## **UNIVERSITE DE NANTES**

## ECOLE DOCTORALE

### Mécanique, Thermique et Génie Civil

### Année 2006

## Thèse de DOCTORAT

Discipline : Sciences pour l'Ingénieur

Spécialité : Génie des Procédés

Présentée et soutenue publiquement par

## **Sylvain GIRAUDET**

le 19 décembre 2006

à l'Ecole des Mines de Nantes

## PERFORMANCES ET SECURITE DES PROCEDES DE TRAITEMENT DES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS PAR ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF

## Jury :

M. BAUDU	Professeur	Université de Limoges	Rapporteur
<b>J. B</b> ONJOUR	Professeur	Institut National des Sciences Appliquées de Lyon	Rapporteur
V. GOETZ	Chargé de Recherche	CNRS Perpignan	
P. LE CLOIREC	Professeur	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes	Directeur de thèse
J. LEGRAND	Professeur	Université de Nantes	
P. Pre	Maître-assistante	Ecole des Mines de Nantes	Membre invité, Co-encadrante
E. Vesine H.F. Tezel	Ingénieur Professeur	ADEME Université d'Ottawa	Membre invité Membre invité

Directeur de thèse : Pierre Le Cloirec, Professeur

Laboratoire : GEPEA – UMR CNRS 6144 Adresse : Ecole des Mines de Nantes 4 rue Alfred Kastler, BP 20722, 44307 Nantes Cedex 3

# REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été mené au Département Systèmes Energétiques et Environnement de l'Ecole des Mines de Nantes, dirigé successivement par les Professeurs Pierre Le Cloirec et Arnaud Delebarre. Je les remercie de m'avoir acceuilli et de m'avoir permis de travailler dans d'excellentes conditions au cours de ces années. Je remercie particulièrement Pierre Le Cloirec, qui a encadré et supervisé cette étude. Ses conseils, sa disponibilité et sa bonne humeur ont été de précieux soutiens dans la réalisation de ce travail.

Je remercie également Pascaline Pré, maître-assistante, pour avoir co-encadré cette étude, apporté son aide et m'avoir fait confiance tout au long du projet.

Ce travail a été effectué avec le concours financier de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, représentée par Monsieur Eric Vésine. Je le remercie d'avoir participé au jury de cette thèse.

Je suis très honoré que Monsieur Michel Baudu, Professeur à l'Université de Limoges, et Monsieur Jocelyn Bonjour, Professeur à l'INSA de Lyon, aient accepté de juger ce travail en qualité de rapporteurs ainsi que Jack Legrand, Professeur à l'Université de Nantes, en tant que président du jury. Je les en remercie.

Je suis reconnaissant envers Vincent Goetz, chargé de recherches au laboratoire PROMES de Perpignan, d'avoir fait partie du jury et d'avoir permis la collaboration autour du projet d'adsorbant à changement de phase.

Mes remerciements s'adressent particulièrement à Handan Tezel, Professeur à l'Université d'Ottawa, qui m'a acceuilli dans son laboratoire pendant un an et qui a su me faire découvrir et intégrer un environnement de travail et une culture scientifique très différents. Je remercie toute son équipe, doctorants et stagiaires, ainsi que l'équipe technique du département de génie chimique.

Finalement, je tiens à remercier toutes les personnes du laboratoire qui m'ont permis de préparer cette thèse dans des conditions très agréables : le personnel technique et administratif ainsi que tous les doctorants, post-doctorants et stagiaires que j'ai eu l'occasion de cotoyer pendant toutes ces années. Je remercie particulièrement Aurore, Jean-Christophe et Thangavelu qui m'ont soutenu, encouragé et supporté quotidiennement.

# LISTE DES TRAVAUX

## Publication

S. Giraudet, P. Pré, H. Tezel et P. Le Cloirec. Estimation of adsorption energies using physical characteristics of activated carbons and VOCs' molecular properties. *Carbon*, 44, 2006, 1873-1883

## **Congrès Internationaux**

S. Giraudet, P. Pré et P. Le Cloirec. Modeling coupled heat and mass transfers during adsorption of volatile organic compounds onto activated carbons. Présentation orale. A&WMA (Air & Waste Management Association) annual conference and exhibition. New-Orleans, Lo, USA, 20-23 Juin 2006

S. Giraudet, P. Pré et P. Le Cloirec. Estimation of adsorption energies using the physical characteristics of activated carbon and the properties of volatile organic compounds. Poster. *CESEP'05 (Carbon for Energy Storage and Environment Protection)*. Orléans, France, 2-6 Octobre 2006

# Table des matières

#### INTRODUCTION GÉNÉRALE 1 1 MODÉLISATION DE L'ADSORPTION DE COMPOSÉS ORGANIQUES VOLA-TILS SUR LITS FIXES DE CHARBON ACTIF 9 Mécanismes de diffusion 1.1 10Transfert de masse externe 1.1.1 10Description du phénomène et approche théorique . . . . 1.1.1.1101.1.1.2Coefficient de transfert de masse externe 11 Transfert de masse intraparticulaire 1.1.2121.1.2.1121.1.2.1.113Diffusion de Knudsen 1.1.2.1.2 14 1.1.2.2Diffusion de surface 141.1.2.3Expression du coefficient global de diffusion intra-particulaire 15 1.1.3Approche globale : Modèle de force motrice linéaire . . . . . . . . 16Deux expressions possibles 1.1.3.1161.1.3.2Expressions du coefficient global de transfert 171.2Adsorption en lit fixe : bilans massiques et thermiques 191.2.1Interdépendance des transferts de masse et de chaleur 191.2.1.1Comportement d'un adsorbeur isotherme 191.2.1.2Comportement d'un adsorbeur adiabatique 201.2.1.3Systèmes réels 221.2.1.4Adsorption de mélanges : évolution des profils de tempé-221.2.2Bilans massiques 241.2.2.1Principaux modes de transfert de masse . . . . . . . 241.2.2.1.1241.2.2.1.2La dispersion 251.2.2.2261.2.328

Principaux modes de transfert de chaleur

28

1.2.3.1

			1.2.3	.1.1	Transferts de chaleur à l'échelle particulaire	28
			1.2.3	.1.2	Convection thermique	30
			1.2.3	.1.3	Conduction thermique	30
			1.2.3	.1.4	Transfert par rayonnement	32
			1.2.3	.1.5	Dispersion thermique	32
			1.2.3	.1.6	Accumulation de chaleur	32
			1.2.3	.1.7	Pertes thermiques pariétales	34
			1.2.3.2 Bi	ilan glo	bal	35
	1.3	Modél	isation du pr	cocédé	d'adsorption	37
		1.3.1	Modèle rete	enu et l	hypothèses associées	37
			1.3.1.1 Hy	ypothè	ses du modèle	37
			1.3.1	.1.1	Ecoulement de la phase gazeuse	37
			1.3.1	.1.2	Transferts de matière	38
			1.3.1	.1.3	Transferts thermiques	38
			1.3.1	.1.4	Propriétés des phases gaz et solide	39
			1.3.1.2 Pr	résenta	tion du modèle retenu	39
			1.3.1.3 Co	onditio	ns limites	40
			1.3.1.4 Pa	aramèt	re ajustable du modèle	40
		1.3.2	Résolution	du sys	tème d'équations	41
			1.3.2.1 Cl	hoix de	e la méthode de résolution	41
			1.3.2.2 M	éthode	des volumes finis	42
			1.3.2	.2.1	Présentation générale de la méthode des volumes	
					finis	42
			1.3.2	.2.2	Notations	43
			1.3.2	.2.3	Intégration spatio-temporelle	44
			1.3.2.3 M	éthode	numérique de lignes (NUMOL)	46
			1.3.2.4 Co	ompara	lison des méthodes de résolution	47
<b>2</b>	Етι	JDE DE	s Interac	TIONS	ENERGÉTIQUES ET DES EQUILIBRES D'AD-	
	SOR	PTION				52
	2.1	Forces	et mécanism	nes d'a	dsorption - Etude bibliographique	53
		2.1.1	Forces inter	rmolécu	ılaires	53
			2.1.1.1 Ca	aractér	istiques de structure des charbons actifs	53
			2.1.1.2 Fo	orces él	ectrostatiques et physisorption	53
			2.1.1.3 Ex	xpressi	on des forces de physisorption	54
		2.1.2	Remplissage	e du vo	blume poreux	56
			2.1.2.1 Po	otentie	l de Polanyi	56
			2.1.2.2 Co	ondens	ation capillaire	57
		2.1.3	Nature et m	nesures	des énergies d'adsorption	58
			2.1.3.1 De	éfinitio	n des enthalpies d'adsorption $\ldots \ldots \ldots \ldots$	58

