimique alors la vitesse prend la forme de l'Éq. 179 :

$$r \sim k_{ads} C_A C_S$$

Éq. 179

Lorsque la réaction est l'étape limitante, la relation est plus complexe. Elle fait apparaître l'isotherme d'équilibre du modèle de Langmuir (Éq. 180 - ANNEXE 13).

$$r \sim k_{ads} k_1 C_S \frac{b' C_A}{1 + b' C_A}$$

Éq. 180

Avec :

$$b' = bRT$$

Éq. 181

7.14 ANNEXE 14 : Démonstration des termes du bilan matière⁶⁹²

L'accumulation correspond à l'évolution de la concentration de l'espèce chimique A au sein du volume qui croît ou décroît au cours du temps. Elle s'exprime en mole par unité de temps et de volume (Éq. 182).

$$\{accumulation\} = \frac{\partial C_{A\ total}}{\partial t} = \frac{1}{V_{total}} \frac{\partial}{\partial t} (n_A + n_{AS})$$

Éq. 182

Avec :

$$C_{A\ total} = \frac{n_{total}}{V_{total}}$$

Éq. 183

Et n_{total} qui correspond à la somme entre le nombre de mole de l'espèce ciblée qui se trouve en phase gazeuse et en phase adsorbée, au sein du milieu poreux.

$$n_{total} = n_A + n_{AS}$$

Éq. 184

Il vient :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{1}{V_{total}} \frac{\partial n_A}{\partial t} + \frac{V_{solide}}{V_{total}} \frac{1}{V_{solide}} \frac{\partial n_{AS}}{\partial t}$$

Éq. 185

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\varepsilon_{lit}}{V_{gaz}} \frac{\partial n_A}{\partial t} + (1 - \varepsilon_{lit}) \frac{1}{V_{solide}} \frac{\partial n_{AS}}{\partial t}$$

Éq. 186

Avec⁶⁹³ :

$$V_{total} = V_{gaz} + V_{solide}$$

Éq. 187

$$\varepsilon_{lit} = \frac{V_{gaz}}{V_{total}}$$

Éq. 188

$$1 - \varepsilon_{lit} = \frac{V_{solide}}{V_{total}}$$

Éq. 189

V_{solide} , le volume qu'occupe le solide.

⁶⁹² Chauveau, R. (2014). Modélisation multiparamètre du phénomène d'adsorption : détermination du temps de percée des cartouches de masques à gaz. Thèse Université de Lorraine

⁶⁹³ Do, D. D. (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Vol.2, Imperial College Press, London. ISBN: 1860943829 9781860943829 (Page 562).

V_{gaz} , le volume de l'espace laissé à la phase continue gazeuse. Le gaz qui se situe au sein des pores n'est pas pris en compte.

En faisant intervenir la masse-volumique du solide :

$$\rho_{solide} = \frac{m_{solide}}{V_{solide}}$$

Éq. 190

Il apparait :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\varepsilon_{lit}}{V_{gaz}} \frac{\partial n_A}{\partial t} + (1 - \varepsilon_{lit}) \frac{\rho_{solide}}{m_{solide}} \frac{\partial n_{AS}}{\partial t}$$

Éq. 191

Avec C_{AS} , la quantité de matière adsorbée au sein du solide ramenée à la masse de solide (mol de AS/kg de solide), il vient :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \varepsilon_{lit} \frac{\partial C_{A,gaz}}{\partial t} + (1 - \varepsilon_{lit}) \rho_{solide} \frac{\partial C_{AS}}{\partial t}$$

Éq. 192

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \varepsilon_{lit} \frac{\partial C_{A,gaz}}{\partial t} + \rho_{app.} \frac{\partial C_{AS}}{\partial t}$$

Éq. 193

Puisque la masse volumique apparente est définie comme :

$$\rho_{app.} = \frac{m_{solide}}{V_{total}} = (1 - \varepsilon_{lit}) \frac{m_{solide}}{V_{solide}} = (1 - \varepsilon_{lit}) \rho_{solide}$$

Éq. 194

Les termes d'entrée et de sortie de la matière⁶⁹⁴, {entrée} – {sortie} s'obtiennent de la façon suivante (Figure 94, Éq. 195) :

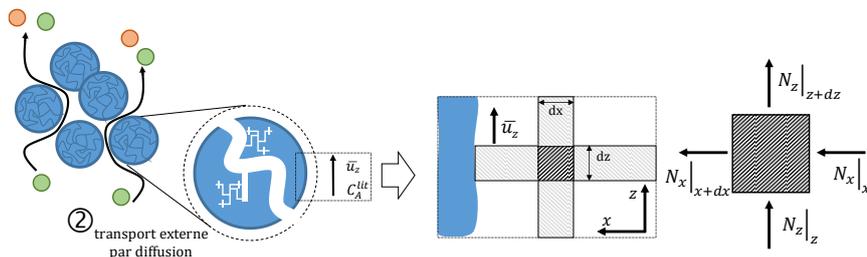


Figure 94 : Cellule infinitésimale à deux dimensions pour effectuer le bilan matière au sein du film laminaire

⁶⁹⁴ Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N. (1960). Transport Phenomena, Chemical Engineering Department, University of Wisconsin-Madison, John Wiley & Sons, Inc. New York. (Page 538)

$$N_{Az}|_z dx - N_{Az}|_{z+dz} dx + N_{Ax}|_x dz + N_{Ax}|_{x+dx} dz = 0$$

Éq. 195

Avec N_A , le nombre de mole en espèce chimique ciblée, A transportée au sein ou en dehors de la surface $dx dz$.

En divisant par la surface $dx dz$, la relation s'écrit :

$$\frac{\partial N_{Az}}{\partial z} + \frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} = 0$$

Éq. 196

Avec :

$$N_{Az} = u_z C_A - \mathcal{D}_{axiale} \frac{\partial C_A}{\partial z}$$

Éq. 197

et

$$N_{Ax} \approx -\mathcal{D}_{radiale} \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

Éq. 198

Où les forces de convection sont négligées, dans la direction $0x$, devant la diffusion à l'approche de la paroi solide.

Il vient :

$$u_z C_A - \mathcal{D}_{axiale} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - \mathcal{D}_{radiale} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = 0$$

Éq. 199

Enfin, le terme qui représente la dispersion radiale $\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}$ est souvent négligé devant celui de la dispersion axiale du fait que le mélange est supposé rapide selon l'axe $0x$. Au final l'équation devient :

$$u_z C_A - \mathcal{D}_{axiale} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = 0$$

7.15 ANNEXE 15: Mise en place des équations bilan en présence du transfert en macro et meso pores

Dans le cas où la phase solide est constituée d'éléments supposés sphériques, le bilan de matière s'effectue sur une coquille d'un volume infinitésimal (Figure 95). En coordonnées sphériques, le bilan, en régime permanent, prend la forme suivante (Éq. 200):

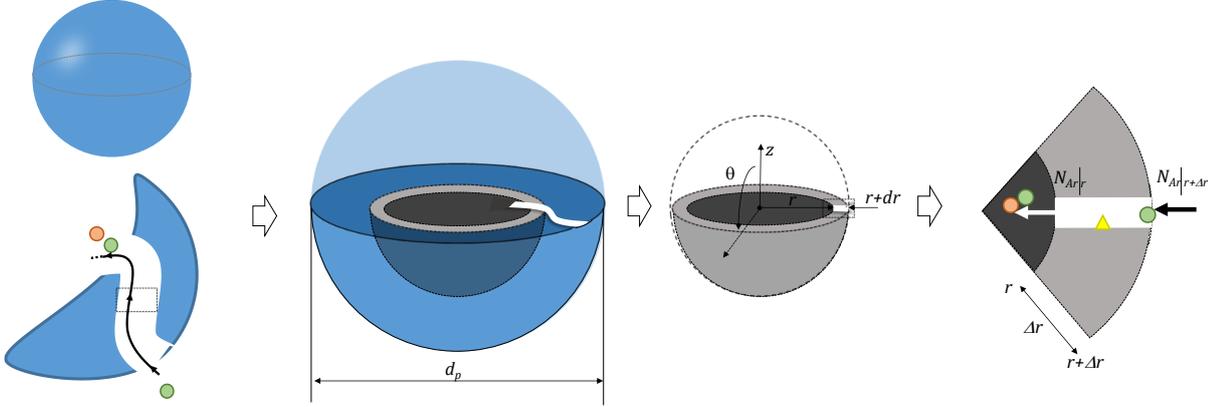


Figure 95 : bilan sur « une coquille » d'un volume infinitésimale d'une particule supposée sphérique

$$N_{Ar}|_r 4\pi r^2 - N_{Ar}|_{r+\Delta r} 4\pi (r + \Delta r)^2 + 4\pi r^2 \Delta r r_A = 0$$

Éq. 200

$$\frac{d}{dr} (r^2 N_{Ar}) = r^2 r_A$$

Éq. 201

$$N_{Ar} = -\frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \mathcal{D}_A \frac{dC_A}{dr}$$

Éq. 202

$$-\frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \mathcal{D}_A \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) + r_A = 0$$

Éq. 203

Pour obtenir le bilan sur l'ensemble du système, en régime transitoire, il suffit d'ajouter à l'Éq. 203, le bilan sur le lit, la relation d'équilibre de Langmuir et une expression de la loi de vitesse d'une éventuelle réaction chimique (ANNEXE 14) :

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_A}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \rho_p \frac{\partial C_{AS}}{\partial t} - \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \mathcal{D}_A \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) + r_A = 0$$

Éq. 204

7.16 ANNEXE 16 : Le lit fluidisé, en dernier recours

La mise en suspension de la charge solide par un flux ascendant gazeux, au sein d'une colonne, permet de travailler dans des conditions où le lit fixe génère des pertes de charges considérables. Aux faibles vitesses de gaz, la couche de solide reste au fond de la colonne. Mais il existe une vitesse minimale de fluidisation, u_{min} , où une expansion du lit est observé (Éq. 205).

$$\frac{1,8\rho_g}{\varepsilon_{lit}^3 d_p} u_{min.}^2 + \frac{160\mu_g(1 - \varepsilon_{lit})}{\varepsilon_{lit}^3 d_p^2} u_{min.} - g(\rho_s - \rho_g) = 0 \text{ cas où } Re > 6$$

Éq. 205

La transition entre l'état fixe et l'état fluidisé du lit de particules est atteinte. Les forces de frottement du gaz sur les particules équilibrent leur poids, ce qui génère une faible perte de charge qui prend la forme suivante au minimum de la fluidisation (Éq. 206) :

$$\Delta P = (\rho_s - \rho_g)gH(1 - \varepsilon_{lit})$$

Éq. 206

Au-delà de la vitesse minimum de fluidisation, le lit est dans un état fluidisé jusqu'à la création de cavités de fluide. C'est le phénomène de bullage qui entraîne des particules hors de la colonne. La vitesse atteinte est la vitesse dite d'entraînement, $u_{ent.}$. Elle s'exprime à partir de la loi d'Allen, habituellement utilisée, pour les nombres de Reynolds compris entre 1 et 500 (Éq. 207).

$$u_{ent.} = \left| 1,78 \cdot 10^{-2} \frac{d_p^3 (\rho_s - \rho_g)^2 g^2}{\rho_g \mu_g} \right|^{\frac{1}{3}}$$

Éq. 207

Le régime hydrodynamique d'un tel contacteur doit, pour fonctionner correctement, se situer entre ces deux vitesses : u_{min} et $u_{ent.}$.

Il existe toutefois un bémol. De nombreuses études ont montré que le lit fluidisé est hétérogène en concentration, peu sélectif, génère des courts-circuits rendant sa modélisation complexe^{695,696,697}. Et c'est tout naturellement qu'il est utilisé en dernier recours, lorsque le lit fixe n'est pas adapté ou que le réacteur parfaitement agité continu est exclu^{698,699}.

⁶⁹⁵ Villermaux, J. (1982). Génie de la réaction chimique. Technique et Documentation (Lavoisier). ISBN 2-85206-132-5

⁶⁹⁶ Kunii D. and Levenspiel O., « Fluidization engineering », Wiley, 1969.

⁶⁹⁷ Levenspiel, O. (1972). Chemical Reaction Engineering. 2nde édition, John Wiley & Sons, ISBN 0-471-53019-0

⁶⁹⁸ Bensabath, T., Monnier, H., & Glaude, P.-A. (2019). Acetylene pyrolysis in a jet-stirred-reactor for low pressure gas carburizing process - Experiments, kinetic modelling and mixing intensity investigations by CFD simulation. Chemical Engineering Science. 195, 810-819. doi: 10.1016/j.ces.2018.10.028

⁶⁹⁹ Bensabath, T., Monnier, H., Bardin-Monnier, N., & Glaude, P.-A. (2018). Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon formation during acetylene pyrolysis in a jet-stirred-reactor and numerical investigations of Residence Time Distribution using CFD simulations. Chemical Engineering Journal. doi:10.1016/j.cej.2018.10.181

7.17ANNEXE 17: Modélisation d'un four de cémentation gazeuse basse pression

Pour obtenir l'évolution des concentrations des composés en phase gazeuse et dans l'acier (ici le fer en 1^{ère} approximation) en fonction des paramètres opératoires (T, P, τ), un modèle chimique détaillé comme celui proposé par T. Bensabath qui comprend l'ensemble des réactions chimiques radicalaires est, *a priori*, nécessaire^{700,701,702,703,704,705}.