		2.1.3.2 Détermination de l'enthalpie d'adsorption	59
		2.1.3.2.1 Calculs théoriques	59
		2.1.3.2.2 Détermination expérimentale	61
		2.1.3.2.3 Comparaisons des différentes méthodes de me-	
		sure ou de calcul des enthalpies d'adsorption $\cdot$ .	63
2.2	Estim	ation et prédiction des énergies d'adsorption - Etude expérimentale .	64
	2.2.1	Mesure et élaboration d'une base de données	64
		2.2.1.1 Caractéristiques physico-chimiques	64
		2.2.1.1.1 Propriétés des COV	64
		2.2.1.1.2 Caractérisation des charbons actifs	66
		2.2.1.2 Mesure des enthalpies intégrales d'adsorption - Généra-	
		tion des données expérimentales $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	68
		2.2.1.3 Observations générales	71
	2.2.2	Prédiction des enthalpies molaires intégrales d'adsorption	71
		2.2.2.1 Outils statistiques	71
		2.2.2.1.1 Régression Linéaire Multiple (RLM)	71
		2.2.2.1.2 Réseaux de neurones (RN)	73
		2.2.2.2 Modèle de prédiction	74
		2.2.2.2.1 Discrimination des variables explicatives	74
		2.2.2.2.2 Applicabilité du modèle	75
		2.2.2.2.3 Application des réseaux de neurones	76
		2.2.2.3 Influence des variables explicatives retenues	77
		2.2.2.3.1 Physisorption	78
		2.2.2.3.2 Condensation capillaire	79
		2.2.2.4 Cas particulier : adsorbant composite à changement de	
		$\mathrm{phase}$	79
2.3	Equili	bres d'adsorption - Rappels bibliographiques	83
	2.3.1	Etude bibliographique	83
		2.3.1.1 Description du phénomène	83
		2.3.1.2 Influence de la température	84
	2.3.2	Modélisation des isothermes d'adsorption	84
		$2.3.2.1  Modèles théoriques \ldots \ldots$	84
		2.3.2.1.1 Modèle de Langmuir	84
		2.3.2.1.2 Modèles de Dubinin $et al.$	85
		2.3.2.2 Modèles empiriques	87
		2.3.2.2.1 Modèle de Freundlich	87
		2.3.2.2.2 Modèle de Langmuir-Freundlich	88
		2.3.2.3 Extensions pour les mélanges	88
2.4	Isothe	ermes d'adsorption - Etude expérimentale	91
	2.4.1	Méthodes expérimentales	91

			2.4.1.1	Choix de	es COV et des charbons actifs $\ldots \ldots \ldots \ldots$	91
			2.4.1.2	Protocol	e de mesures des isothermes	92
		2.4.2	Résultat	ts & discu	ssions	93
			2.4.2.1	Analyse	des résultats	93
			2	.4.2.1.1	Effet du type d'adsorbant	96
			2	.4.2.1.2	Adsorbants composites	96
			2	.4.2.1.3	Effet du type de COV	97
			2	.4.2.1.4	Observations pour les mélanges de COV	98
			2.4.2.2	Modélisa	ation des isothermes $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	99
			2	.4.2.2.1	Méthode itérative d'ajustement : algorithme de	
					$Levenberg-Marquardt \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ $	99
			2	.4.2.2.2	Discrimination des modèles d'isothermes	101
3	Етι	JDE EX	<b>VPÉRIME</b>	NTALE E	t Validation du Modèle	110
	3.1	Matér	iels & mé	thodes .		111
		3.1.1	Montage	es expérin	nentaux	111
			3.1.1.1	Capacité	és calorifiques	111
			3.1.1.2	Propriét	és thermiques de la colonne d'adsorption	112
			3.1.1.3	Installat	ion $expérimentale$	114
		3.1.2	Conduit	e opératio	onnelle des essais	115
			3.1.2.1	Choix de	es COV et des charbons actifs $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	115
			3.1.2.2	Détermi	nation de la vitesse des fronts de concentrations	
				et de ter	npérature	116
			3.1.2.3	Essais d	'adsorption	117
			3	.1.2.3.1	Choix des variables opératoires	117
			3	.1.2.3.2	Conduite des essais	118
	3.2	Résult	ats expér	imentaux		122
		3.2.1	Propriét	és thermi	ques des adsorbants	122
			3.2.1.1	Capacité	és calorifiques	122
			3.2.1.2	Pertes tl	m nermiques	123
			3.2.1.3	Dispersi	on axiale de chaleur	126
		3.2.2	Descript	tion des fr	onts de concentration et de température expéri-	
			mentaux	ζ		127
			3.2.2.1	Evolutio	n du front de concentration $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	127
			3	.2.2.1.1	Pour un composé pur	127
			3	.2.2.1.2	Pour un mélange binaire de COV	128
			3.2.2.2	Evolutio	n du front de température	130
			3	.2.2.2.1	Pour un composé pur	130
			3	.2.2.2.2	Pour un mélange binaire de COV	131
		3.2.3	Influenc	e des cono	litions opératoires	133

		3.2.3.1	Effet des	s conditions opératoires sur les temps de percée $\cdot$ . 133
		3.2.3.2	Effet des	s conditions opératoires sur les profils de tempé-
			rature .	
		3.2.3.3	Vitesses	des fronts de concentration et de température . . 135
	3.2.4	Influenc	e de la na	ture du couple COV - charbon actif 138
		3.2.4.1	Effet de	la nature du COV $\hfill \ldots \hfill \ldots \hfill \ldots \hfill 138$
		3.2.4.2	Effet du	type de charbon actif $\ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots \ 140$
	3.2.5	Cas des	$m \acute{e} langes$	
		3.2.5.1	Courbes	de percée $\ldots$
		3.2.5.2	Profils d	e température
	3.2.6	Compar	aisons de	l'adsorption de composés purs et en mélange 142
	3.2.7	Récapit	ulatif des	résultats
3.3	Limite	es et valid	lation du	modèle
	3.3.1	Adsorpt	ion de CC	OV purs
		3.3.1.1	Choix d	e l'isotherme
		3.3.1.2	Ajustem	ent de paramètres $\dots \dots \dots$
		3.3.1.3	Compar	aison de la simulation et des données expérimentales 147
		3	.3.1.3.1	Approche générale de la simulation
		3	.3.1.3.2	Effet de la nature du charbon actif 150
		3	.3.1.3.3	Effet de la nature du COV
		3	.3.1.3.4	Effet de la vitesse superficielle
		3	.3.1.3.5	Effet de la concentration en COV en entrée de
				colonne
		3.3.1.4	Validité	et limites du modèle
	3.3.2	Adsorpt	ion de CC	OV en mélange
		3.3.2.1	Extensio	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
0.4		3.3.2.2	Resultat	s de simulation
3.4	Result	ats de si	nulation -	Analyse parametrique
	3.4.1	Bilan de	matiere	
		3.4.1.1	Effet de	la dispersion axiale massique
		3.4.1.2	Effet de	la convection
	0.4.0	3.4.1.3	Effet du	transfert de masse par adsorption
	3.4.2	Bilan ér	ergetique	$\mathbf{s}$
		3.4.2.1	Effet de	la dispersion axiale de chaleur
		3.4.2.2	Enet de	raccumulation de chaleur
		3.4.2.3	Effet des	s pertes thermiques

CONCLUSION GÉNÉRALE	172
Références Bibliographiques	i

# Table des figures

1	Schéma de la démarche suivie pour la modélisation du procédé d'adsorp-	
	tion de COV par des lits fixes de charbon actif	7
1.1	Mécanismes de transfert de masse dans une colonne d'adsorption (adapté	
	de Perry et Green (1997))	10
1.2	Schématisation des mécanismes de diffusion intraparticulaire (Krishna (1993),	
	Leinekugel-Le-Cocq (2004))	12
1.3	Schéma du procédé d'adsorption modulé en température amélioré par Bon-	
	jour et al. (2002), Clausse et al. (2004)	20
1.4	Schéma de la formation de fronts d'adsorption et de température distincts	
	(selon Pan et Basmadjian (1970)); C : concentration du COV dans la	
	phase gaz, T : température, z : coordonnée axiale $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	21
1.5	Comparaison des profils de concentration et de température le long de la	
	colonne pour des adsorbeurs isotherme, adiabatique et quasi-adiabatique	
	(adapté de Hwang et al. (1995))	22
1.6	Comparaison des profils de concentration et de température le long de la	
	colonne pour des adsorbeurs isotherme, adiabatique et quasi-adiabatique	
	pour un mélange d'éthane et de dioxy de de carbone après 10 minutes $$	
	(adapté de Clausse et al. (2004)) $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	23
1.7	Comparaison des profils de concentration et de température le long de la	
	colonne pour des adsorbeurs isotherme, adiabatique et quasi-adiabatique $\hfill \hfill \hfil$	
	pour un mélange d'éthane et de dioxy de de carbone après $60$ minutes	
	(adapté de Clausse et al. (2004)) $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	24
1.8	Colonne d'adsorption	27
1.9	Schématisation du maillage utilisé pour discrétiser spatialement la colonne	
	d'adsorption (1 dimension) $\ldots$	42
1.10	Principe et notation pour la méthode des volumes finis	44
1.11	Solution donnée par la méthode des volumes finis	48
1.12	Solution donnée par NUMOL avec maillage fixe	48
1.13	Solution donnée par NUMOL avec maillage mobile	49