$k_i = A_i \exp(-E_i/RT)$				
n°	réaction	Expression de la vitesse, r_i mol/m ³ .s	A_i mol, m ³ , m ² , s	E_i kJ/mo l
1	$C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$	$r_1 = k_1 C_{C_2H_2} C_{H_2}^{0,36}$	$4,4 \cdot 10^3$	103,0
2	$C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$	$r_2 = k_2 C_{C_2H_4}^{0,5}$	$3,8 \cdot 10^7$	200,0
3	$C_2H_2 + 3H_2 \rightarrow 2CH_4$	$r_3 = k_3 C_{C_2H_2}^{0,35} C_{H_2}^{0,22}$	$1,4 \cdot 10^5$	150,0
4	$CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2$	$r_4 = k_4 C_{CH_4}^{0,21}$	$8,6 \cdot 10^6$	195,0
5	$C_2H_2 \rightarrow 2C_{(\rightarrow\text{acier})} + H_2$	$r_5 = k_5 C_{C_2H_2}^{1,9} / (1 + 18C_{H_2})$ [mol/m ² .s]	$5,5 \cdot 10^6$	165,0
6	$C_2H_2 + C_2H_2 \rightarrow C_4H_4$	$r_6 = k_6 C_{C_2H_2}^{1,6}$	$1,2 \cdot 10^5$	120,7
7	$C_4H_4 \rightarrow C_2H_2 + C_2H_2$	$r_7 = k_7 C_{C_4H_4}^{0,75}$	$1,0 \cdot 10^{15}$	335,2
8	$C_4H_4 + C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$	$r_8 = k_8 C_{C_2H_2}^{1,3} C_{C_4H_4}^{0,6}$	$1,8 \cdot 10^3$	64,5
9	$C_6H_6 \rightarrow 6C_{\text{carbone-suie}} + 3H_2$	$r_9 = k_9 C_{C_6H_6}^{0,75} / (1 + 22C_{H_2})$	$1,0 \cdot 10^3$	75,0

⁷⁰⁰ Norinaga, K., Deutschmann, O., Saegusa, N., & Hayashi, J. (2009). Analysis of pyrolysis products from light hydrocarbons and kinetic modeling for growth of polycyclic aromatic hydrocarbons with detailed chemistry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(1), 148–160. doi:10.1016/j.jaap.2009.05.001

⁷⁰¹ Ziegler, I., Fournet, R., & Marquaire, P.-M. (2005). Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73(2), 231–247. doi:10.1016/j.jaap.2005.03.007

⁷⁰² Sánchez, N. E., Callejas, A., Millera, A., Bilbao, R., & Alzueta, M. U. (2012). Formation of PAH and soot during acetylene pyrolysis at different gas residence times and reaction temperatures. *Energy*, 43(1), 30–36. doi:10.1016/j.energy.2011.12.009

⁷⁰³ Ziegler-Devin, I., Fournet, R., & Marquaire, P.-M. (2007). Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon: Part III: Experimental and modeling study of the formation of pyrocarbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79 1–2, 268–277. doi:10.1016/j.jaap.2006.10.004

⁷⁰⁴ Aranda, A., Murillo, R., García, T., & Mastral, A. M. (2012). Simulation and optimization of tyre-based steam activated carbons production for gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons abatement. *Chemical Engineering Journal*, 187, 123–132. doi:10.1016/j.cej.2012.01.108

⁷⁰⁵ Bensabath, T., Monnier, H., & Glaude, P.-A. (2016). Detailed kinetic modeling of the formation of toxic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) coming from pyrolysis in low-pressure gas carburizing conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122, 342–354. doi:10.1016/j.jaap.2016.09.007

Tableau 7: Mécanisme simplifié de la formation du benzène à partir d'acétylène – la réaction 5 est une réaction de surface – le carbone de la réaction 9 correspond à la suie et aux HAP générés. L'unité des A_i dépend de l'unité des k_i nécessaires pour obtenir des r_i en $\text{mol}/\text{m}^3\text{s}$ (ou $\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ pour r_5)

Cependant, son utilisation couplée aux équations de bilan matière est fastidieuse voire impossible de par le nombre d'équations mathématiques à résoudre (plus de 1 200). C'est la raison pour laquelle, un mécanisme simplifié de neuf réactions chimiques⁷⁰⁶ a été utilisé (Tableau 7). Il tient compte, entre autres, de la formation du carbone en surface des pièces métalliques, du benzène en phase gazeuse et du carbone-suie⁷⁰⁷ (ANNEXE 3). Ici le benzène est utilisé comme « traceur » car la quantité formée est, supposée, directement liée à celle de HAP générés⁷⁰⁸. L'utilisation de ce mécanisme est controversée car la réduction d'un modèle entraîne fatalement une perte d'information, surtout lorsque cette transformation passe de 1 200 à neuf équations. Toutefois, il peut être riche en enseignements et permettre de pousser davantage les investigations dans ce domaine.

Pour montrer l'influence des paramètres du procédé sur l'évolution de la concentration en benzène, un bilan matière sur chaque espèce a été effectué au sein d'un film gazeux d'épaisseur δ_1 proche de la surface de métal. La Figure 96 schématise les phénomènes de transports et de réactions en phase gazeuse, à la surface et au sein de la pièce métallique⁷⁰⁹.

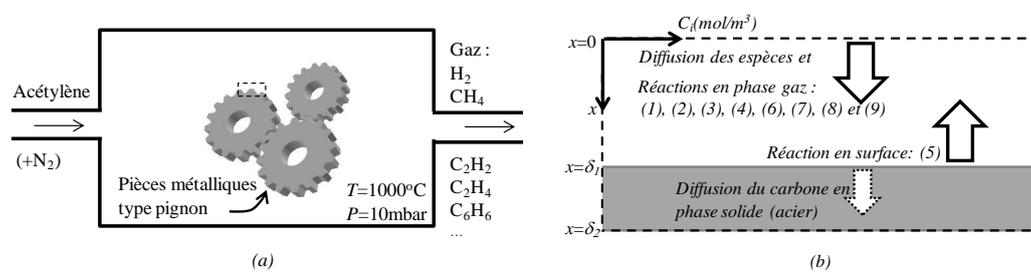


Figure 96 : (a) schéma simplifié du four de cémentation (fonctionnement continu) alimenté en acétylène avec en pointillé la zone de bilan matière – (b) dessin traduisant les différents transports par diffusion et les réactions en phase gazeuse et en surface – $T=1000^\circ\text{C}$, $P=10$ mbar (paramètres industriels)

Au sein de la phase continue, le réacteur est supposé parfaitement agité. La concentration des espèces est identique en tout point. La surface des pièces métalliques est entourée d'un film gazeux stagnant où l'acétylène diffuse vers la surface solide pour y réagir (réaction 5 – Tableau 7). L'hydrogène produit est transporté dans le film gazeux tandis que le carbone diffuse au sein de la pièce. Le film gazeux est supposé isotherme et isobare. La pression et la température sont régulées par le procédé, elles sont fixées à 8 kPa et 1 173 K (données industrielles ECM Tech. Grenoble). Les coefficients de diffusion des différents composés en phase gazeuse ont été déterminés en fonction de la pression et de la température (ANNEXE 6). Le bilan matière sur chaque espèce, en transitoire, en présence des réactions chimiques et sur l'élément de surface en phase gazeuse s'écrit (Éq. 208) :

706 Khan, R. U., Bajohr, S., Graf, F., & Reimert, R. (2007). Modeling of Acetylene Pyrolysis under Steel Vacuum Carburizing Conditions in a Tubular Flow Reactor. *Molecules*, 12(3), 290–296. doi:10.3390/12030290
 707 Le carbone-suie représente les HAP et des suies.
 708 Wang, H., & Frenklach, M. (1997). A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames. *Combustion and Flame*, 110(1-2), 173–221. doi:10.1016/s0010-2180(97)00068-0
 709 Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (1960). *Transport Phenomena*. Chemical Engineering Department, University of Wisconsin-Madison, John Wiley & Sons, Inc. New York. (Page 529).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \mathfrak{D}_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + r_i \quad \text{Éq. 208}$$

Il en est de même pour le carbone dans l'acier :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \mathfrak{D}_{\text{carbone/acier}} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad \text{Éq. 209}$$

Avec $\mathfrak{D}_{\text{carbone/acier}}$, le coefficient de diffusion du carbone dans l'acier qui s'exprime sous la forme d'une loi d'Arrhenius⁷¹⁰ :

$$\mathfrak{D}_{\text{carbone/acier}} = 10^{-5} \exp\left(-134 \times 10^3 / RT\right) \quad \text{Éq. 210}$$

A 1000°C, $\mathfrak{D}_{\text{carbone/acier}} = 3,177 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$

Les conditions initiales, à $t=0$, sont :

En phase gazeuse, $C_{C_2H_2} = C_0 = P_{C_2H_2,0} / RT$ et $C_i = 0$ ($P_{C_2H_2,0}$, pression partielle) Éq. 211

En phase solide, $C_{\text{carbone}} = 0,2\%$ en masse, par rapport à l'acier non allié (99,8% de fer). Éq. 212

Et comme conditions aux limites :

C.L.1. : en $x = 0$, $C_{C_2H_2} = C_0$ et pour les autres composés gazeux, $\partial C_i / \partial x = 0$ Éq. 213

Cette dernière condition provient des coefficients de diffusion qui sont très importants ; nous supposons que le transport des espèces est quasi-instantané dans la phase gaz et que leur concentration y est homogène.

C.L.2. En phase gazeuse : en $x = \delta_1 (= 1 \text{ cm})$,

Pour l'acétylène et l'hydrogène, $\mathfrak{D}_i \partial C_i / \partial x + r_i S/V = 0$ car la réaction (5) a lieu en surface, avec $S/V \approx 10/1$ (données industrielles ECM tech., Grenoble). Éq. 214

Pour les autres composés gazeux : $\partial C_i / \partial x = 0$, Éq. 215

C.L.3. En phase solide : en $x = \delta_1 (= 1 \text{ cm})$

Pour le carbone dans l'acier : $\mathfrak{D}_{\text{carbone/acier}} \partial C_{\text{carbone}} / \partial x + N_{\text{carbone}} = 0$, avec N_{carbone} le flux massique en carbone obtenu avec le terme réactif de la réaction 5. Éq. 216

C.L.4. En phase solide : en $x = \delta_2 (= 1 \text{ mm})$, $\partial C_{\text{carbone}} / \partial x = 0$ Éq. 217

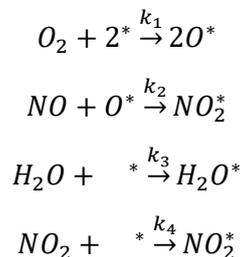
L'étude numérique a été effectuée avec le logiciel Matlab® en mettant en œuvre la méthode des différences finies. Pour faciliter la résolution du système d'équations différentielles, les variables utilisées sont sans dimension : $x^* = x/\delta_1$ ou x/δ_2 dans l'acier, $C^* = C/C_0$ et $t^* = t/t_0$ avec t_0 , le temps d'une séquence d'enrichissement.

⁷¹⁰ Khan, R. U., Bajohr, S., Graf, F., & Reimert, R. (2007). Modeling of Acetylene Pyrolysis under Steel Vacuum Carburizing Conditions in a Tubular Flow Reactor. *Molecules*, 12(3), 290–296. doi:10.3390/12030290

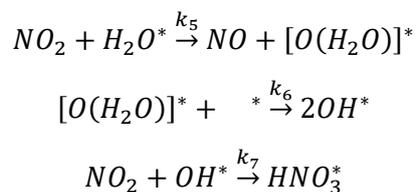
7.18ANNEXE 18 : Mécanismes de formation de NO, NO₂ et HNO₃ au sein d'une faujasite NaY

L'astérisque représente la surface de la faujasite. Il peut être le cation compensateur de charge.

Formation de NO₂⁷¹¹ :



Formation HNO₃⁷¹² :



⁷¹¹ Sedlmair, C., Gil, B., Seshan, K., Jentys, A., & Lercher, J. A. (2003). An in situ IR study of the NOx adsorption/reduction mechanism on modified Y zeolites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(9), 1897–1905. doi:10.1039/b209325a

⁷¹² Monticelli, O., Loenders, R., Jacobs, P. A., & Martens, J. A. (1999). NOx removal from exhaust gas from lean burn internal combustion engines through adsorption on FAU type zeolites cation exchanged with alkali metals and alkaline earth metals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 21(3), 215–220. doi:10.1016/s0926-3373(99)00025-9

7.19 ANNEXE 19 : Résumé du projet ANR NOA

L'émission de NO_x - monoxyde d'azote (NO) et dioxyde d'azote (NO₂) - par les moteurs dans un environnement de travail confiné sans ventilation et traitement d'échappement génère des problèmes majeurs de santé et de sécurité. En France, près de 800 000 travailleurs sont exposés à de telles émissions de NO_x hautement toxiques. Le projet NOA vise à développer un procédé d'adsorption des NO_x pour les véhicules non routiers grâce à un adsorbant efficace. Il sera transportable et placé en sortie d'échappement des véhicules. La cartouche de granulés adsorbants doit alors être changée car elle fonctionne en mode cumulatif, par adsorption gaz solide. Le système sera alors régénéré hors du véhicule, en différé dans le temps. Le principe retenu est basé sur l'adsorption gaz-solide de façon à augmenter l'efficacité du piégeage par rapport à la catalyse hétérogène à basse température. Des verrous technologiques restent à lever. Le système doit être à la fois sélectif, pour piéger les NO_x en limitant l'adsorption de l'eau et du dioxyde de carbone, et permettre une régénération des adsorbants. C'est la raison pour laquelle, une sélection de matériaux (MOF, zéolithes,) avec les propriétés requises sera effectuée grâce aux calculs DFT et GCMC. L'objectif est d'identifier les meilleurs adsorbants pour piéger les NO_x en présence d'eau et de CO₂. Les adsorbants les plus prometteurs seront synthétisés avec différentes morphologies et caractérisés. Un modèle phénoménologique basé sur les équations de bilan et de transfert de masse et de chaleur sera développé afin de prédire avec précision le profil de concentration de NO_x dans le temps à la sortie d'une colonne. Enfin, un dispositif transportable sera dimensionné et développé. Un transfert de technologie vers les entreprises sera effectué à la fin du projet. Ces différentes activités ne sont pas séquentielles dans le temps mais totalement imbriquées tout au long des étapes de développement. Le programme de travail est divisé en sept Work Packages sur les 48 mois, chaque WP comprenant de 1 à 5 tâches. Cinq équipes françaises sont impliquées dans ce projet: quatre universitaires et une association privée (coordinateur). Le consortium est complémentaire; il allie les avantages d'une recherche pluridisciplinaire, impliquant la chimie des matériaux, les analyses thermodynamiques et cinétiques, la modélisation multi-échelles (simulations moléculaires et simulations de procédés). Le transfert de technologie vers les entreprises pour le développement et la commercialisation du ou des matériaux optimisés et le procédé sélectionné seront traités par le coordinateur. Le projet NOA nécessite le recrutement de scientifiques comme deux doctorants, un post-doc (18 mois) et un master2 (6 mois). Il nécessite également l'achat d'un équipement de manométrie pour gaz corrosifs afin de réaliser les isothermes d'adsorption. Un accord de consortium sera établi entre les cinq partenaires au cours de la première année du projet. Le soutien financier demandé pour le projet NOA s'élève à 535 k€ pour quatre ans et à 131 hommes-mois de personnel permanent). L'impact scientifique se manifestera par (i) le partage des résultats de la recherche avec la communauté scientifique (conférences, publications) (ii) une prise de conscience du projet aux utilisateurs et au grand public (proposition d'un procédé viable et fiable) et (iii) diffuser les connaissances à des personnes extérieures au consortium par le biais d'activités de formation.

7.20ANNEXE 20 : Neuf principes généraux de la prévention inscrits dans le code du travail français

1. Éviter les risques, c'est supprimer le danger ou l'exposition au danger.
2. Évaluer les risques, c'est apprécier l'exposition au danger et l'importance du risque afin de prioriser les actions de prévention à mener.
3. Combattre les risques à la source, c'est intégrer la prévention le plus en amont possible, notamment dès la conception des lieux de travail, des équipements ou des modes opératoires.
4. Adapter le travail à l'Homme, en tenant compte des différences interindividuelles, dans le but de réduire les effets du travail sur la santé.
5. Tenir compte de l'évolution de la technique, c'est adapter la prévention aux évolutions techniques et organisationnelles.
6. Remplacer ce qui est dangereux par ce qui l'est moins, c'est éviter l'utilisation de procédés ou de produits dangereux lorsqu'un même résultat peut être obtenu avec une méthode présentant des dangers moindres.
7. Planifier la prévention en intégrant technique, organisation et conditions de travail, relations sociales et environnement.
8. Donner la priorité aux mesures de protection collective et n'utiliser les équipements de protection individuelle qu'en complément des protections collectives si elles se révèlent insuffisantes.
9. Donner les instructions appropriées aux salariés, c'est former et informer les salariés afin qu'ils connaissent les risques et les mesures de prévention.

7.21 ANNEXE 21 : Substituer un produit et un procédé

La substitution des produits classés CMR ou le changement des procédés voire des conditions opératoires passe par le chemin de l'innovation. Pourquoi s'intéresser à intensifier les transferts de matière et de chaleur afin de miniaturiser une technique de traitement pour capturer le tétrachloroéthylène dans l'air, utilisé dans les *pressings* ?^{713,714,715} Avec le recul, il aurait été plus judicieux d'opter pour la substitution, à raison, avec de nouvelles techniques à base principalement d'eau comme le procédé aqua-nettoyage utilisé maintenant. Est-ce pour autant une innovation ? Oui puisqu'il s'agit d'un nouveau procédé qui a un impact économique. Adhère-t-il aux douze principes de l'ingénierie verte⁷¹⁶ ? Rien n'est moins sûr : ce procédé doit consommer de l'eau qu'il est nécessaire par la suite de traiter. On est aussi en droit de se demander si le « nettoyage à sec » est nécessaire au XXI^{ème} siècle avec l'évolution des machines à laver et des matériaux dans le domaine du textile. Ainsi, au lieu d'appliquer son savoir et savoir-faire à un problème à résoudre peut-être est-il plus judicieux de prendre du recul pour proposer une voie plus appropriée.

Par exemple, le traitement des gaz d'échappement des moteurs diesel n'est plus un verrou scientifique ou technologie pour les constructeurs. Si certains véhicules non routiers n'en sont pas équipés, il faut chercher la raison ailleurs. En dehors du manque d'efficacité de la catalyse à cause des nombreux démarrages à froid (cas des NO_x, ANNEXE 5), les procédés nécessitent d'utiliser un panel de matériaux compatibles avec les transformations catalytiques (FAP, oxydation du CO, réduction des NO_x, etc). Il s'agit du catalyseur (métaux nobles) et du média adsorbant (zéolithes) sur lequel le premier est imprégné. Le coût de l'ensemble n'est pas à négliger. En dehors du coût, l'utilisation de métaux nobles n'est pas anodine pour l'environnement. Au cours de la durée de vie du pot catalytique, il n'est pas rare que du catalyseur soit extrait du substrat et relargué vers le milieu extérieur. Aussi, qu'en est-il du traitement des pots catalytiques des lignes d'échappement de moteurs thermiques en fin de vie ? Du recyclage ? Des réserves mondiales ?

Dans le contexte de transition écologique où la tendance générale est à diminuer l'empreinte carbone des activités de chantiers, le recours à des moteurs électriques alimentés par des batteries apparaît être à moyen terme une solution alternative en pleine rupture technologique pour bien entendu l'environnement mais aussi la réduction du risque chimique. Citons Caterpillar et Pon Equipment qui ont réussi à électrifier un tractopelle pourtant gros consommateurs d'énergie (26 tonnes - 300 kWh) et qui doit contenir d'imposantes batteries pour fonctionner aussi efficacement que son équivalent diesel ; Liebherr et sa foreuse « 100% » électrique ou encore le e-dumper géant des sociétés Lithium Storage GmbH et Kuhn Schweich AG doté d'une batterie de 700 kWh qui est actuellement le plus gros véhicule électrique (sur pneus) au monde.

Les constructeurs s'intéressent aussi à l'hydrogène via l'implantation de pile à combustible au sein des véhicules. Caterpillar équipe ses moteurs en partenariat avec FlexFuel de systèmes de réduction de carburant diesel par injection d'hydrogène industriel. Il s'agit à ce jour d'une utilisation principalement sur bateaux et trains. L'équipement de véhicules à moteur 100% hydrogène comme le fait le groupe

⁷¹³ H. Monnier; L. Falk; F. Lapique; R. Hadjoudj; C. Roizard (2010). Intensification of G/L absorption in microstructured falling film. Application to the treatment of chlorinated VOC's - part I: Comparison between structured and microstructured packings in absorption devices. , 65(24), 6425-6434. doi:10.1016/j.ces.2010.09.027

⁷¹⁴ Hubert Monnier; Laurent Falk (2011). Intensification of G/L absorption in microstructured falling film. Application to the treatment of chlorinated VOC's - part II: Modeling and geometric optimization. , 66(12), 2475-2490. doi:10.1016/j.ces.2011.01.016

⁷¹⁵ Neïla Mhiri; Hubert Monnier; Laurent Falk (2011). Intensification of the G/L absorption in microstructured falling film application to the treatment of chlorinated VOC's. Part III: Influence of gas thickness channel on mass transfer. , 66(23), 5989-6001. doi:10.1016/j.ces.2011.08.021

⁷¹⁶ Anastas, P. T., & Zimmerman, J. B. (2003). Peer Reviewed: Design Through the 12 Principles of Green Engineering. Environmental Science & Technology, 37(5), 94A-101A. doi:10.1021/es032373g

Toyota, en partenariat avec Ivys, McPhy et PDC machines, pour ses engins de manutention est en pleine essor pour équiper les engins de chantier de chez Volvo Trucks et Caterpillar.

Le changement de mode de motorisation résout le problème d'échappement dans l'environnement des NO_x, des particules de suies et par la même occasion le CO₂. En contrepartie, ces nouvelles solutions demandent l'utilisation de métaux nobles en grande quantité : cobalt, nickel, lithium, etc. Leurs ressources vont progressivement diminuer dans le temps. En revanche, leurs réserves vont croître dans les prochaines décennies du fait de gisements actuellement non exploités. L'engouement actuel pour l'utilisation des batteries pour l'automobile électrique au détriment du diesel risque de retomber lorsqu'il faudra prendre en compte l'augmentation du prix de la tonne des métaux et terres rares et le coût de leur recyclage. Car l'exploitation des gisements va être de plus en plus coûteux. Tout simplement parce que (i) les minerais sont de moins en moins concentrés en produits d'intérêt. Avec moins de découvertes géologiques majeures, la tendance est à une baisse de la concentration moyenne des minerais, et (ii) l'extraction demande beaucoup d'énergie. Actuellement, 8 à 10 % de l'énergie primaire est consacrée à extraire et raffiner les ressources métalliques⁷¹⁷. Et cela ne fera qu'augmenter.

Bien entendu, nous avons à notre disposition les énergies renouvelables comme le solaire et l'éolien. Mais les rendements sont faibles : 20% pour les panneaux photovoltaïques, 59% maximum avec les éoliennes⁷¹⁸. Par ailleurs, ces procédés sont (aussi) très dépendants de métaux nobles. L'Ademe insiste sur l'importante consommation de dysprosium et le néodyme dans les aimants des éoliennes, environ 70 tonnes en 2018 en France⁷¹⁹. Les panneaux solaires ne contiennent pas de terres rares mais des métaux tels que le tellure, le cadmium, l'indium ou l'argent dont l'extraction sera problématique à moyen terme.

En ce qui concerne le nucléaire, selon l'Agence Internationale de l'Energie Atomique, les ressources mondiales en uranium représentent à ce jour près de six millions de tonnes, soit l'équivalent d'un siècle de consommation au rythme actuel durant lequel la question du traitement des déchets sera toujours aussi brûlante.

Au final, dans la lutte contre le changement climatique et la consommation d'énergie fossile, l'homme a recours à des matériaux qui (i) demande de l'énergie pour être extrait et (ii) qu'il ne sait pas encore recycler et valoriser. D'un point de vue de l'hygiène et de la santé au travail c'est regrettable car les risques encourus lors du traitement des déchets est peu intégré aux solutions proposées (§.3, Savoir-faire page 131). Retour à la case départ. La conclusion appelle à un changement de comportement de la société. Evidemment, des innovations verront le jour durant les prochains siècles. Mais pour rendre nos sociétés durables, il faudra les orienter vers une économie de ressources⁷²⁰.

En patientant, l'électrique semble être la meilleure des voies à prendre, avec le nucléaire comme énergie primaire. Le recours aux techniques d'épuration des gaz d'échappement est nécessaire pour les engins en activités surtout que le moteur thermique a peu de chance de disparaître au XXI siècle. C'est pourquoi, il est primordial de développer une recherche innovante basée sur les propriétés de surface de matériaux en prenant en compte les critères de durabilité. Les matériaux sont importants dans notre quotidien, mais leur production doit tenir compte des actions collatérales et néfastes qu'elles pourraient engendrer sur l'humain et son environnement.

⁷¹⁷ Bihouix, P. et de Guillebon, B. Quel futur pour les métaux ? : Raréfaction des métaux : un nouveau défi pour la société EDP Sciences 1ère Edition 2010. EAN13 (Livre papier) : 9782759805495

⁷¹⁸ Laffitte, P. et Saunier, C. Les apports de la science et de la technologie au développement durable » tome I : « Changement climatique et transition énergétique : dépasser la crise ». Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 2006.

⁷¹⁹ Ademe, Terres rares, énergies renouvelables et stockage d'énergie, novembre 2019.

⁷²⁰ Bihouix, P. et de Guillebon, B. Quel futur pour les métaux ? : Raréfaction des métaux : un nouveau défi pour la société EDP Sciences 1ère édition 2010. EAN13 (Livre papier) : 9782759805495

Il s'agit de la première des actions à effectuer. Elle n'est pas triviale puisqu'elle demande de l'innovation et une certaine acceptation par la société de la solution. Lorsque la substitution n'est pas possible, la réduction du risque est *de facto*. Cela ne signifie pas nécessairement que la voie de recherche choisie est plus simple. Mais elle doit être viable à long terme et économique. Pourquoi transformer les « recettes » des fours de cémentation gazeuse basse pression pour réduire la quantité de HAP ? Les HAP y seront toujours présents. En revanche, ces derniers se retrouvent principalement condensés dans les canalisations froides en aval du four (ANNEXE 1). L'étude d'un filtre, pour accumuler les suies, placé en sortie du four et interchangeable suffit peut-être à transformer un procédé problématique en terme de santé au travail en un procédé plus propre et plus sûr, à moindre coût (ANNEXE 22).