2.1	Schéma de la structure d'un charbon actif (selon Stoeckli (1990), Bradley	54
	et Rand (1995))	94
2.2	Potentiel d'adsorption en fonction de la distance de la surface (Ponec <i>et al.</i>	
	$(1974)) \ldots $	56
2.3	Schéma d'un calorimètre différentiel de type Tian-Calvet	63
2.4	Schéma du couplage calorimètre différentiel à balayage / microbalance	
	pour la mesure des enthalpies d'adsorption (adapté du manuel d'utilisateur	
	TG-DSC 111 Setaram)	70
2.5	Mesure de l'enthalpie intégrale d'adsorption	70
2.6	Résultats de la Régression Linéaire Multiple (équation 2.17)	75
2.7	Application du modèle (équation 2.17) à la base test (Pré $et\ al.\ (2002a))$ .	76
2.8	Architecture du réseau de neurones	77
2.9	Application du réseau de neurones à l'ensembles des enthalpies d'adsorption	78
2.10	Enthalpie d'adsorption du charbon actif seul	80
2.11	Enthalpie d'adsorption du charbon actif Norit RB2 + microcapsules $\ldots$	81
2.12	Enthalpie de fusion des microcapsules	81
2.13	Classification de Brunauer <i>et al.</i> (1940) suivant 5 types d'isothermes	83
2.14	Schéma d'un réacteur utilisé pour la mesure des isothermes d'adsorption .	92
2.15	Isothermes d'adsorption de formiate d'éthyle sur Pica NC60	94
2.16	Isothermes d'adsorption de dichlorométhane sur Norit GF-40	94
2.17	Capacité d'adsorption maximale en fonction de la surface spécifique des	
	charbons actifs	96
2.18	Comparaison des isothermes du charbon actif Norit RB2 seul et combiné	
	avec des microcapsules (15 et 30% massique) pour le méthyléthylcétone à	
	$20^{o}$ C · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	97
2.19	Exemple d'isotherme : Acétone + Dichlorométhane adsorbé par Pica NC60	99
2.20	Illustration des diminutions des capacités d'adsorption en présence d'un	
	autre composé	100
2.21	Résultat de la modélisation par l'isotherme de Langmuir	103
2.22	Résultat de la modélisation par l'isotherme de Freundlich	103
2.23	Résultat de la modélisation par l'isotherme de Langmuir-Freundlich	104
2.24	Résultat de la modélisation par l'isotherme de Dubinin-Radushkevich	104
2.25	Résultat de la modélisation par l'isotherme de Dubinin-Astakhov	105
2.26	Résultat de la modélisation par l'isotherme de Freundlich	105
2.27	Comparaison des énergies d'adsorption ajustées et mesurées	107
2.28	Résultat de la modélisation par l'isotherme de Freundlich pour les mé-	
	langes de COV	108
	0	
3.1	Mesure de la capacité calorifique des charbons actifs (adapté du manuel	
	d'utilisateur Setaram TG-DSC 111)	111

3.2 Mesure des pertes thermiques de la colonne d'adsorption	
3.3 Réponse de la colonne d'adsorption à un échelon de température (	Pica
NC100)	113
3.4 Schéma de l'unité expérimentale d'adsorption	114
3.5 Chaleurs spécifiques des 5 charbons actifs étudiés	122
3.6 Modélisation des pertes thermiques : Pica NC60	123
3.7 Evolution du front de concentration et de la courbe de percée au cour	s du
temps (d'après Perry et Green (1997))	128
3.8 Courbes de percée (à z=4,6 cm et 20,0 cm) : comparaison Norit G	F40
$(C_0 = 48, 4 \ g.m^{-3})$ et Pica NC60 $(C_0 = 47, 0 \ g.m^{-3})$ pour l'adsorptio	n de
formiate d'éthyle à une vitesse superficielle de $0,139\;m.s^{-1}$	129
3.9 Courbes de percée pour un mélange binaire de COV (d'après Val	hdat
(1997), Chern et Chien (2003))	129
3.10 Courbes de percée en sortie de colonne pour le mélange formiate d'ét	hyle
- dichlorométhane (partie gauche) et pour le mélange acétone - dichl	loro-
méthane (partie droite) $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	130
3.11 Effet du type de charbon actif sur les profils de température (à z=4,6 $$	ст ст
et z=16,6 cm) : comparaison Norit GF40 ( $C_0 = 48, 4 \ g.m^{-3}$ ) et Pica N	C60
$(C_0 = 47, 0 \ g.m^{-3})$ pour l'adsorption de formiate d'éthyle à une vit	esse
superficielle de 0,139 $m.s^{-1}$	131
3.12 Profils de température ( $z = 0, 6 \ cm, \ 8, 6 \ cm$ et 16, 6 $cm$ ) pour le méla	ange
formiate d'éthyle - dichlorométhane	132
3.13 Effet de la concentration en COV en entrée de colonne et de la vit	Jesse
superficielle sur les temps de percée	133
3.14 Effet de la concentration en COV en entrée de colonne et de la vit	esse
superficielle sur les élévations de température (à z = 16,6 $cm$ )	134
3.15 Influence du produit $C_0 \times -\Delta H_{ads}^{int}$ sur les élévations maximales de t	Jem-
pérature	136
3.16 Fréquences du ratio $\frac{v_T}{v_C}$	137
3.17 Effet de la nature du $OOV$ sur les temps de percée $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	138
3.18 Effet de la nature du COV sur les élévations de température	139
3.19 Rapport des temps de percée des composés purs et en mélange en fonc	tion
du rapport des concentrations du COV en entrée de colonne $\ldots$ $\ldots$	143
3.20 Rapport des élévations maximales de température des composés pur	cs et
en mélange en fonction du rapport des concentrations du COV en en	ıtrée
$de \ colonne \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ $	144
3.21 Courbe de parité - prédiction des temps de percée	149
3.22 Courbe de parité - prédiction des élévations maximales de températu	re 150

3.23	Courbes de percée et profils de température pour l'adsorption de formiate
	d'éthyle par Pica NC60
3.24	Courbes de percée et profils de température pour l'adsorption de formiate
	d'éthyle par Pica NC100 $\ldots$
3.25	Courbes de percée et profils de température pour l'adsorption de formiate
	d'éthyle par Pica BC120 $\ldots$
3.26	Courbes de percée et profils de température pour l'adsorption de formiate
	d'éthyle par Chemviron BPL
3.27	Courbes de percée et profils de température pour l'adsorption de formiate
	d'éthyle par Norit GF40 $\ldots$
3.28	Comparaison des résultats de simulation obtenus suivant que le mécanisme
	limitant considéré est la diffusion de surface ou la diffusion de Knudsen $154$
3.29	Courbes de percée et profils de température pour l'adsorption d'acétone
	par Pica NC100
3.30	Courbes de percée et profils de température pour l'adsorption de dichlo-
	rométhane par Pica NC100
3.31	Effet de la vitesse superficielle sur les courbes de percée et les profils de
	température, adsorption de formiate d'éthyle par Chemviron BPL 156
3.32	Effet de la concentration du COV en entrée de colonne sur les courbes de
	percée et les profils de température, adsorption de formiate d'éthyle par
	Pica NC60
3.33	Résultats de simulation basées sur l'expression des coefficients de transferts
	déterminés par Delage (2000)
3.34	Résultats de simulation pour l'adsorption du mélange binaire acétone -
	dichlorométane par le charbon actif Pica NC60
3.35	Effet de la diffusion axiale sur les temps de percée et les profils de température 163
3.36	Effet de la vitesse superficielle sur les courbes de percée et les profils de
	température
3.37	Effet du taux d'adsorption sur les courbes de percée et les élévations maxi-
	males de température
3.38	Effet de la diffusion axiale de chaleur sur les temps de percée et les profils
0.00	de température
3.39	Effet de la capacité calorifique de la phase gaz sur les temps de percée et
9.40	les profils de temperature
3.40	Effet de la capacite calorinque de la phase solide sur les temps de percee
9.41	et les promis de temperature
3.41	Ener de la capacité calorinque de la phase adsorbée sur les temps de percee
9 40	et les promis de temperature
<b>э</b> .42	Ener des perces thermiques sur les temps de percee et les pronis de tem-
	perature

# Liste des tableaux

1	Evolution des législations concernant les émissions de COV	2
2	Répartition des COV par secteurs en Europe pour l'année 2001 et 2004	
	$(en \% massique) \qquad \dots \qquad $	3
3	Comparaison des différents procédés de récupération des COV	4
4	Exemples d'accidents causés par l'inflammation de filtres de charbon ac-	
	tif, tirés de la base de données ARIA du ministère de l'écologie et du	
	développement durable	6
1.1	Expressions empiriques du coefficient de transfert de masse externe $\ldots$ .	11
1.2	Conductivités thermiques de charbons actifs	31
1.3	Capacités calorifiques de charbons actifs	33
1.4	Temps de résolution d'un cas <i>test</i>	50
2.1	Principales propriétés physico-chimiques des COV étudiés (Lide $(1996))$ .	65
2.2	Matrice de corrélation pour les propriétés des COV - coefficients de corré-	
	lation proche de 1 ou -1 lors que les variables sont corrélées entre elles	66
2.3	Propriétés physiques des charbons actifs	67
2.4	Concentrations des groupes de surface acides et basiques par la méthode	
	de Boehm (Boehm (1966))	69
2.5	Enthalpies d'adsorption $(kJ.mol^{-1})$	72
2.6	$-\Delta H_{ads}^{int}~(kJ.mol^{-1})$ pour les 3 COV choisis sur les 5 charbons actifs	91
2.7	Formes plus ou moins favorables des isothermes	95
2.8	Capacités d'adsorption molaires maximales à 20 $^\circ{\rm C}~(mol.kg^{-1});$ les sur-	
	faces spécifiques des charbons actifs sont rappelées entre parenthèses $\ . \ .$	95
2.9	Caractéristiques des 3 COV choisis	98
2.10	Types de COV et charbon actif choisis pour l'étude des isothermes en	
	mélanges binaires	98
2.11	Modèles dont au moins un paramètre ajustable n'est pas statistiquement	
	significatif	101
2.12	Modèles d'isothermes retenus	102
2.13	Paramètres ajustés pour le modèle de Freundlich	106
2.14	Modèles d'isothermes testés pour les mélanges de COV	108

3.1	Propriétés des COV utilisés pour la réalisation des essais d'adsorption	116
3.2	Propriétés des charbons actifs utilisés au cours des essais d'adsorption	116
3.3	Conditions opératoires des essais menés sur la colonne d'adsorption	119
3.4	Conditions opératoires des essais menés sur la colonne d'adsorption (suite)	120
3.5	Conditions opératoires des essais d'adsorption de mélange de COV $\ . \ . \ .$	120
3.6	Répétabilité des essais d'adsorption pour le charbon Chemviron BPL ad-	
	sorbant du dichlorométhane avec une vitesse superficielle de 0,278 $m.s^{-1}$ .	121
3.7	Coefficients de transfert de chaleur global (en $W.m^{-2}.K^{-1}$ )	124
3.8	Coefficients de transfert de chaleur avec l'extérieur donnés par les relations	
	empiriques (en $W.m^{-2}.K^{-1}$ )	126
3.9	Coefficient de dispersion thermique axiale $(W.m^{-1}.K^{-1})$ en fonction du	
	type de charbon actif pour une vitesse superficielle de 0,20 $m.s^{-1}$	126
3.10	Effet de la vitesse superficielle sur le coefficient de dispersion thermique	
	(Pica NC100)	127
3.11	Influence des conditions opératoires sur les temps de percée à différentes	
	positions dans la colonne	134
3.12	Influence des conditions opératoires sur les hausses maximales de tempé-	
	rature à différentes positions dans la colonne	135
3.13	Influence directe des conditions opératoires (concentration du COV en	
	entrée de colonne et vitesse superficielle) sur les vitesses des fronts d'ad-	
	sorption et de température ainsi que sur le rapport de ces 2 vites ses	137
3.14	Influence de la nature du COV sur les temps de percée et les hausses de	
	température à différents niveaux dans la colonne	140
3.15	Influence de la nature du charbon actif sur les temps de percée et les	
	hausses de température à différents niveaux dans la colonne $\ . \ . \ . \ .$	141
3.16	Influence des paramètres opératoires sur les hausses maximales de tempé-	
	rature à différentes positions dans la colonne	142
3.17	Récapitulatif des principales variables influentes; celles justifiées statis-	
	tiquement à un seuil de confiance de $95\%$ sont indiquées par *, celles	
	supposées sans appui statistique par (-) $\hfill \ldots \hfill \hfill \ldots \hfill \hfill \ldots \hfill \ldots \hfill \ldots \hfill \ldots \hfill \hfill \ldots \hfill \hfill \ldots \hfill \hfill \hfill \ldots \hfill \hfill \ldots \hfill \h$	145
3.18	Résultats de simulation	148
3.19	Température du palier généralement observé lors de la montée en tempé-	
	rature	150
3.20	Comparaisons des performances du modèle décrivant le transfert de ma-	
	tière par la diffusion de surface et par la diffusion de Knudsen	154

# Nomenclature

constante dans l'expression de  $q_m$  (mol.kg<sup>-1</sup>) arapport de la surface externe sur le volume de la particule  $(m^{-1})$  $a_p$ surface transversale de la molécule  $(m^2)$  $a_{tr}$ A, A', A'' constante des forces d'attraction  $(J.m^6.molecule^{-1}, J.m^8.molecule^{-1})$  et  $J.m^{10}.molecule^{-1}$ , respectivement) travail de compression exercé par les forces d'adsorption  $(J.mol^{-1})$  $A_c$ constante ( $mol.K.kg^{-1}$  (2.21) ou  $mol.kg^{-1}.K^{-1}$  (2.22)) bestimateur du coefficient réel de la RLM  $b_i$ Bconstante des forces de répulsion  $(J.m^6.molecule^{-1})$ vitesse de la lumière  $(m.s^{-1})$ cconcentration du COV dans la phase fluide  $(mol.m^{-3})$ Cconcentration du COV en entrée de colonne  $(mol.m^{-3})$  $C_0$  $C^*$ concentration du composé à la surface de la particule  $(mol.m^{-3})$ concentration du composé en phase gaz à l'équilibre avec la phase adsorbée  $(mol.m^{-3})$  $C_e$ concentration du composé dans les pores  $(mol.m^{-3})$  $C_p$ capacité calorifique de la phase adsorbée  $(J.mol^{-1}.K^{-1})$  $C_{P_a}$ capacité calorifique de la phase gaz  $(J.kg^{-1}.K^{-1})$  $C_{P_q}$ capacité calorifique globale du système  $(J.kg^{-1}.K^{-1})$  $C_{P_{al}}$ capacité calorifique du COV  $(J.kg^{-1}.K^{-1})$  $C_{P_i}$ capacité calorifique de la fraction inerte (non-adsorbable) du gaz  $(J.kg^{-1}.K^{-1})$  $C_{P_{in}}$ capacité calorifique de la paroi  $(J.kg^{-1}.K^{-1})$  $C_{P_{paroi}}$ capacité calorifique de la phase solide  $(J.kg^{-1}.K^{-1})$  $C_{P_s}$ capacité calorifique volumétrique de la phase gaz  $(J.m^{-3}.K^{-1})$  $C_{V_G}$  $\frac{d_{col}}{dH_{ads}^{diff}}$ diamètre interne de la colonne (m)enthalpie molaire différentielle d'adsorption (W)diamètre de particule (m) $d_p$ diffusivité intraparticulaire globale  $(m^2.s^{-1})$  $D_{gl}$ coefficient de dispersion axiale de chaleur  $(W.m^{-1}.K^{-1})$  $D_H$ diffusivité de Knudsen  $(m^2.s^{-1})$  $D_{Kd}$ coefficient global de dispersion axiale  $(m^2.s^{-1})$  $D_L$ 

$D_m$	diffusivité moléculaire $(m^2.s^{-1})$
$D_p$	diffusivité de pore $(m^2.s^{-1})$
$D_s$	diffusivité de surface $(m^2 . s^{-1})$
$D_{s_0}$	diffusivité de surface de référence $(m^2.s^{-1})$
$e_v$	épaisseur de la paroi en verre $(m)$
$e_i$	épaisseur de l'isolant $(m)$
$E_0$	énergie d'adsorption caractéristique $(J.mol^{-1})$
$E_a$	énergie d'activation $(J.mol^{-1})$
G	débit massique du gaz $(kg.m^{-2}.s^{-1})$
$h_{blanc}$	chaleur échangée par le témoin $(mW)$
$h_{\acute{e}ch.}$	chaleur échangée par l'échantillon $(mW)$
$h_e$	coefficient d'échange entre l'extérieur de l'isolant et l'ambiant $(W.m^{-2}.K^{-1})$
$h_{ex}$	coefficient de transfert de chaleur avec l'extérieur $(W.m^{-2}.K^{-1})$
$h_{in}$	coefficient de transfert de chaleur interne $(W.m^{-2}.K^{-1})$
$h_{ist}^{ads}$	enthaplie isostérique d'adsorption $(J.mol^{-1})$
$h_p$	coefficient d'échange entre le gaz et la paroi interne de la colonne $(W.m^{-2}.K^{-1})$
$h_{s-g}$	coefficient de transfert thermique solide-gaz $(W.m^{-2}.K^{-1})$
J	flux du composé par diffusion intraparticulaire $(mol.m^{-2}s^{-1})$
k	nombre de prédicteurs
$k_{cd}$	conductivité thermique $(W.m^{-1}.K^{-1})$
$k_g$	coefficient de transfert de masse $(s^{-1})$
$k'_g$	coefficient de transfert de masse $(s^{-1})$
$k_{ex}$	coefficient de transfert de masse externe $(s^{-1})$
$k'_{ex}$	coefficient de transfert de masse externe $(m.s^{-1})$
$k_f$	paramètre de Freundlich $(m^{3n_f}.mol^{-n_f})$
$k_{f_0}$	constante de référence $(m^{3n_f}.mol^{-n_f})$
$k_g$	conductivité de la phase gaz $(W.m^{-1}.K^{-1})$
$k_l$	constante d'équilibre $(m^3.mol^{-1})$
$k_{lf}$	constante de Langmuir-Freundlich $(m^{3n_{lf}}.mol^{-n_{lf}})$
$k_s$	conductivité de l'adsorbant $(W.m^{-1}.K^{-1})$
m	masse de l'électron $(kg)$
$M_W$	masse molaire $(g.mol^{-1})$
$m_{CA}$	masse de charbon actif $(g)$
n	taille de l'échantillon
$n_{ads}$	quantité de molécules adsorbée $(mol)$
$n_{da}$	paramètre de Dubinin-Astakhov (-)
$n_f$	paramètre de Freundlich (-)
$n_{lf}$	paramètre de Langmuir-Freundlich (-)
p	pression $(Pa)$