7.22 ANNEXE 22 : Fiabilité d'un électrofiltre pour traiter les HAP en cémentation gazeuse basse pression

Lorsque les HAP se forment au sein d'un procédé de pyrolyse, la température (et parfois la pression) est telle que l'ensemble des produits est sous forme de gaz (Figure 97). Ce n'est qu'en sortie du procédé (canalisation, cheminée) que les HAP se condensent et se solidifient suite à un abaissement de la température. Les HAP se retrouvent sous forme de « goudrons » si du propane est utilisé ou de dépôt de poussières avec l'acétylène⁷²¹. La phase gazeuse ne contient quasiment plus de HAP tant leur pression de vapeur saturante est faible. Exemple : $P_{B(a)P}^{\circ} < 1$ mbar à 20°C alors que l'eau (pour fixer les idées) $P_{eau}^{\circ} = 23,4$ mbar à la même température⁷²². La solution proposée ne va pas à l'encontre du changement d'état. Au contraire, il s'agit de l'utiliser et de le contrôler en le localisant afin d'éviter la propagation des sous-produits solides dans l'ensemble du procédé. Après la condensation, une séparation gaz-solide à partir d'un électrofiltre peut être imaginé. Un filtre classique pourrait engendrer rapidement une perte de charge trop importante qui ne permettra plus à la pompe à vide à maintenir le vide de 8 kPa. Le traitement doit s'effectuer en aval de la zone de réaction au plus près de la sortie.

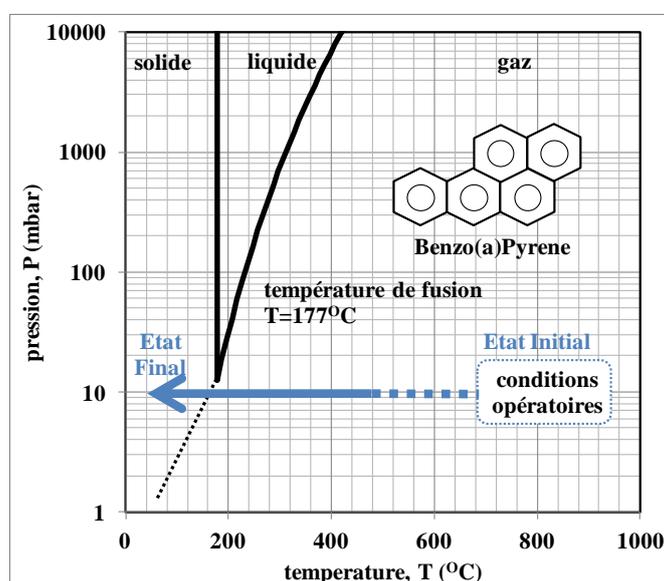


Figure 97 : Diagramme de phases du B(a)P et schéma de procédé du traitement post-pyrolyse- courbe de pression de vapeur saturante obtenue à partir de la loi d'Antoine⁷²³

Le couplage d'un condenseur avec un électrofiltre peut permettre de séparer les particules ultra fines (PUF).

Néanmoins les verrous scientifiques et technologiques sont nombreux. A commencer par la cristallisation qui ne doit pas avoir lieu à la surface des canalisations mais au sein de la phase gazeuse. Cela peut être atteint par dilution avec un gaz inerte tel que le diazote. Le changement d'état doit s'effectuer à une pression inférieure à 10 mbar afin d'effectuer une « sublimation inverse ». Ce choix nécessite pour l'industriel un investissement mais le coût de fonctionnement est quasiment nul car il ne demande pas un grand apport énergétique ou l'utilisation d'un tiers corps. Le verrou technologique et scientifique se situe sur le dimensionnement de l'électrofiltre qui doit être effectué pour des installations

⁷²¹ Catherine Champmartin, Fanny Jeandel, Hubert Monnier, Traitements thermiques : recommandations pour limiter l'exposition aux HAP, Hygiène et sécurité du travail, INRS Collection Notes techniques NT 27, juin 2015

⁷²² IWAIR, 1998

⁷²³ IWAIR, 1998

de tailles modestes : débit gaz $<2000 \text{ m}^3/\text{h}$. Et puis, à cause de la basse pression, la quantité de matière gazeuse à charger électriquement est diminuée ce qui, *a priori*, entraînera une diminution de l'efficacité. Les modèles habituellement utilisés sont valables à la pression atmosphérique. Il sera nécessaire de reprendre les bases d'une telle séparation en prenant en compte le libre parcours moyen des molécules et leur nombre.

7.23 ANNEXE 23 : Analyse de sensibilité - Méthode de criblage de Morris

La méthode de Morris est une des méthodes d'analyse de la sensibilité les plus simples d'utilisation. Elle fait partie des méthodes OAT (One At a Time) qui signifie qu'une seule variation d'un processus peut être exploré à la fois. En cémentation gazeuse basse pression, les paramètres d'entrées sont les variables comme la température ou la pression du procédé ; elles sont notées X_k avec k leur nombre. Les paramètres de sorties du modèle appelés communément « les sorties » sont la quantité de HAP générée, la quantité d'acétylène utilisée, le temps de cémentation.

Le principe de la méthode s'appuie sur un modèle comprenant k entrées dont la sortie est notée $Y = Y(X_1, X_2, \dots, X_k)$.

Soit $d_{i,j}(Y)$ la variation de la sortie Y sur la trajectoire i ($i = 1, \dots, r$) relative au domaine de variation du facteur X_j . Par exemple, pour la température celle-ci doit être comprise entre 800 °C et 1 100°C. L'intervalle est découpé en nombre d'intervalles identiques.

Deux grandeurs statistiques sont définies, Éq. 218^e et Éq. 219:

$$\mu_j = \frac{1}{r} \sum_{i=1}^r |d_{i,j}(Y)|$$

Éq. 218

Qui correspond à la moyenne des valeurs absolues,

Et,

$$\sigma_j = \sqrt{\frac{1}{(r-1)} \sum_{i=1}^r (d_{i,j}(Y) - \mu_j)^2}$$

Éq. 219

Pour une grandeur de sortie, il suffit de tracer σ_j en fonction de μ_j de chaque entrée j étudiée.

Si les effets d'une l'entrée a peu d'influence sur une sortie, alors son point de coordonnées (μ_j, σ_j) est proche de l'origine (0,0).

Si les effets sont importants et linéaires alors le point est situé à droite sur l'axe des abscisses, aux forts μ_j .

Si les effets sont importants et non-linéaires ou incluent de l'interaction avec d'autres facteurs, alors le point est situé en haut sur l'axe des ordonnées, aux forts σ_j .

7.24 ANNEXE 24 : Hypothèse du réacteur piston – nombre de Péclet, Pe

Un réacteur tubulaire en écoulement dit *piston* se différencie d'un réacteur tubulaire « réel » de par l'absence de dispersion. L'écart à l'idéalité est quantifié par le nombre de Péclet, Pe (Éq. 220):

$$Pe = \frac{\bar{u}H}{\mathbb{D}_A}$$

Éq. 220

où \bar{u} représente la vitesse moyenne du gaz en fût vide, H la longueur (hauteur) du réacteur et \mathbb{D}_A le coefficient de dispersion axiale. Ce dernier peut être calculé en régime laminaire par la relation de Taylor et Aris^{724,725} (Éq. 221) :

$$\mathbb{D}_A = D_A + \frac{1}{192} \frac{\bar{u}^2 D^2}{D_A}$$

Éq. 221

où D représente le diamètre du réacteur tubulaire et D_A la diffusion moléculaire du composé A . Dans l'exemple de la cémentation gazeuse basse pression, la composition de la phase gazeuse est supposée être constituée d'acétylène dilué dans de l'azote. L'espèce A représente donc l'acétylène à 8 kPa et 1173K, elle est estimée à (§ Phénomène de transport, page 68) :

$$D_A = 25,3 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Un réacteur tubulaire peut être représenté par une cascade de réacteurs parfaitement agités (RPA). Le nombre de RPA nécessaire, noté N , permet également de quantifier l'écart entre le tube et un réacteur *piston* idéal. Plus le nombre de RPA est important pour discrétiser l'écoulement, plus le réacteur tubulaire tend vers l'écoulement idéal, *piston*. N est relié au nombre de Péclet par la relation suivante⁷²⁶:

$$Pe = 2(N - 1)$$

Les calculs ont été réalisées à des vitesses et des temps de passage avec comme consigne que la perte de charge occasionnée ne dépasse pas 50% de la pression de travail. Le Tableau 8 regroupe les valeurs numériques du coefficient de dispersion axiale et du nombre de Péclet pour différents temps de passage, ainsi que les valeurs de N correspondantes. La partie de droite caractérise la zone qui se situe en amont de l'espace réactionnel.

⁷²⁴ Levenspiel, O. (1972). Chemical reaction engineering, 2ème édition, Wiley International Edition

⁷²⁵ Bird, R.B., Stewart, W.E., & Lightfoot, E.N. (1960). Transport phenomena, Wiley International Edition

⁷²⁶ Villiermaux, J. (1993). Génie de la réaction chimique - conception et fonctionnement des réacteurs, 2ème édition revue et augmentée, Tec & Doc Lavoisier

Grandeur	Zone réactive contenant le solide ($D = 1\text{ mm}, H = 50\text{ mm}$)				Tube amont avec espace annulaire et cône ($D_{hyd.} = 6,6\text{ mm}, H = 400\text{ mm}$)
$\tau (s)$	0.07	0.06	0.02	0.01	4,2
$\mathbb{D}_A (cm^2 s^{-1})$	27,5	27,9	39,7	121,1	28,9
$Pe(-)$	13,4	15,5	32,7	28,6	233
$N(-)$	8	9	17	15	117

Tableau 8 : Nombre de Péclet Pe et nombre de RPA en série N correspondant en fonction du temps de passage τ calculés au sein de la zone réactionnelle et dans la partie placée en amont de cette dernière – cas de la pyrolyse de l'acétylène dans l'exemple de la cémentation gazeuse basse pression - $P=8\text{kPa}$, $T=1173\text{K}$

Lorsque le nombre de Péclet est inférieur à 10, le réacteur est dispersif ; lorsqu'il est supérieur à 50, le réacteur est peu dispersif ; à partir de 100, le réacteur peut être considéré comme un *piston* idéal⁷²⁷. Le nombre de Péclet de la zone réactionnelle varie entre 13 et 28, ce qui correspond à un nombre de RPA en cascade variant entre 8 et 15. Au regard de ces valeurs, la zone réactionnelle fonctionne en régime dispersif. Cependant, l'ajout de la partie en amont laisse à penser que l'ensemble peut être considéré comme assez proche d'un réacteur *piston* puisque le nombre de Péclet est bien supérieur à 100.

⁷²⁷ Villiermaux, J. (1993). Génie de la réaction chimique - conception et fonctionnement des réacteurs, 2ème édition revue et augmentée, Tec & Doc Lavoisier

7.25 ANNEXE 25 : Plan du réacteur à lit fixe pour étudier la réaction de surface en cémentation gazeuse basse pression

Le réacteur tubulaire à lit fixe a été dimensionné (longueur et diamètre du lit granulaire, débit de gaz et diamètre moyen des granulés) afin que (i) la condition d'écoulement *piston* soit respectée, (ii) l'absence de limitation du transfert interne et externe soit assurée, (iii) le milieu soit homogène en température (le transport de la chaleur est rapide) et (iv) la perte de charge occasionnée par le lit de bille de fer soit acceptable. Ces choix permettent à l'expérimentateur de se focaliser uniquement sur le mécanisme de réaction chimique de surface.

Le réacteur tubulaire est constitué de quatre pièces en quartz (Figure 98 et Figure 99). Les éléments s'imbriquent les uns dans les autres. La pièce de couleur violette est dimensionnée afin de (i) réduire le temps le séjour du gaz dans la première partie de four et éviter la pyrolyse de l'acétylène en dehors du réacteur, (ii) préparer un écoulement *piston* avant l'entrée du réacteur. La pièce verte est le cœur du réacteur. Elle contient les billes de fer. Elle est munie d'un fritté (orange) et de canalisations autour du réacteur pour y insérer des thermocouples afin d'atteindre une température de peau et s'assurer que le réacteur est homogène en température. La pièce bleue évite au lit d'être fluidisé et permet au gaz de sortir du four le plus rapidement possible grâce à un espace annulaire.

Le schéma n'est pas à l'échelle. Chaque pièce est numérotée et de couleur différente. Les lettres allant de A à H sont des coupes pour mieux comprendre le schéma. Les cotes sont en millimètres. Les angles sont en degrés. Certaines cotes sont précises d'autre moins (~) car elles ne nécessitent pas ce degré de précision. La pièce n° 4 de couleur bleue est en trois exemplaires afin de réduire est d'augmenter l'espace dédié au lit granulaire.

La Figure 100 et la Figure 101 représentent d'une part des zooms du réacteur afin d'apporter davantage d'explications quant au passage du gaz et d'autres part les raccords flexibles et l'étanchéité quartz-quartz adoptées.

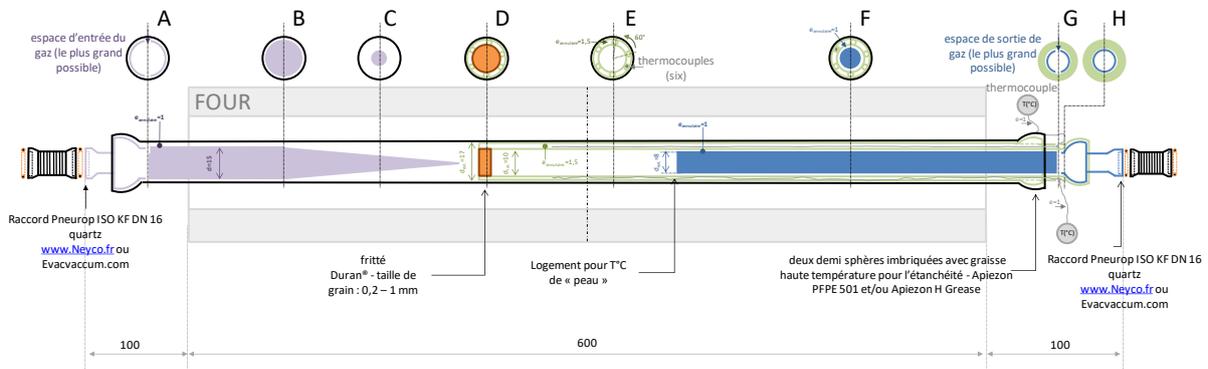
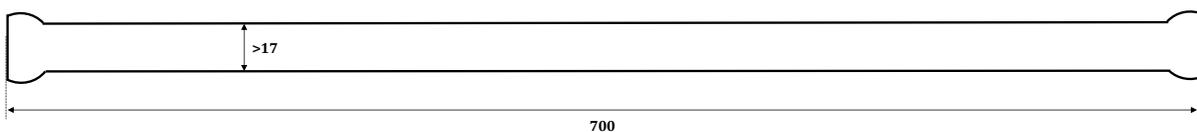
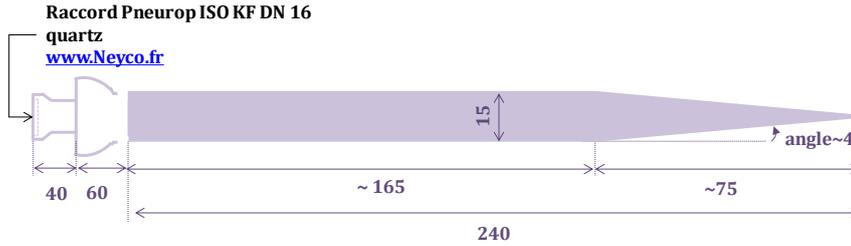


Figure 98 : Plan du réacteur à lit fixe en quartz pour l'étude de (s) réaction (s) de surface gaz -solide en cémentation gazeuse basse pression (8kPa absolue) et 950°C

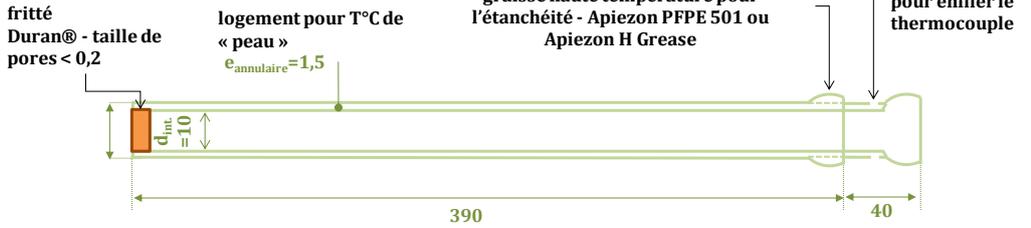
PIECE n°1 Noire



PIECE n°2 violette



PIECE n°3 verte



PIECE n°4 bleue

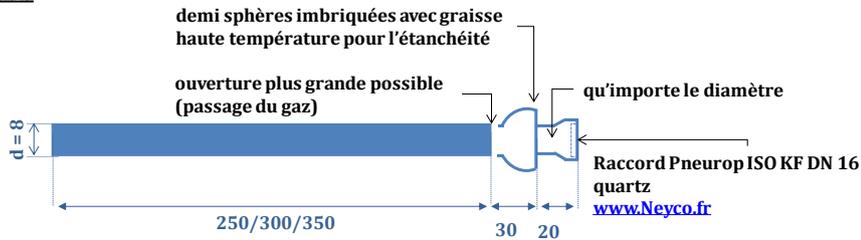


Figure 99 : Dimensions des pièces du réacteur a lit fixe

ZOOMS : passage du gaz

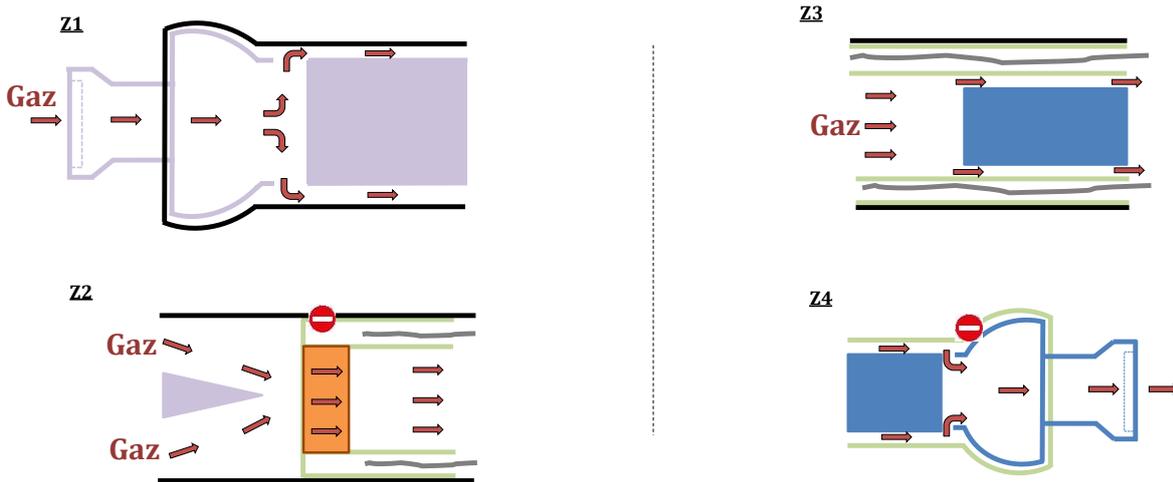
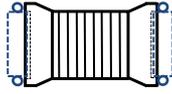


Figure 100 : Zooms de différentes parties afin d'illustrer le passage de la phase gazeuse



Flexible (70 mm) ou (**soufflet 55 mm**) ISO KF DN 16
Téflon® ou Inox avec anneau en Téflon®
Joins en Viton® www.Neyco.fr



Demi sphères imbriquées avec graisse haute température pour
l'étanchéité - Apiezon PFPE 501 et/ou Apiezon H Grease et pince

Figure 101 : Flexible en Inox et étanchéité quartz-quartz

7.26ANNEXE 26 : Synthèse de la NiY et de la NiX – échange du cation compensateur de charge

A l'échelle microscopique, le choix du media poreux dépend de sa nature, sa structure, sa porosité, son aire spécifique, sa facilité à être aggloméré, imprégné, régénéré, etc. Ici, l'objectif n'est pas de choisir un matériau existant et l'utiliser mais bien de l'imaginer, le synthétiser et le caractériser. La méthodologie mise en œuvre est classique, robuste et validée par de nombreux laboratoires de recherche qui travaillent autour du développement de matériaux spécifiques. Il s'agit d'effectuer un échange cationique de l'ion compensateur de charge qui se situe au sein des cages ou dans les fenêtres de la structure zéolithique (Figure 102).

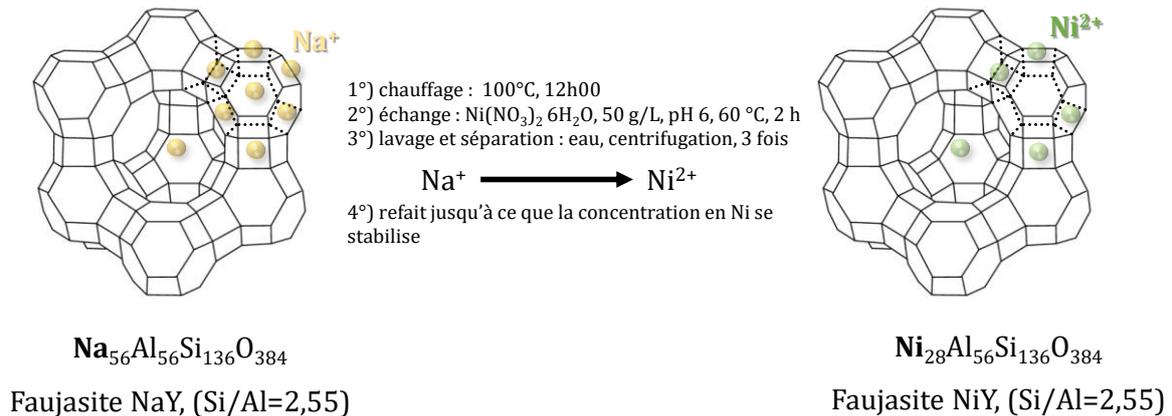
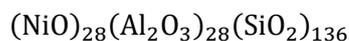


Figure 102 : Schéma de l'échange du cation compensateur de charge dans une zéolithe – cas de la faujasite Y (Si/Al=2,55) avec un changement entre un monovalent (ion sodium) et un divalent (ion nickel) – représentation des atomes sur une partie de la maille dans le cas où l'échange est total

Dans l'exemple de la Figure 102, l'échange a été réalisé à partir de la faujasite NaY dont le rapport Si/Al est de 2,55. Des campagnes de tests ont été menées avec différents protocoles opératoires afin de déterminer celui qui permet d'atteindre le meilleur rendement. Ce dernier est défini en fonction de la quantité maximale de Nickel pouvant être incorporée à la structure. A partir de la formule brute d'une maille de faujasite NaY Si/Al=2,55 et de la valence des cations, la quantité maximale de nickel, en mol, ne peut pas être supérieure à la moitié de celle des ions sodium.

Calcul de la quantité maximale de nickel incorporée à partir de la NaY (Si/Al=2,55)

La formule brute de la faujasite NiY (Si/Al=2,55), Ni₂₈Al₅₆Si₁₃₆O₃₈₄ s'écrit sous la forme suivant afin d'être en accord avec les données des analyses en fluorescence X :



La masse totale s'exprime de la façon suivante :

$$m_{\text{totale}} = 28 \times (M_{\text{Ni}} + M_{\text{O}}) + 28 \times (2M_{\text{Al}} + 3M_{\text{O}}) + 136 \times (M_{\text{Si}} + 2M_{\text{O}})$$

La masse de NiO étant :

$$m_{\text{NiO}} = 28 \times (M_{\text{Ni}} + M_{\text{O}})$$

Il vient :

$$m_{\text{totale}} = 2\,100 + 2\,856 + 8\,160 = 13\,116\text{g}$$

Dont, $m_{\text{NiO}} = 2\,100\text{g}$

La teneur maximale d'un échantillon échangé est de :

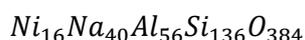
$$\%_{NiO_{max}} = \frac{m_{NiO}}{m_{totale}} = \frac{2\ 100}{13\ 116} \approx 0,160$$

Soit, approximativement, 16 % en masse de NiO ce qui revient à 16% en masse de nickel.

Calcul de la quantité de nickel incorporée uniquement dans les super cages :

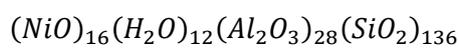
A priori, lors de l'adsorption du NO et du NO₂, les molécules de gaz sont trop volumineuses pour s'insérer dans les cages D6R et sodalite car les entrées (fenêtres) sont trop étroites. Seules les supercages sont concernées. Ainsi, si l'objectif est uniquement d'étudier le piégeage des NO_x, il n'est pas nécessaire d'échanger les cations dans les petites cages. Le nombre d'échanges est donc réduit. Dans une maille de faujasite, le nombre de supercages est de 32 pour seulement 12 D6R et 12 sodalite. Le rendement doit tenir compte de ces données.

Soit m_{totale} , la masse d'une maille de faujasite où une partie des cations sodium a été échangé avec du Nickel. La formule brute de la maille de faujasite qui doit être synthétisée est la suivante :



Le nombre d'ions Nickel est au maximum de 16 puisque seules 32 supercages qui contiennent des Na⁺ sont concernées et la moitié seulement d'entre elles seront échangées de par la différence de valence des deux cations.