$p_c$	pression critique de condensation $(Pa)$
$p_c^{ref}$	pression critique de référence pour une surface non-poreuse $(Pa)$
$p_s$	tension de vapeur saturante $(Pa)$
$p_{sat}$	tension de vapeur saturante $(Pa)$
P	Pression totale du système $(Pa)$
PI	potentiel d'ionisation $(eV)$
q	quantité de composé adsorbée sur les parois des pores $(mol.m^{-3})$
$\overline{q}$	quantité adsorbée $(mol.kg^{-1}, \text{ sauf dans l'équation } 1.1 : mol.m^{-3})$
$q^*$	quantité adsorbée $(mol.kg^{-1})$
$q_0$	quantité adsorbée en équilibre avec la concentration d'entrée à la température
	de la charge $(mol.kg^{-1})$
$q_{cd}$	flux de chaleur échangé par conduction $(W.m^{-2})$
$q_{cv}$	flux de chaleur échangé par convection $(W.m^{-2})$
$q_e$	quantité adsorbée à l'équilibre $(mol.g^{-1})$
$\overline{q}_e$	quantité adsorbée à l'équilibre $(mol.kg^{-1})$
$q_{ex}$	chaleur échangée avec l'extérieur $(W.m^{-3})$
$q_m$	quantité adsorbée maximum (adsorbant saturé) $(mol.kg^{-1})$
$q^P$	quantité adsorbée en équilibre avec la concentration d'entrée à la température
	du plateau $(mol.kg^{-1})$
r	rayon $(m)$
r	distance entre deux atomes $(m)$
$r^2$	coefficient de détermination
$r_{aj}^2$	coefficient de détermination ajusté à l'échantillon considéré
$r_{Kd}$	rayon moyen des pores pour la diffusion de Knudsen $(m)$
$r_{ex}$	rayon extérieur de la colonne $(m)$
$r_{in}$	rayon intérieur de la colonne $(m)$
$r_{mic}$	rayon microporeux moyen $(nm)$
$r_K$	rayon de Kelvin relatif à la courbure du ménisque $(m)$
$r_p$	rayon de la particule $(m)$
R	constante des gaz parfaits $(J.mol^{-1}.K^{-1})$
$S_{\phi}$	terme source
t	temps $(s)$
$t_p$	temps de percée $(s)$
T	température $(K)$
$T_0$	température de la phase gaz en entrée de colonne $(K)$
$T_g$	température de la phase gaz $(K)$
$T_{ex}$	température extérieure $(K)$
$T_{in}$	température du système au niveau de la paroi interne $(K)$
$T_{paroi}$	température de la paroi $(K)$

$T_s$	température de la phase solide $(K)$
u	vitesse superficielle $(m.s^{-1})$
u	vecteur vitesse
$u_i$	vitesse interstitielle $(cm^2.s^{-1})$
$v_C$	vitesse du front d'adsorption $(m.s^{-1})$
$v_T$	vitesse du front de température $(m.s^{-1})$
$V_m$	volume molaire $(cm^3.mol^{-1})$
$W_0$	volume microporeux $(cm^3.kg^{-1})$
x	fraction molaire dans la phase adsorbée (-)
$x_i$	variable explicative (= prédicteur)
$x_{\mu}$	fraction massique des microcapsules (-)
y	fraction molaire dans la phase gaz (-)
y	variable expliquée
$\overline{y}$	moyenne des $y_j$
$y^*$	fraction molaire en COV dans la phase gaz en entrée de colonne (-)
$y_j$	j-ème variable expliquée observée, $j \in [1, n]$
$\widehat{y}_j$	variable expliquée prédite
$y_p$	fraction molaire de composé diffusant dans le volume por eux $(\text{-})$
$y_s$	quantité adsorbée (-)
z	coordonnée axiale le long de la colonne $(m)$

# Lettres Grecques

$\alpha$	polarisabilité $(m^3)$
$\beta$	facteur de dispersion axiale
$\beta$	coefficient d'affinité dans les modèles de Dubinin $et \ al.$ (-)
$\beta_i$	coefficient réel de la RLM
$\gamma$	paramètre ajustable dans l'expression de $k_g$ $(s^{-1})$
$\gamma$	tension de surface de l'adsorbat sous forme liquide $(N.m^{-1})$
$\gamma^*$	coefficient dans l'expression du coefficient de dispersion de masse $(\text{-})$
Γ	diffusivité
$\delta z_{GP}$	distance entre deux noeuds du maillage
$\delta z_{PD}$	distance entre deux noeuds du maillage
$\Delta G_{ads}$	variation d'enthalpie libre d'adsorption $(J.mol^{-1})$
$\Delta H$	enthalpie d'adsorption $(J.mol^{-1})$
$\Delta H_{ads}$	enthalpie moyenne d'adsorption $(J.mol^{-1})$
$\Delta H_{ads}^{int}$	enthalpie molaire intégrale d'adsorption $(J.mol^{-1})$
$\Delta H_{fus} _{\mu}$	enthalpie de fusion des microcapsules $(kJ.kg^{-1})$

$\Delta H_{vap}$	enthalpie de vaporisation $(kJ.mol^{-1})$
$\Delta S_{ads}$	variation d'entropie d'adsorption $(J.mol^{-1}.K^{-1})$
$\Delta T$	variation de température dans l'épaisseur du lit $(K)$
$\Delta T_{max}$	variation maximale de température observée au sein de la colonne $(K)$
$\Delta z$	dimension d'un volume élémentaire
$\epsilon$	degré de vide ou porosité extra-granulaire du lit (-)
$\epsilon_{di}$	constante diélectrique (-)
$\epsilon_p$	porosité intraparticulaire (-)
$\epsilon_r$	erreur de la régression
$\lambda_g$	conductivité du gaz $(W.m^{-1}.K^{-1})$
$\lambda_i$	conductivité de l'isolant $(W.m^{-1}.K^{-1})$
$\lambda_v$	conductivité de la paroi en verre $(W.m^{-1}.K^{-1})$
$\mu$	moment dipolaire $(eV)$
ν	viscosité cinématique $(m^2.s^{-1})$
ho	densité
$ ho_g$	masse volumique du gaz $(kg.m^{-3})$
$ ho_{lit}$	masse volumique du lit $(kg.m^{-3})$
$ ho_p$	masse volumique de la particule $(g.m^{-3})$
$ ho_{paroi}$	masse volumique de la paroi de la colonne $(kg.m^{-3})$
$ ho_s$	masse volumique du solide $(kg.m^{-3})$
au	tortuosité (-)
$\phi$	variable
$\Phi$	potentiel énergétique global $(J.m^5.molecule^{-1})$
$\Phi_{-}$	potentiel énergétique des forces répulsives $(J.m^5.molecule^{-1})$
$\Phi_+$	potentiel énergétique des forces attractives $(J.m^5.molecule^{-1})$
$\chi$	susceptibilté magnétique $(-)$

# Nombre Adimensionnels

$\operatorname{Gr}$	nombre de Grashof
Nu	nombre de Nusselt
Pe	nombre de Peclet
$\Pr$	nombre de Prandtl
Re	nombre de Reynolds particulaire
$\mathbf{Sc}$	nombre de Schmidt
$\mathbf{Sh}$	nombre de Sherwood

## Acronymes

- COV Composés Organiques Volatils
- NUMOL Méthode numérique de lignes (NUmerical Method Of Lines)
- RLM Régression Linéaire Multiple
- RN Réseaux de Neurones

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Comme le montre le débat suscité par le protocle de Kyoto, la lutte contre la pollution est plus que jamais d'actualité. Dans le cadre de ces accords internationaux, des objectifs globaux sont définis pour l'amélioration de la qualité de l'air dans les zones urbaines mais aussi pour éviter l'aggravation de l'effet de serre et de son impact sur les changements climatiques. De manière générale, une année d'espérance de vie est perdue par chaque européen à cause de la pollution de l'air. En France, ce sont plus de 9 millions de tonnes par an de polluants qui sont rejetées dans l'atmosphère par les activités humaines. Parmi ces rejets, 1,4 millions sont des composés organiques volatils (COV).

Les COV sont définis par la directive du 11 mars 1999 :

"Ensemble de polluants atmosphériques constitué d'une multitude de substances d'origine naturelle ou humaine, toujours composés de l'élément carbone et d'autres éléments tels que l'hydrogène, l'oxygène ou le soufre, et ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K."