La formule brute ci-dessus, s'écrit sous la forme suivant en faisant apparaître les liaisons chimiques entre les éléments et l'oxygène. L'objectif est toujours de faciliter le travail en utilisant les données des analyses en fluorescence X :



La masse totale s'exprime de la façon suivante :

$$m_{totale} = 16 \times (M_{Ni} + M_O) + 12 \times (2M_{Na} + M_O) + 28 \times (2M_{Al} + 3M_O) + 136 \times (M_{Si} + 2M_O)$$

La masse de NiO étant :

$$m_{NiO} = 16 \times (M_{Ni} + M_O)$$

Il vient :

$$m_{totale} = 1\ 200 + 744 + 2\ 856 + 8\ 160 = 12\ 900\text{g}$$

$$\text{Dont } m_{NiO} = 1\ 200\text{g}$$

La teneur maximale d'un échantillon échangé ne peut ainsi pas dépasser les :

$$\%_{NiO_{max}} = \frac{m_{NiO}}{m_{totale}} = \frac{1\ 200}{12\ 900} \approx 0,093$$

Soit, 9,3 %

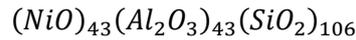
En conclusion, la proportion de site pouvant être atteint par le cation nickel est approximativement compris entre 10% et 16% de la masse de la zéolithe.

Calcul de la quantité maximale de nickel incorporée à partir de la NaX (Si/Al=1,23)

La formule brute de la NiX obtenue à partir de la NaX (13X) de Sigma-Aldrich ($Na_{86}Al_{86}Si_{106}O_{384}$) s'écrit sous la forme suivant :



Soit :



La masse totale s'exprime de la façon suivante :

$$m_{totale} = 43 \times (M_{Ni} + M_O) + 43 \times (2M_{Al} + 3M_O) + 106 \times (M_{Si} + 2M_O)$$

La masse de NiO étant :

$$m_{NiO} = 43 \times (M_{Ni} + M_O)$$

Il vient :

$$m_{totale} = 13\,971\text{g}$$

Dont, $m_{NiO} = 3\,225\text{g}$

La teneur maximale d'un échantillon échangé est de :

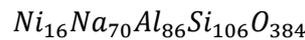
$$\%_{NiO_{max}} = \frac{m_{NiO}}{m_{totale}} = \frac{3\,225}{13\,971} \approx 0,23$$

Soit, 23 % en masse

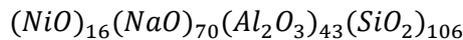
Calcul de la quantité de nickel incorporée uniquement dans les supercages

Dans une maille de faujasite, le nombre de supercages est de 32 pour seulement 12 D6R et 12 sodalite.

La formule prend la forme suivante :



Soit :



La masse totale s'exprime de la façon suivante :

$$m_{totale} = 16 \times (M_{Ni} + M_O) + 70 \times (2M_{Na} + M_O) + 43 \times (2M_{Al} + 3M_O) + 106 \times (M_{Si} + 2M_O)$$

La masse de NiO étant :

$$m_{NiO} = 16 \times (M_{Ni} + M_O)$$

Il vient :

$$m_{totale} = 1\,200 + 4\,386 + 4\,340 + 6\,360 = 16\,286\text{g}$$

Dont $m_{NiO} = 1\,200\text{g}$

La teneur maximale d'un échantillon échangé ne peut ainsi pas dépasser les :

$$\%_{NiO_{max}} = \frac{m_{NiO}}{m_{totale}} = \frac{1\,200}{16\,286} \approx 0,074$$

Soit, 7,4 %

En conclusion, la proportion de site pouvant être atteinte par le cation nickel est approximativement compris entre 23% et 7% de la masse de la zéolithe.

Protocole d'échange^{728,729}

La première étape du protocole est de calciner la zéolithe à 500 °C pendant trois heures sous courant d'azote pour éliminer les impuretés piégées dans les pores à commencer par l'eau. La température peut atteindre les 700°C mais au-delà on prend le risque d'abîmer le squelette et de réduire la cristallinité de la zéolithe.

Une seconde étape consiste à effectuer un échange en milieu acide. En effet, afin d'éviter la formation d'hydroxyde de nickel (Figure 103), la solution doit avoir un pH inférieur à 7. Des essais ont été effectués à un pH compris entre 3 et de 5. Les analyses en DRX ont montré que le réseau cristallin est très endommagé lorsque le pH est proche de 3. C'est à mettre en parallèle avec les résultats d'analyses en fluorescence X qui indiquent une diminution très importante de la teneur en aluminium (Tableau 9). Par ailleurs, la composition en NiO passe de 2,1 10⁻³ % (pour ainsi dire zéro) à 0,61%. L'élément Nickel a bien été incorporé à la zéolithe mais la quantité obtenue est faible.

Echantillons	SiO ₂ (%)	NiO(%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O(%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	SO ₃ (%)	Total(%)
Initial	74,3	2,1 10 ⁻³	23,0	2,70	0,04	0,03	0	100
Echangé	95,6	0,61	0,54	0	0,008	0,01	0,5	100

Tableau 9 : Composition chimique d'un échantillon avant (faujasite NaY) et après l'échange cationique (avec le cation Ni²⁺) – résultats de l'analyse fluorescence X

Par la suite, le protocole a été affiné. L'échange a été effectué en milieu acide modéré à un pH compris entre 6 et 7. Les analyses DRX ont montré une cristallinité inchangée. La solution d'échange est obtenue à partir de Ni(NO₃)₂, 6H₂O de chez Sigma Aldrich et d'eau distillée : 53 g de Ni(NO₃)₂, 6H₂O/litre, pH=6. La concentration molaire en Nickel est de 0,2 mol/L. La durée de l'échange est de deux heures à 60°C puis 24 heures à 20°C sous agitation magnétique dans un bécher. Le volume de solution est approximativement de 250mL pour 40g de zéolithe.

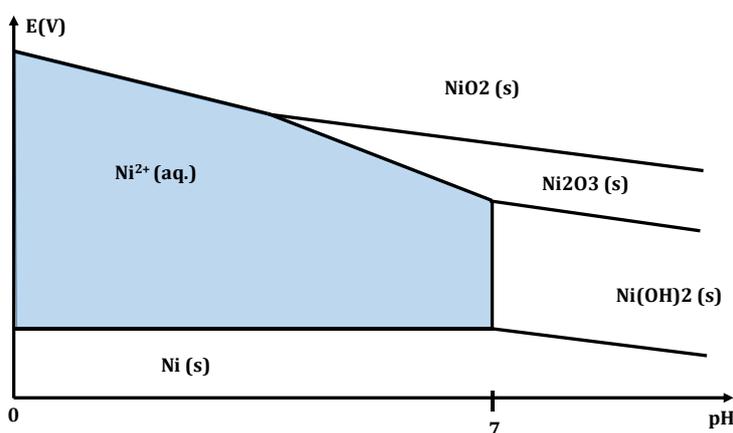


Figure 103 : Diagramme potentiel-pH du Nickel – le pH doit être au-dessous de 7 pour éviter la formation de précipité et garder la forme ionique du Nickel divalent, Ni²⁺ en solution aqueuse

⁷²⁸ Li, D., Xu, H., & Guthrie, G. D. (2000). Zeolite-Supported Ni and Mo Catalysts for Hydrotreatments. *Journal of Catalysis*, 189(2), 281–296. doi:10.1006/jcat.1999.2723

⁷²⁹ Weidenthaler, C., & Schmidt, W. (2000). Thermal Stability and Thermal Transformations of Co²⁺- or Ni²⁺-Exchanged Zeolites A, X, and Y. *Chemistry of Materials*, 12(12), 3811–3820. doi:10.1021/cm0011312

La troisième étape est le lavage du solide obtenu. A la fin du processus d'échange, la phase liquide de la solution obtenue est séparée de la phase solide par centrifugation (2000 tours/min pendant 30 min). Puis le solide est lavé dans de l'eau distillée trois fois. Entre chaque lavage, les eaux-mères sont séparées du solide par centrifugation.

Le solide est récupéré puis séché à l'étuve (90°C durant 24h) avant d'être à nouveau calciné.

Avant d'effectuer un nouvel échange (étape2) suivi de trois lavages (étape3) et ainsi de suite, un prélèvement de la phase solide est effectué pour mener l'étape de caractérisation. Celle-ci consiste à effectuer des analyses par fluorescence X, élémentaires et DRX afin de quantifier l'échange et de s'assurer que la cristallinité et le rapport Si/Al reste constant.

Les résultats bruts se trouvent dans le Tableau 10 et le Tableau 11.

à partir de NaY	DRX Cristallinité (à partir de NaY)		FluoX			Analyse élémentaire(ICP-MS et ICP-OES)		
	paramètre de maille DRX	état	teneur en NIO	rapport SiO2/Al2O3	rapport Si/Al	teneur en NI (% masse)	rapport SiO2/Al2O3 (mol)	rapport Si/Al (mol)
0	24.671	cristallin	0.00	10.3	5.15			
1	24.497	cristallin	21.84	9.4	4.70	4,303	5,2	2,6
2	24.592	cristallin	20.74	8.0	4.0			
3	24.541	cristallin	35.41	8.5	4.2	7,306	5,2	2,6
4	24.555	cristallin	37.95	8.6	4.3			
5	24,554	cristallin	46.21	8.4	4.2			
6	24,485	cristallin	45.73	8.4	4.2			
7	24,473	cristallin	27.37	9.7	4.8	10,96	5,2	2,6

Tableau 10 : Résultats de DRX et de Fluo X lors de l'échange cationique du Nickel à partir de la faujasite NaY 2.55 de chez zeolyst®

Dans le Tableau 10, les DRX des échantillons sont assez homogènes. Les zéolithes type "faujasite Y" ($a \sim 24,6 \text{ \AA}$) semblent pures. L'évolution des paramètres de maille est assez faible et on observe une légère baisse de la qualité cristalline entre les quatre premiers échantillons, peu visible par un léger élargissement des pics.

A partir du quatrième échange 4, les différents traitements provoquent (i) une baisse en intensité des pics, (ii) un élargissement et (iii) un décalage vers la droite, ce qui est synonyme d'une perte de cristallinité. Les échantillons demeurent tout de même cristallisés.

à partir de NaX	DRX Cristallinité (à partir de NaX)		FluoX			Analyse élémentaire		
nombre d'échanges	paramètre de maille DRX	Etat de la cristallinité	teneur en NIO	rapport SiO ₂ /Al ₂ O ₃	rapport Si/Al	teneur en Ni (% masse)	rapport SiO ₂ /Al ₂ O ₃	rapport Si/Al
0	25.001	Très bonne	0	6.95	3.47			
1	24.931	bonne	42.99	4.76	2.38	5,608	2,8	1,4
2	24.842	moyenne	34.54	4.48	2.24			
3	24.937	bonne	54.61	4.64	2.32	8,924	2,8	1,4
4	24,865	amorphe	52.41	4.61	2.31			
5	-	amorphe	59.04	4.60	2.30			
6	-	amorphe	56.03	4.64	2.32	15,35	2,8	1,4

Tableau 11 : Résultats de DRX et de Fluo X lors de l'échange cationique du Nickel à partir de la faujasite NaX 13X de chez Sigma Aldrich®

Les analyses DRX du Tableau 11 montrent une perte de cristallinité progressive est observée chez la NaX entre les quatre premiers échantillons allant avec une baisse significative du paramètre de maille 25,001/24,931/24,937/24,842 Å. C'est étrange car il ne s'agit pas de l'ordre des échanges. En revanche, dès le quatrième échange, la zéolithe perd sa cristallinité : les échantillons sont quasiment amorphes.

8 Liste des annexes

7.1	ANNEXE 1 : La cémentation gazeuse basse pression.....	195
7.2	ANNEXE 2 : Liste des 16 HAP de l'EPA US et leur classification par le CIRC.....	198
7.3	ANNEXE 3 : Les suies - Généralités	201
7.4	ANNEXE 4 : Les oxydes d'azote.....	204
7.5	ANNEXE 5 : Problématique et Fonctionnement du moteur diesel.....	206
7.6	ANNEXE 6 : Diffusivité moléculaire	210
7.7	ANNEXE 7 : Limite d'explosivité et de détonation de l'acétylène.....	214
7.8	ANNEXE 8 : Profil de concentration en NO _x aux abords d'un capteur passif.....	216
7.9	ANNEXE 9 : Equilibre, constantes et loi de vitesse d'adsorption et de désorption.....	218
7.10	ANNEXE 10 : Enthalpie d'adsorption en fonction de la chaleur isostérique.....	223
7.11	ANNEXE 11 : Interpolation d'une isotherme par le modèle de Langmuir	227
7.12	ANNEXE 12 : Calcul de la concentration en eau dans un échappement diesel	229
7.13	ANNEXE 13 : Adsorption et réaction chimique – lois de vitesse.....	231
7.14	ANNEXE 14 : Démonstration des termes du bilan matière.....	235
7.15	ANNEXE 15: Mise en place des équations bilan en présence du transfert en macro et meso pores 238	
7.16	ANNEXE 16 : Le lit fluidisé, en dernier recours.....	239
7.17	ANNEXE 17: Modélisation d'un four de cémentation gazeuse basse pression.....	240
7.18	ANNEXE 18 : Mécanismes de formation de NO, NO ₂ et HNO ₃ au sein d'une faujasite NaY	243
7.19	ANNEXE 19 : Résumé du projet ANR NOA	244
7.20	ANNEXE 20 : Neuf principes généraux de la prévention inscrits dans le code du travail français 245	
7.21	ANNEXE 21 : Substituer un produit et un procédé.....	246
7.22	ANNEXE 22 : Fiabilité d'un électrofiltre pour traiter les HAP en cémentation gazeuse basse pression.....	249
7.23	ANNEXE 23 : Analyse de sensibilité - Méthode de criblage de Morris	251
7.24	ANNEXE 24 : Hypothèse du réacteur piston – nombre de Péclet, Pe.....	252
7.25	ANNEXE 25 : Plan du réacteur à lit fixe pour étudier la réaction de surface en cémentation gazeuse basse pression.....	254
7.26	ANNEXE 26 : Synthèse de la NiY et de la NiX – échange du cation compensateur de charge	257