Les COV sont donc une vaste famille incluant le butane, l'éthanol et les solvants (dans les peintures, par exemple). Des effets sur la santé humaine sont connus : irritation des yeux, de la gorge, gêne respiratoire mais aussi cancérigènes pour certains (benzène ou formaldéhyde) (Le Cloirec (1998)). De plus, ces composés s'associent aux réactions photochimiques troposphériques qui conduisent à la production d'ozone. En Europe pendant l'année 2002, 38% en masse des précurseurs pour former l'ozone étaient des COV non-méthaniques (CSI 002-Mai 2005<sup>1</sup>). Ce problème est maintenant devenu central pour la protection sanitaire des zones urbaines et la réduction des émissions de COV fait parti du plan de lutte contre l'ozone troposphérique. Au niveau européen, des directives sont adoptées et fixent des objectifs de réduction et de surveillance des principaux polluants atmosphériques recensés. Par exemple, la France doit d'ici 2010 réduire de 40% ses émissions en composés organiques volatiles (COV), soit 1050 ktonnes<sup>2</sup>. Le tableau 1 récapitule l'historique et les objectifs pour la maîtrise des émissions de COV.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>European Environment Agency : www.eea.eu.int

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie : www.ademe.fr

	Date	Objectif fixé	Référence
	19/07/1976	Protection de l'environnement, Prévention des risques et des pollutions engendrées par les activités industrielles	loi nº76-663
Réelementation	1985	Taxe parafiscale sur les émissions de COV non méthaniques	Taxe Générale sur les Activités Polluantes
Française	30/12/1996	Lutte contre la pollution atmosphérique et droit à l'information	Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie
	02/02/1998	Réglementation des émissions de sources industrielle	Arrêtê
	10/01/2000	Surveillance de la qualité de l'air ambiant, objectifs de qualité, seuils d'alerte et valeurs limites. COV visé : Benzène	Décret 2002-213
	12/11/2003	Seuil de recommandation	Décret 2003-1085
	30/10/2005	Valeurs limites d'émissions de solvants	
	30/10/1996	Limites d'émissions	Directive ICPC ("Integrated Pollution Prevention and Control")
Réglementation Européenne	1999	Réduction des émissions de COV, limites d'émission pour les activités et installations concernées	$99/13/\mathrm{CE}$
	16/11/2000	Valeurs limites pour le benzène	00/69/CE
	2001	Plafonds nationaux d'émissions	$01/81/\mathrm{CE}$
	13/10/2003	Système d'échange de quotas d'émissions de gaz à effet de serre	Directive $03/87/CE$
	15/12/2004	Valeurs cible pour les hydrocarbures aromatiques et polycycliques	Directive $04/107/CE$
Conventions	$1985\ \&\ 1987$	Protection de la couche d'ozone	Convention de Vienne et protocole de Montréal
internationales	1991	Réduction des émissions de COV de 30% entre 1988 et 1999	Convention de Genève
	$\frac{1992}{1997}$	Réduction des gaz à effet de serre pour 2008-2012 (8% pour l'union européenne par rapport à 1990)	Convention de Rio et protocole de Kyoto

Introduction Générale

TAB. 1 – Evolution des législations concernant les émissions de  ${\rm COV}$ 

Afin de suivre ces directives de plus en plus draconiennes, les activités industrielles émettrices de COV ont l'obligation de mettre en oeuvre des solutions de récupération ou d'élimination de ces polluants. Le tableau 2 regroupe la répartition globale des émissions en COV par secteur d'activité pour l'Europe des 15 (pays membres avant l'élargissement à 25 en 2004) pour l'année  $2001^3$  et les émissions par secteurs industriels pour la France en  $2004^4$ .

Secteurs	Europe des 15	Secteurs	France
Transport routier	27	Transformation énergie	$5,\!9$
Autre transport	6	${ m Industrie}\ { m manufacturière}$	$_{30,7}$
Agriculture	6	Résidentiel / tertiaire	$25,\!8$
Déchets	1	Agriculture / sylviculture	$12,\!3$
Industries de l'énergies	1	Transport routier	$21,\!9$
Emissions par fuite	8	Autres transports	$^{3,5}$
Industrie (énergie)	2		
Industrie (procédés)	9		
Autre (énergie)	6		
Solvants et autres produits	34		

TAB. 2 – Répartition des COV par secteurs en Europe pour l'année 2001 et 2004 (en % massique)

Concernant l'usage des solvants et autres produits sources de COV, les dégagements ont été réduits de 17% pour l'union européenne comprenant 15 pays. Cette diminution est expliquée par une utilisation plus raisonnée des produits mais aussi par des procédés d'élimination ou de récupération de plus en plus fréquents et efficaces.

Parmi les procédés existants de traitement des COV, le principal procédé d'élimination est l'oxydation thermique qui peut être récupérative (récupération de l'énergie de l'effluent) ou régénérative (chambre de combustion supplée par le préchauffage d'un régénérateur à une température proche de celle de combustion). Cette technique est efficace et traite de forts débits assez concentrés ; cependant, la combustion entraîne l'émission de sous-produits et l'énergie nécessaire n'est pas toujours récupérée, ce qui constitue une perte (de 60 à 98% suivant les procédés). D'autres procédés d'élimination sont possibles et encore étudiés. Quelques exemples sont la destruction photochimiques ou la biofiltration mais leur utilisation à l'échelle industrielle est restreinte. Par conséquent, les procédés de

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>EEA31 NMVOC emissions [2003] : www.eea.eu.int/Environmental\_Issues/air\_quality/indicators

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique, Emissions dans l'air en France : www.citepa.org/emissions/nationale/aep/aep\_covnm.htm

séparation sont souvent préférés.

Le tableau 3 donne les principaux critères de comparaison des procédés de récupération classiquement utilisés : séparation par membranes, adsorption en lit fixe (modulée en pression (*Pressure Swing Adsorption*), modulée en température (*Temperature Swing Adsorption*)) ou en lits fluidisés, absorption, condensation et condensation cryogénique (Sirkar (1998)).

Procédé	Concentration maximale en COV (% molaire)	Rendement maximal (%)
membranes	illimitée	de 90 à 98
Adsorption modulée en pression	20 à 40	>99
Adsorption modulée en température	quelques $\%$	> 99
Adsorption en lit fluidisé	quelques $\%$	de 90 à 98
Condensation illimitée		de 50 à 75
Condensation cryogénique	illimitée	>99

TAB. 3 – Comparaison des différents procédés de récupération des COV

Beaucoup de références sont disponibles pour déterminer le meilleur procédé de traitement des COV suivant les concentrations de COV, le nombre de COV ou encore les débits à traiter (Le Cloirec (1998), Engleman (2000), Le Cloirec, Soltys). Selon Moretti (1998), l'adsorption est l'alternative la plus intéressante économiquement pour une gamme variée de débit et de concentration en COV à traiter.

L'adsorption sur lit fixe est possible pour de nombreux matériaux. Les principaux sont le charbon actif, les zéolites ou l'alumine activée. Pour le traitement des COV issus de l'industrie, le charbon actif est très majoritairement utilisé du fait d'un coût moins élevé et d'une efficacité suffisante. De plus, les rejets industriels sont souvent des mélanges de COV et le charbon actif étant très peu sélectif, son utilisation sera privilégiée. Cependant, les inconvénients liés à l'utilisation de cet adsorbant sont une baisse d'efficacité sensible en fonction de l'humidité et de la température (USEPA (1999), Le Cloirec, Sun *et al.*).

La séparation par un procédé d'adsorption est, par nature, discontinue avec une phase d'adsorption suivie d'une phase de régénération destinée à restaurer les capacités d'adsorption du charbon actif. Deux modes de régénérations sont principalement employés (USEPA (1999), Sun *et al.*) :

 par augmentation de la température (*Temperature swing adsorption*) : adsorption modulée en température;  par l'abaissement de la pression (*Pressure swing adsorption*) : adsorption modulée en pression.

Pour la récupération de COV, le procédé d'adsorption modulée en température est le plus souvent utilisé avec une régénération par chauffage direct par un courant de gaz inerte chaud ou de vapeur d'eau. Le filtre est calorifugé pour limiter les pertes thermiques pendant la phase de régénération. Les lits d'adsorption sont montés en parallèle et suivent alternativement des cycles d'adsorption et de régénération (Sun *et al.*).

L'adsorption de COV sur charbon actif présente des risques industriels d'inflammation. En effet, cette adsorption est un phénomène exothermique. De forts dégagements énergétiques dus à la séparation se produisent dans le lit. Le résultat est une détérioration de l'efficacité du traitement mais surtout une inflammation du lit possible pour de fortes concentrations (Hardman *et al.* (1983), Hofelich *et al.* (1999), Suzin *et al.* (1999), Delage (2000), Basu *et al.* (2002)). De tels accidents ont déjà été rapportés<sup>5</sup> (USEPA (1997, 1999), Zerbonia *et al.* (2001)). Quelques exemples sont présentés dans le tableau 4.

Dans le cadre d'une utilisation industrielle de l'adsorption de COV sur lit fixe de charbon actif, ces accidents sont peu fréquents. Ils mettent néanmoins en évidence la nécessité d'une meilleure compréhension des phénomènes thermiques qui se déroulent au coeur du lit.

 $<sup>^{5} \</sup>rm http://aria.ecologie.gouv.fr$ 

Date	15/11/2005	
Lieu	Montreuil-Bellay	
Activité	Fabrication de produits agrochimiques	
Description	Un feu se déclare dans un épurateur contenant du charbon actif. Ori- gine inconnue	
Date	06/08/2000	
Lieu	Grasse	
Activité	Fabrication de produits pharmaceutiques de base	
Description	Un feu se déclare sur un filtre de 2 tonnes de charbon actif utilisé pour désodoriser les gaz sortant de la tour de lavage d'un bâtiment pilote d'une usine de produits pharmaceutiques	
Date	14/12/1998	
Lieu	Limas	
Activité	Fabrication de produits agrochimiques	
Description	Description Un incendie se déclare sur une cuve de charbon actif de 4 $m^3$ uilie pour filtrer des solvants et des odeurs	
Date	01/01/1996	
Lieu	Givors	
Activité	traitement de déchets solides	
Description	Un incendie détruit une unité de traitement des COV sur charbon actif	

TAB. 4 – Exemples d'accidents causés par l'inflammation de filtres de charbon actif, tirés de la base de données ARIA du ministère de l'écologie et du développement durable

Suivant les travaux menés par Delage *et al.* (1999, 2000), l'inflammation du filtre résulte de fortes augmentations locales de température qui conduisent à l'oxydation thermique de l'adsorbant ou du COV. Les élévations de température dépendent principalement de la nature du COV, du niveau de concentration traité et de l'humidité du filtre. Pour un charbon actif, des valeurs seuils de concentration à ne pas excéder ont été déterminées pour quelques COV. La prédiction de l'évolution des concentrations et des températures au sein du filtre permet de définir les meilleures conditions opératoires pour une efficacité maximum tout en conservant une température éloignée de celles provoquant l'inflammation du filtre. L'approche de modélisation développée par Delage (2000) n'a été validée pour un seul type de charbon actif et sur un nombre d'essais restreints.

L'objectif des recherches menées au cours du travail de thèse est de poursuivre l'approche décrite par Delage (2000) et d'étendre la validité du modèle à une vaste gamme de matériaux carbonés et de COV traités.

Pour atteindre ce but, nous avons suivi la démarche schématisée sur la figure 1.



FIG. 1 – Schéma de la démarche suivie pour la modélisation du procédé d'adsorption de COV par des lits fixes de charbon actif

Le premier chapitre de la thèse se focalise sur l'approche de modélisation développée pour rendre compte de l'adsorption de COV sur les lits fixes de charbons actifs. Une étude bibliographique est présentée décrivant les transferts de matière et de chaleur dans une colonne d'adsorption, à deux échelles distinctes : au niveau de la particule et au niveau du filtre. A partir de cette étude, des hypothèses sont émises sur la base desquelles un modèle a été élaboré. Cette approche aboutit à la formulation d'un système d'équations différentielles partielles qui n'a pas de solution analytique et nécessite une résolution numérique. Le dernier point de ce chapitre compare les méthodes numériques disponibles pour la résolution du système d'équations.

Au cours de ce premier chapitre, il est montré que le modèle requiert certaines données dont les capacités d'adsorption à l'équilibre et les enthalpies d'adsorption. Aussi, le second chapitre présente deux études expérimentales visant à déterminer, par une approche de modélisation statistique, ces données pour un grand nombre de couple COV - charbon actif. Les bases de données expérimentales générées ont ainsi permis d'établir et de valider des modèles de prédiction.

Enfin, le dernier chapitre a pour objet de confronter les essais expérimentaux menés sur une colonne d'adsorption à échelle réduite aux résultats de simulation. La validité du modèle construit au cours du premier chapitre est testée et ses limites d'application sont définies. Pour conclure ce chapitre, une analyse paramétrique a été réalisée afin de mettre en évidence l'influence des principaux mécanismes de transfert pris en compte sur le comportement du filtre et finalement d'ouvrir sur des perspectives d'amélioration de l'approche de modélisation mise en oeuvre.

# Chapitre 1

# MODÉLISATION DE L'ADSORPTION DE COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS SUR LITS FIXES DE CHARBON ACTIF

Le premier chapitre de la thèse est consacré à la modélisation du comportement thermique d'un filtre de charbon actif industriel utilisé pour l'adsorption de COV. Dans ce but, une approche globale de simulation du procédé est développée avec la prise en compte des transferts de masse et de chaleur. Les deux phénomènes sont alors couplés par l'intermédiaire du terme représentant la vitesse locale d'adsorption sur le matériau. Comme le précisèrent Cruz *et al.* (2004), la modélisation des procédés d'adsorption comportent deux types d'approches avec, d'une part, un bilan sur la colonne et spécialement sur la phase mobile pour laquelle le transfert par convection domine et, d'autre part, un bilan sur les particules d'adsorbant pour lesquelles le transfert par diffusion domine.

Ce chapitre est composé de trois parties. Les deux premières proposent une étude bibliographique sur les mécanismes de transport d'une molécule de COV à l'échelle de la particule adsorbante et sur les modes de transferts massiques et thermiques à l'échelle du filtre. A partir de cette analyse, notre modèle a été construit. Un système d'équations différentielles partielles est alors obtenu et nécessite une résolution numérique. Différentes méthodes numériques sont présentées et comparées. Ces deux derniers points font l'objet de la troisième partie du chapitre.

#### 1.1 Mécanismes de diffusion

Le transport des molécules organiques dans les particules de charbon actif résulte de plusieurs étapes. Comme schématisé sur la figure 1.1, tout d'abord la phase gaz est mélangée par les turbulences de l'écoulement dans la porosité extra-granulaire. Puis les molécules diffusent à travers une couche limite entourant la particule pour ensuite être conduites dans la porosité intra-granulaire par diffusion de pore et/ou de surface.



FIG. 1.1 – Mécanismes de transfert de masse dans une colonne d'adsorption (adapté de Perry et Green (1997))

#### Transfert de masse externe 1.1.1

#### 1.1.1.1Description du phénomène et approche théorique

Autour des particules de charbon actif, une couche limite de diffusion existe et constitue une résistance au transfert des molécules à adsorber. L'expression de cette résistance externe au transfert de masse est le plus souvent simplifiée par une relation linéaire (modèle du film). En effet, le comportement hydrodynamique autour de la particule, bien que très complexe, est représenté par un coefficient unique de transfert externe,  $k_{ex}$  (Perry et Green (1997), Hwang et al. (1997), Chenu et al. (1998), Mugge et al. (2001), Das et al. (2004)):

$$\frac{\partial \overline{q}}{\partial t} = k_{ex} \left( C - C^* \right) \tag{1.1}$$

avec

$\overline{q}$		quantité adsorbée $(mol.m^{-3})$
C	:	concentration dans la phase fluide $(mol.m^{-3})$
t	:	temps $(s)$
$k_{ex}$	:	coefficient de transfert de masse externe $(s^{-1})$
$C^*$	:	concentration du composé à la surface de la particule $(mol.m^{-3})$

#### 1.1.1.2Coefficient de transfert de masse externe

Le coefficient de transfert de masse externe a été exprimé en fonction de nombres adimensionnels représentatifs des conditions hydrodynamiques. Les deux principaux sont le nombre de Reynolds et de Schmidt (Perry et Green (1997), Chenu et al. (1998)) :

Nombre de Reynolds 
$$Re = \frac{u \, d_p}{\nu}$$
 (1.2)  
Nombre de Schmidt  $Sc = \frac{\nu}{D_m}$  (1.3)

avec

u	:	vitesse superficielle $(m.s^{-1})$
$d_p$	:	diamètre de particule $(m)$
ν	:	viscosité cinématique $(m^2.s^{-1})$
$D_m$	:	diffusivité moléculaire $(m^2.s^{-1})$

De plus, le coefficient de transfert de masse externe est corrélé au nombre de Sherwood qui représente le rapport entre le diamètre d'une particule et la couche limite de diffusion (Perry et Green (1997), Cheng *et al.* (2004)) :

$$Sh = \frac{k'_{ex} \ d_p}{D_m} \tag{1.4}$$

avec

Shnombre de Sherwood (-) 1 coefficient de transfert de masse externe  $(m.s^{-1})$  $k'_{ex}$ .

Quelques relations issues de la littérature sont groupées dans le tableau 1.1.

Relation	Limites d'application	Référence
$k_{ex} = \frac{0,357}{\epsilon} Re^{0,64} Sc^{0,33} \frac{D_m}{d_p}$	3 < Re < 2000	Petrovic et Thodos (1968)
$Sh = \left(\frac{1,09}{\epsilon}\right) Sc^{\frac{1}{3}} Re^{\frac{1}{3}}$	0,0001 < Re < 72	Geankoplis (1983)
$Sh = 2 + 1, 1 Sc^{\frac{1}{3}} Re^{0,6}$	3 < Re < 10000	Wakao et Funazkri (1978)
$Sh = 1,15 \ \left(\frac{Re}{\epsilon}\right)^{0,5} Sc^{0,33}$	Re > 1	Perry et Green (1997)
$Sh = 0.75 \ Sc^{0,37} \ Re^{0,4}$	-	Eckert et Goldstein (1976)

TAB. 1.1 – Expressions empiriques du coefficient de transfert de masse externe

Ces relations sont établies empiriquement et ont donc des champs d'application limités. En outre, pour des particules adsorbantes, l'étape limitante est le plus souvent le transfert de masse intra-particulaire (Ruthven (1984), Mugge *et al.* (2001)).

### 1.1.2 Transfert de masse intraparticulaire

La diffusion des molécules gazeuse à l'intérieur des portes des particules de charbon actif est généralement expliquée par 3 mécanismes (Ruthven (1984), Mugge *et al.* (2001)) :

- Diffusion moléculaire
- Diffusion de Knudsen
- Diffusion de surface



FIG. 1.2 – Schématisation des mécanismes de diffusion intraparticulaire (Krishna (1993), Leinekugel-Le-Cocq (2004))

Ces mécanismes sont schématisés sur la figure 1.2. Ils permettent d'appréhender théoriquement le phénomène mais les frontières entre ces mécanismes ne sont pas toujours évidentes. Les limites dépendent du rapport entre la taille des molécules et la taille des pores de l'adsorbant. De plus, les molécules s'adsorbent en utilisant l'un ou plusieurs des mécanismes. Toutefois, la façon la plus commune d'aborder cette problématique est de considérer ces mécanismes agissant en parallèle.