9 Liste des figures

Figure 1 : Parcours universitaire et professionnel, 1994 → 2022.....	11
Figure 2 : Proportion en heures de la nature, du niveau et du type d'enseignements dispensés, moyennés sur 13 ans (GCGP : Génie Chimique et Génie des Procédés)	6
Figure 3 : Influence du rapport d'absorption, r , sur l'efficacité de deux procédés : une colonne chargée en garnissage Sulzer EX® et le micro absorbeur de l'IMM - L et G sont les débits volumiques du liquide et de gaz respectivement - α la constante de Henry adimensionnelle - Couple PCE/DEHA- $T=30^{\circ}\text{C}$, $P=101,3\text{kPa}$	21
Figure 4 : Efficacité de séparation en fonction du débit de liquide pour deux supports structurés et un lisse - Importance de la stabilité du film liquide : $h_0 > h_{\text{min}}$. - schéma d'un film continu et d'un filet de liquide stables.....	22
Figure 5 : Evolution de la puissance de séparation en fonction du débit d'alimentation, optimum fonction de la puissance fournie - Exemple de microstructuration d'une plaque en laiton utilisée lors de l'étude de la distillation diabatique - le liquide provient de derrière la plaque grise, un engorgement est généré afin de l'obliger à s'écouler dans les canaux - Ensemble conçu au LRGP-CNRS-UL	24
Figure 6 : Ecoulement en film liquide (eau) sur plaque chauffée, (a) débit important 5 mL/s, (b) débit plus faible	25
Figure 7 : Profil de température simulé au sein du canal de liquide (Comsol®) - Courbe d'évolution de K , a , le périmètre mouillé et d_{hyd} . en fonction de w_c/d_c	26
Figure 8 : Schéma et photo du coalesceur microstructuré pour l'étude de la séparation de deux liquides - Influence du temps de séjour et de l'espace inter-plaques (Téflon®-acier inox) sur l'efficacité de séparation.....	27
Figure 9 : Influence du débit volumique sur le temps caractéristique de transfert pour trois micro extracteurs et trois ternaires test - $T=20^{\circ}\text{C}$ et $P=101,3\text{kPa}$	28
Figure 10 : Agrégats de particules primaires de suie - Photos MEB	30
Figure 11 : Capacités d'adsorption des corps purs sur les sept zéolithes en fonction du cation compensateur de charge (H^+ , NH_4^+ , Na^+) et du rapport Si/Al - Surface spécifique en double axe.....	31
Figure 12: Schéma simplifié du modèle utilisé pour le calcul de modélisation moléculaire par DFT - Exemple de la Faujasite Y avec Cu^+ en cation compensateur de charge et CO_2 en gaz à adsorber.....	32
Figure 13 : Enthalpies d'adsorption (Expérience et modélisation DFT) en fonction de la Faujasite et du composé gazeux. Influence de l'ion compensateur et du rapport Si/Al	32
Figure 14 : Courbes de percée effectuées avec le banc d'essai REDINGOTE et un spectromètre infra rouge à transformée de Fourier placé en ligne - Concentrations de CO , NO et NO_2 à la sortie de la zéolithe NaY lors de l'adsorption de 350 ppm NO , 350 ppm NO_2 , 1000 ppm de CO et 8,5% O_2 dilué dans N_2 à 30°C , 101,3 kPa	34
Figure 15 : Paliers des courbes de percée suivis d'une désorption thermique - Zéolithe NaY lors de l'adsorption de 350 ppm NO , 350 ppm NO_2 , 1000 ppm de CO et 8,5% O_2 dilué dans N_2 à 30°C , 101,3 kPa - Rampe de température de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - palier à 400°C	35

Figure 16 : Exemple de schémas simplifiés (a) d'un lit de zéolithe « classique », (b) d'un lit de zéolithe avec un gradient de taille, (c) d'un lit de zéolithes avec passage préférentiel pour les gaz.....	36
Figure 17 : Expériences - efficacité de collecte en fonction du diamètre des particules pour un exemple de configuration (diamètre de mobilité électrique)- T=30°C, P=101,3 kPa : Hauteur équivalent : 4 cm	36
Figure 18 : Simulations CFD - Ecoulement gazeux pour un exemple de configuration T=30°C, P=101,3 kPa.....	37
Figure 19 : Molécule de benzo[a]pyrène constitué de cinq cycles benzéniques condensés - Molécule cancérigène.....	40
Figure 20 : Evolution de la concentration en 3-OHB[a]P dans les urines d'un opérateur en fonction de la concentration en B[a]P dans l'air pour différentes campagnes industrielles et différents fours de cémentation gazeuse basse pression - Schéma d'un exemple de four de cémentation gazeuse basse pression.....	41
Figure 21 : Exemple de résultats expérimentaux et de modélisation obtenus à partir d'un réacteur tubulaire (piston) en quartz - T = 900°C ; P = 8 kPa ; 50% d'acétylène 50% d'azote.....	42
Figure 22 : Vitesse de la phase gazeuse dans la sphère et zoom de la buse pour différents temps de séjour avec l'ordre de grandeur de la vitesse locale à la fois en amont et en aval de la buse d'entrée - T = 1173 K, P = 8 kPa.....	43
Figure 23 : Tuyères du RPA permettant la répartition homogène du gaz (Matras et Villiermaux, 1973) - Pièce réalisée avec le logiciel Design Modeler® - DTS numérique, cas RPA : $C=C_0(1-\exp(-t/\tau))$	44
Figure 24 : Evolution du diamètre des tuyères en fonction du rayon du réacteur sphérique (Matras et Villiermaux, 1973) - Conditions hydrodynamiques recalculées à partir de modélisations 3D - Utilisation des logiciels Design modeler®, Meshing® et Fluent® - La zone grise est la zone de fonctionnement (Hinze & Van Der Hegge Zijnen, 1949 et ce travail) - X : point de fonctionnement de notre réacteur.....	44
Figure 25 : Schéma simplifié du transfert des connaissances vers des secteurs autre que l'industrie chimique.....	46
Figure 26 : Nuage de gaz chargé en Benzo(a)Pyrène hautement cancérigène lors d'une fuite d'un four en pleine pyrolyse du charbon – Cokerie de Dunkerque, 2014.....	61
Figure 27 : Capteur passif de HAP muni d'un filtre à particule et d'une résine XAD2 pour la phase gazeuse – Cokerie de Dunkerque.....	65
Figure 28: Schéma simplifié du transport de la matière gazeuse au sein d'une phase solide contenant des macro- méso et micropores – les phénomènes d'adsorption ou de réaction chimique sont indépendants de la taille des pores – le poids vert correspond à l'espèce A, le poids orange à un produit P formé, le triangle jaune est un catalyseur ou un cation compensateur de charge (cas des zéolithes) ou le matériaux (cas de la cémentation : le fer).....	69
Figure 29 : Exemple de DTS numérique effectuée sur le réacteur de laboratoire dit parfaitement agité pour l'étude des combustion et pyrolyse gazeuse – La plateforme numérique ANSYS workbench® a été utilisée pour simuler une impulsion Dirac- comparaison entre le calcul CFD et le modèle RPA –évaluation du taux de court-circuit et de la qualité du mélange.....	73
Figure 30 : Porosité d'un lit granulaire constitué de particules sphériques dans un arrangement idéal - $\epsilon_{lit} = V_{gaz}V_{lit} \rightarrow 0,4$	76

Figure 31 : Transport externe aux abords d'une surface solide – la couche laminaire se situe entre la surface du solide (bleu) et le trait pointillé qui entoure le solide ici représentée par une sphère - u représente la vitesse moyenne de la phase gazeuse calculée en fût vide et CA_e , la concentration en espèce chimique A au sein de la phase gazeuse.	77
Figure 32 : (a) Diffusivité moléculaire de l'acétylène en fonction de la température et de la pression – (b) Constante de transfert du carbone, K_C , au sein d'une pièce en fer en fonction de la température	82
Figure 33 : Hypothèse de l'équilibre thermodynamique à la paroi – Exemple d'une isotherme type I modélisée par le modèle de Langmuir (§. 2.6 page 88)	84
Figure 34 : Transfert interne au sein des macropores – Transfert par diffusion moléculaire explicité par la première loi de Fick.....	85
Figure 35 : Migration au sein des méso et des micropores - Ordre de grandeur de la tailles des pores intra cristaux ($0,1 \mu m - 1 \mu m$) et des cages des zéolithes ($<13 \text{ \AA}$).....	88
Figure 36 : représentation schématique de l'adsorption et de la désorption au sein d'un pore.....	90
Figure 37 : Equilibre d'adsorption schématisé dans un micropore (valable dans n'importe quel volume diphasique) par une phase gazeuse et une phase solide adsorbante – trois espèces chimiques cohabitent en équilibre – la variance est de deux, les concentrations en A et en AS dépendent de la température ou de la pression.....	93
Figure 38 : Détermination de l'enthalpie d'adsorption par la méthode des isostères - exemple de l'adsorption du CO_2 sur une zéolithe type Faujasite NaY Si/Al=2.55 – Isothermes de type I	95
Figure 39 : Modélisation des isothermes de CO_2 sur de la zéolithe faujasite NaY 2,55 (Si/Al) pour une identification paramétrique (ANNEXE 11) – Détermination de la constante d'équilibre de Langmuir, la chaleur isostérique et la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de trois températures, 303 K, 323K et 343K (Éq. 58) – Comparaison avec la méthode des isostères, valeur extrapolée à $\theta \sim 0$ (§ 2.6.1.2 page 91)	99
Figure 40 : Evolution de la chaleur isostérique en fonction de la quantité de CO_2 adsorbée sur de la zéolithe NaY. Comparaison entre les travaux de l'INRS, du LRGP et du LCPT avec des données de la littérature - isostères (points noirs pleins) et microcalorimétrie (points noirs vides).....	100
Figure 41 : isothermes de N_2 sur de la zéolithe faujasite NaY 2,55 (Si/Al) a trois températures pour une identification paramétrique a partir du modèle de Freundlich - $q_{st} \sim 19 \text{ kJ/mol}$ dans la gamme de température étudiée	100
Figure 42 : isotherme de l'eau effectuée sur de la zéolithe faujasite NaY à 303K (présence d'une hystérésis) – points expérimentaux obtenus à partir de mesure en manométrie (Flex3® Micromeritics) et modélisation de l'isotherme par interpolation des données expérimentales par le modèle de Toth– présence d'une hystérésis au moment de la désorption.....	102
Figure 43 : adsorption au sein d'un milieu peu poreux – Cellule infinitésimale à deux dimensions pour effectuer le bilan matière	107
Figure 44 : Bilan matière sur une section d'un macropore – utilisation des coordonnées sphériques en cas de forme sphérique du solide.....	110
Figure 45 : Bilan matière sur un élément de volume () contenant des macro- et des micro pores .	113
Figure 46 : Schéma et relations explicitant le transport et la réaction chimique à la paroi d'un solide	116

Figure 47 : Evolution de l'efficacité du réacteur en fonction du critère de Thiele – Détails des régimes de fonctionnement lors d'une transformation en milieu polyphasique gaz-solide - cas d'une sphère et d'un solide plan – Température homogène.....	118
Figure 48 : Evolution de la conductance du transfert externe et du nombre de Biot en fonction du diamètre de la particule et de la vitesse du gaz en fût vide – exemple de la cémentation gazeuse basse pression (P=8kPa, T=1 173K).....	120
Figure 49 : Evolution du nombre de Biot (zone de couleur) en fonction du diamètre des particules de fer et de la vitesse du gaz en fût vide - cas de la réaction de l'acétylène pure sur une surface supposée non rugueuse et non poreuse à 8 kPa et 1 173 K – zone grisée pour un $Bi < 1$ caractéristique de $\Phi_s > 0,1$ (régime non chimique).....	121
Figure 50 : Figure 49 avec les zones d'entraînement et de non fluidisation.....	122
Figure 51 : Schémas de structure amorphe du carbone constituée d'un mélange d'atomes de carbone sp^3 et sp^2 (a) et de l'arrangement des atomes d'Aluminium, silicium et oxygène dans une zéolithe faujasite (b).....	125
Figure 52 : schéma simplifié du modèle structural utilisé – cas de la faujasite NaY Si/Al=47 avec CO ₂ comme gaz polluant à piéger – Atome Na ⁺ comme compensateur de charge au sein de la fenêtre D6R.....	126
Figure 53 : Schéma d'une Maille cristalline d'une zéolithe faujasite ($X_{56}Al_{56}Si_{136}O_{384}$) avec X, l'ion compensateur de charge monovalent – Trois cages : sodalite (6,6 Å), supercage (12,4 Å) et D6R (double 6-membered ring - 2,3 Å) – En rouge les atomes d'oxygène, vert les atomes de silicium, bleu les atomes d'aluminium.....	127
Figure 54 : mouvement de la molécule de dioxyde de carbone – vibration, translation et rotation – la structure figée du solide ne permet pas les mouvements de translation et de rotation des atomes – en rouge les atomes d'oxygène, en gris l'atome de carbone.....	128
Figure 55 : Variation de l'enthalpie d'adsorption du diazote et du dioxyde de carbone sur de la zéolithe faujasite NaY, HY et NH ₄ Y (Si/Al=2,55) – comparaison entre la modélisation ab initio DFT et les expériences effectuées en manométrie – utilisation de la fonctionnelle PBE avec la prise en compte des forces de dispersion de London et des effets thermiques – les enthalpies sont indiquées en valeur absolue.....	129
Figure 56 : Exemple de simulation du procédé de cémentation gazeuse basse pression avec alimentation cyclique (alternance d'étapes d'enrichissement et de diffusion) effectuée à partir d'un modèle simplifié (ANNEXE 17) - t=1 173 K, 90% d'acétylène, 10% d'azote - P=10 mbar.....	133
Figure 57 : Evolution des concentrations des espèces gazeuses en fonction de la distance à la surface de la pièce - $t_s = 0,01$ s à T=1 173 K, 90% d'acétylène – (a) P=1 bar – (b) P=10 mbar – note : la paroi se situe en $x^*=1$ (ANNEXE 17).....	134
Figure 58 : Evolution de la concentration en benzène au sein du four en fonction du temps et de la concentration en acétylène diluée dans de l'azote - T=1173 K, P=10 mbar – MatLaB® (ANNEXE 17).134	134
Figure 59 : concentration en Benzène, Naphtalène et B[A]P en fonction du temps de séjour à 1173 K, 8 kPa, 100% d'acétylène en entrée – Réacteur sphérique. - ● Expériences INRS, — Simulations LRGP Chemkin®.....	135

Figure 60 : Comparaison de fractions molaires de 16 HAP de l'EPA US divisées par la fraction molaire d'acétylène obtenue par simulation (ChemKin II) lors de la pyrolyse de l'acétylène et du propane - temps de passage = 1 s, T = 1 173 K, P = 8 kPa	136
Figure 61 : Courbes de percée d'un mélange de NO, NO ₂ et CO dilués dans de l'azote en présence d'eau (1% vol.) au sein de ~2 g de zéolite faujasite NaY (Si/Al=2,55) - concentrations initiales en NO et NO ₂ identiques : C ₀ =350 ppm. Concentration en initiale en eau : 1% vol. Oxygène 8,5% vol.....	138
Figure 62 : Courbes de désorption thermique suite à l'adsorption d'un mélange de NO et NO ₂ dilués dans de l'azote en présence d'eau (1% vol.) au sein de ~2 g de zéolithe faujasite NaY (Si/Al=2,55) - spectre FTIR montrant les caractéristiques HNO ₃ et NO ₂ lors de la désorption de NaY à 270° C -résolution 4 cm ⁻¹ , 4 scan/s, T _{analyse} =190°C, P=101,3 kPa.....	140
Figure 63 : Partenaires universitaires et industriels pour la cémentation gazeuse basse pression – IJL ; l'Institut Jean Lamour de Nancy, l'IRT M2P TTA à Metz et le LRGP, unité mixte du CNRS et de l'Université de Lorraine.....	144
Figure 64 : Modes d'adsorption les plus stables de NO, NO ₂ , CO, H ₂ O et CO ₂ sur Cu-FAU (Cu ⁺) (Si/Al = 47). Les distances rapportées ont été calculées à partir de la théorie DFT PBE+TS/Hi (§2.8 page 122). Par souci de clarté, une seule fenêtre D6R entourant un cation et la molécule gazeuse est affichée (Figure 53)	150
Figure 65 : Enthalpie d'adsorption calculées avec la théorie DFT pour NO, NO ₂ , CO, H ₂ O et CO ₂ sur Cu-FAU (Cu ⁺) (Si/Al = 47).....	150
Figure 66 : Etude de la sensibilité de la pression, température et concentration surfacique (les entrées) sur la génération de HAP, la consommation d'acétylène et le temps de la cémentation (les sorties) – Exemple de la cémentation gazeuse basse pression – Méthode de Morris (ANNEXE 23).....	152
Figure 67 : Evolution de la concentration en Benzène, Naphtalène et Benzo(a)Pyrène en fonction du temps de séjours – Mise à jour du décalage entre expériences et simulations aux forts temps de séjours - T= 1173 K, P = 8 kPa – Expériences et modèle cinétique	153
Figure 68 : Mécanisme de formation des suies dans une flamme - Photos MEB.....	154
Figure 69 : Evolution du nombre de particules de suie (moment d'ordre 0) et de la masse de suie (moment d'ordre 1) génère par pyrolyse gazeuse au cours du temps dans le cas d'un réacteur ouvert – acétylène, T=1173 K, P=8 kPa, t séjour = 1 s – utilisation du modèle cinétique complet (1255 réactions, 325 espèces chimiques).....	155
Figure 70 : Image TEM de pyrocarbone prélevé au sein du réacteur – photo INRS.....	155
Figure 71 : Photo du réacteur sphérique après pyrolyse d'acétylène pur, lavage à l'azote et refroidissement – présence de HAP et de pyrocarbone.....	156
Figure 72 : Résumé de la méthodologie employée pour dimensionner le réacteur à lit fixe	159
Figure 73 : Ordre de grandeur des nombres et de paramètres qui caractérisent les fonctionnements du réacteur – D=10dp, D=H/5 – Dp=1mm. ✘ représente un point de fonctionnement.....	160
Figure 74 : Evolution du taux de conversion en fonction de la vitesse du gaz en fût vide – P, T et temps de contact, τc constant –délimitation de deux zones qui caractérisent l'absence et la présence de résistance au transfert externe.....	161
Figure 75 : Influence de la taille des grains sur le taux de conversion – délimitation de deux zones où le transfert diffusif est limitant et où le régime est chimique.....	162

Figure 76 : Schéma de l'échange du cation compensateur de charge dans une zéolithe – cas d'une faujasite Y avec un changement entre un monovalent (ion sodium) et un divalent (ion nickel) – représentation des atomes sur une partie de la maille dans le cas où l'échange est total.....	167
Figure 77 : Influence du nombre d'échanges sur l'évolution du rapport Si/Al, la teneur en NI mesurée par FluoX et le paramètre de maille par analyses DRX. Deux zéolithes ont été utilisées, (a) NaY 2,55 et(b) NaX 1,2 (13X).....	168
Figure 78 : Isothermes d'équilibre du NO dans de la zéolithe NaY 2,55 et « NaNiY » 2,55 (4% de Ni) à 25°C - BELSorp Max II de chez BEL (manométrie).	169
Figure 79 : Exploitation des enfants pendant la 1 ^{ère} révolution industrielle - Joan Planella i Rodríguez (1849 – 1910). La niña obrera, 1885, huile sur toile, musée d'Histoire de la Catalogne.....	175
Figure 80 : Réfection de la peinture de la tour Eiffel, vers juin 1924 © agence Meurisse, © gallica.bnf.fr/BnF.....	176
Figure 81 : Évolution des grands secteurs d'activité de l'économie française - * En 2017, le secteur primaire ne représente plus que 2,6 % Graphique: Vie-publique.fr / DILA Source: Insee, enquête Emploi	179
Figure 82 : Modèle du fromage à trous - Exemple d'une prévention à mettre en place contre un virus tel que le SARS-CoV-2 - Chaque tranche correspond à une solution technique et scientifique et leur disposition répond à un dispositif organisationnel	185
Figure 83 : Apprentissage des valeurs et des pratiques – Construction d'une culture.....	187
Figure 84 : Diagramme d'équilibre fer-carbone Mettre des flèches montrant le parcours et des photos pour illustrer(Leroux, 2011)	195
Figure 85 : les quatre étapes de transport, diffusion et réaction de la phase gazeuse au sein d'un four de cémentation basse pression.....	196
Figure 86 : Exemples de formules semi-développées de HAP – Naphtalène, Pyrene, Benzo[a]pyrene, etc.	197
Figure 87 : Mécanisme de formation des suies dans une flamme - Photos MEB.....	202
Figure 88 : Evolution de la diffusivité moléculaire de gaz en fonction de la pression et de la température – gammes de températures et de pression utilisées en cémentation gazeuse basse pression, en échappement diesel et en air ambiant.....	213
Figure 89: Limite d'explosivité et de détonation de l'acétylène en fonction du diamètre de la canalisation (mm) et de la pression absolue (bar) à 293 K.....	215
Figure 90: Evolution de l'écart de concentration en fonction de la conductance au transfert de matière, k.....	217
Figure 91 : Schéma simplifié de l'adsorption monocouche avec la définition du taux de recouvrement $\theta = \frac{CASCASO}{CAS}$ -CAS est la quantité adsorbée, CAS est la quantité maximale adsorbable a T et P en mol de A/kg de solide.....	221
Figure 92 : Schématisation du taux de recouvrement d'un milieu poreux – visualisation des sites disponibles pour l'adsorption de A et occupés par l'espèce adsorbée AS.....	232
Figure 93 : Cellule infinitésimale à deux dimensions pour effectuer le bilan matière au sein du film laminaire.....	236

Figure 94 : bilan sur « une coquille » d'un volume infinitésimale d'une particule supposée sphérique	238
Figure 95 : (a) schéma simplifié du four de cémentation (fonctionnement continu) alimenté en acétylène avec en pointillé la zone de bilan matière – (b) dessin traduisant les différents transports par diffusion et les réactions en phase gazeuse et en surface – T=1000°C, P=10 mbar (paramètres industriels).....	241
Figure 96 : Diagramme de phases du B(a)P et schéma de procédé du traitement post-pyrolyse- courbe de pression de vapeur saturante obtenue à partir de la loi d'Antoine	249
Figure 97 : Plan du réacteur à lit fixe en quartz pour l'étude de (s) réaction (s) de surface gaz -solide en cémentation gazeuse basse pression (8kPa absolue) et 950°C	254
Figure 98 : Dimensions des pièces du réacteur a lit fixe.....	255
Figure 99 : Zooms de différentes partie afin d'illustrer le passage de la phase gazeuse.....	255
Figure 100 : Flexible en Inox et étanchéité quartz-quartz.....	256
Figure 101 : Schéma de l'échange du cation compensateur de charge dans une zéolithe – cas de la faujasite Y (Si/Al=2,55) avec un changement entre un monovalent (ion sodium) et un divalent (ion nickel) – représentation des atomes sur une partie de la maille dans le cas où l'échange est total.....	257
Figure 102 : Diagramme potentiel-pH du Nickel – le pH doit être au-dessous de 7 pour éviter la formation de précipité et garder la forme ionique du Nickel divalent, Ni ²⁺ en solution aqueuse	260

10 Liste des tableaux

Tableau 1 : Données du procédé de cémentation gazeuse basse pression (brevet INNOVATIQUE S.A. 1991) et physico-chimiques de l'acétylène	80
Tableau 2 : Ordre de grandeur de la chaleur isostérique et du terme (Figure 38) $\delta RT_{21} - \theta$ de l'Éq. 58 en kJ/mol – Importance de chaque terme pour le calcul de l'enthalpie d'adsorption - isothermes expérimentales d'adsorption du CO ₂ sur de la faujasite NaY - T=303, 323, 343K	97
Tableau 3 : Teneur en liaison NiO théorique calculée avec (1) un échange total, (2) uniquement un échange des supercages	167
Tableau 4 : Répartition des sortants de formation initiale en fonction de leur diplôme le plus élevé (en %) – Valeurs moyennées sur les classes des 25-34 ans - source INSEE, Enquête emploi 2018	190
Tableau 5 : Nom, formule chimique et structure des 16 HAP de l'EPA US.	200
Tableau 6 : valeurs limites d'exposition professionnelle pour l'europe et les états-unis (ppm); niveau d'exposition professionnelle (VLEP), valeurs limites de seuil (TLV) - moyenne pondérée (TWA) et limite d'exposition à court terme (STEL) et immédiatement dangereux pour la vie et la santé. (IDLH) - la directive UE 2017/164 dont l'application prévue le 21 août 2018 (pour le NO et le NO ₂) a été reportée au 21 août 2023	207
Tableau 7: Mécanisme simplifié de la formation du benzène à partir d'acétylène – la réaction 5 est une réaction de surface – le carbone de la réaction 9 correspond à la suie et aux HAP générés. L'unité des A _i dépend de l'unité des k _i nécessaires pour obtenir des r _i en mol/m ³ s (ou mol/m ² s pour r ₅)	241
Tableau 8 : Nombre de Péclet Pe et nombre de RPA en série N correspondant en fonction du temps de passage τ calculés au sein de la zone réactionnelle et dans la partie placée en amont de cette dernière – cas de la pyrolyse de l'acétylène dans l'exemple de la cémentation gazeuse basse pression - P=8kPa, T = 1173K	253
Tableau 9 : Composition chimique d'un échantillon avant (faujasite NaY) et après l'échange cationique (avec le cation Ni ²⁺) – résultats de l'analyse fluorescence X.....	260
Tableau 10 : Résultats de DRX et de Fluo X lors de l'échange cationique du Nickel à partir de la faujasite NaY 2.55 de chez zeolyst®	261
Tableau 11 : Résultats de DRX et de Fluo X lors de l'échange cationique du Nickel à partir de la faujasite NaX 13X de chez Sigma Aldrich®.....	262