#### 1.1.2.1 Diffusion poreuse

Pour traiter la diffusion de molécules dans les pores d'une particule (supposée sphérique pour réduire le problème à une seule dimension), il est nécessaire de supposer qu'aucun flux n'est possible à travers le solide. Dans ce cas, le flux, J, du composé dans les pores est défini par :

$$J = -\frac{\epsilon_p}{\tau} D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} \tag{1.5}$$

avec

J : flux  $(mol.m^{-2}s^{-1})$  $\epsilon_p$  : porosité intraparticulaire (-)

au	:	tortuosité (-)
$D_p$	:	diffusivité de pore $(m^2.s^{-1})$
$C_p$	:	concentration du composé dans les pores $(mol.m^{-3})$
r	:	rayon $(m)$

La diffusivité,  $D_p$ , est ensuite approximée suivant le(s) mécanisme(s) d'adsorption considéré(s). Dans l'expression précédente, la concentration  $C_p$  est celle du composé dans la phase gaz contenue dans les pores. La diffusion poreuse regroupe tous les mécanises de diffusion des molécules dans cette phase gaz du volume poreux. Par contre, ce type de mécanisme exclut la diffusion de surface, pour laquelle les molécules sont adsorbées sur les parois des pores. Dans ce cas, la concentration considérée est celle des molécules adsorbées en surface de l'adsorbant, le flux, J, est alors défini par :

$$J = -\frac{\epsilon_p}{\tau} D_s \frac{\partial q}{\partial r} \tag{1.6}$$

avec

### 1.1.2.1.1 Diffusion moléculaire

La diffusion moléculaire intervient principalement dans les pores de grandes dimensions (figure 1.2). Elle résulte des collisions entre molécules et est donc particulièrement importante dans le cas des gaz. Une expression générale est rapportée par Cheng *et al.* (2004) pour une molécule diffusant dans l'air (Sherwood *et al.* (1975)) :

$$D_m = \frac{10^{-3} T^{1,75} \left(\frac{1}{M_{W_i}} + \frac{1}{M_{W_j}}\right)^{1/2}}{P \left(V_{m_i}^{1/3} - V_{m_j}^{1/3}\right)}$$
(1.7)

avec

D'autres expressions, comme celle de Chapman-Enskog (Ruthven (1984), Serbezov et Sotirchos (1998)), sont aussi disponibles mais souvent moins faciles à appliquer car certaines propriétés du mélange COV-air ne sont pas disponibles.

#### 1.1.2.1.2 Diffusion de Knudsen

Lorsque le libre parcours moyen de la molécule (distance parcourue entre deux collisions) approche la distance séparant les deux parois du pore, les collisions avec ces parois deviennent fréquentes et cet effet ne peut être négligé (figure 1.2). Dans ces conditions, la résistance au transfert provient de ces collisions et la diffusion est appelée diffusion de Knudsen. Ruthven (1984), Serbezov et Sotirchos (1998), Das *et al.* (2004) expriment le coefficient de diffusion de Knudsen par :

$$D_{Kd} = 97 \ r_{Kd} \left(\frac{T}{M_W}\right)^{1/2}$$
(1.8)

avec

$D_{Kd}$	:	diffusivité de Knudsen $(m^2.s^{-1})$
$r_{Kd}$	:	rayon moyen des pores $(m)$
$M_W$	:	masse molaire du composé $(g.mol^{-1})$

Comme ce mécanisme ne dépend pas des collisions inter-moléculaires, la diffusivité de Knudsen varie peu avec la température et est indépendante de la concentration en COV dans le volume poreux.

#### 1.1.2.2 Diffusion de surface

Dans les micropores, les dimensions de la molécule adsorbée sont comparables à celles du pore et celle-ci ne peut échapper aux forces électrostatiques exercées par les parois de l'adsorbant. L'attraction entraîne une migration en surface vers des pores de petites dimensions, énergétiquement plus favorables. Ce type de diffusion est finalement stoppé par effet stérique, la taille des molécules les empêchant de diffuser au-delà d'une certaine taille de pore. La diffusion de surface dépend de la température et est très souvent supposée suivre une relation de type Arrhenius (Ruthven (1984), Ruthven *et al.* (1994), Hwang *et al.* (1997), Yun *et al.* (2000), Mugge *et al.* (2001), Rigby (2005)). Une énergie d'activation est nécessaire au déplacement de la molécule adsorbée sur la surface et une illustration de ce type de diffusion est une série de *sauts* entre les sites d'adsorption (figure 1.2) (Rigby (2005)).

$$D_s = D_{s_0} exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{1.9}$$

avec

$$egin{array}{rcl} D_s & : & ext{diffusivité de surface } (m^2.s^{-1}) \ D_{s_0} & : & ext{diffusivité de surface de référence } (m^2.s^{-1}) \end{array}$$

 $E_a$  : énergie d'activation  $(J.mol^{-1})$ R : constante des gaz parfaits  $(J.mol^{-1}.K^{-1})$ 

La diffusion de surface est très sensible à la concentration de molécules adsorbées et devient importante lorsque cette concentration augmente (Lordgooei *et al.* (2001), Prasetyo *et al.* (2002)). De même, Mugge *et al.* (2001) montre que, en accord avec l'équation précédente, la diffusivité de surface croît avec la température mais diminue quand l'enthalpie d'adsorption augmente. Des valeurs comprises entre  $10^{-10}$  et  $10^{-7}$   $m^2.s^{-1}$  sont reportées dans la littérature (Do (1998), Linders (1999), Do (2000), Mugge *et al.* (2001)). Ces données sont calculées à partir de simulations numériques et de leur confrontation aux données cinétiques expérimentales.

Des relations empiriques sont disponibles pour approximer la diffusivité de surface (Delage et al. (2000)):

$$D_s = \frac{1,61.10^{-6}}{\tau} exp\left(\frac{0,45\ \Delta H_{ads}}{RT}\right)$$
(1.10)

avec

 $\Delta H_{ads}$  : enthalpie moyenne d'adsorption  $(J.mol^{-1})$ 

Dans cette relation, l'énergie d'activation est supposée égalée 0,45 fois l'enthalpie moyenne d'adsorption. Cela concorde avec les conclusions de Mugge *et al.* (2001) qui donne un facteur compris entre 0,3 et 1.

#### 1.1.2.3 Expression du coefficient global de diffusion intra-particulaire

Les résistances à la diffusion moléculaire et de Knudsen sont souvent considérées en série pour déduire une résistance à la diffusion dans la phase gaz poreuse par la formule simplifiée (Ruthven (1984), Das *et al.* (2004)) :

$$\frac{1}{D_p} = \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_{Kd}}$$
(1.11)

Le coefficient précédent ne considère que la diffusion des molécules dans la phase gaz. La variable est alors la concentration en COV dans cette phase. Dans le cas de la diffusion de surface, la variable est la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant. Plusieurs modèles ont été appliqués en combinant la diffusion de pore et de surface au sein d'un coefficient de diffusion unique (Lordgooei *et al.* (2001), Prasetyo *et al.* (2002), Hui *et al.* (2003)). Ce coefficient global est exprimé par :

$$D_{gl} = D_p + \rho_s D_s \frac{\partial q^*}{\partial C_p} \tag{1.12}$$
avec

$D_{gl}$	:	diffusivité globale $(m^2.s^{-1})$
$ ho_s$	:	masse volumique du solide $(kg.m^{-3})$
$q^*$	:	quantité adsorbée $(mol.kg^{-1})$
$C_p$	:	concentration en COV dans le volume poreux $(mol.m^{-3})$

ou par :

$$D_{gl} = D_s + D_p \frac{\epsilon_p \rho_g}{\rho_s} \frac{\partial y_p}{\partial y_s}$$
(1.13)

avec

$ ho_g$	:	masse volumique du gaz $(kg.m^{-3})$
$y_p$	:	fraction molaire de composé diffusant dans le volume poreux (-)
$y_s$	:	quantité adsorbée (-)

Les équations précédentes sont basées sur l'hypothèse que les phénomènes de diffusion s'additionnent. L'influence relative de la diffusion de pore (moléculaire et de Knudsen) par rapport à la diffusion de surface a été étudiée à partir de ce type de relations. Les observations divergent suivant les systèmes, les méthodes utilisées et les conditions opératoires. Lordgooei *et al.* (2001) concluèrent que la diffusion de Knudsen était prépondérante pour l'adsorption d'acétone (avec une pression partielle comprise entre 0 et 1000 Pa) sur des fibres de charbons actif. De même, Gales *et al.* (2003) déterminèrent que la diffusion de Knudsen dominait l'adsorption simultanée d'acétone, d'acétate d'éthyle et d'éthanol.

Cependant, Hwang et al. (1997), Yun et al. (2000), Prasetyo et al. (2002), Hui et al. (2003), Rigby (2005) montrèrent une influence non-négligeable voire dominante de la diffusion de surface. Pour ces études, différentes conditions opératoires furent étudiées : Hwang et al. (1997) utilisèrent le charbon actif Norit B4 pour adsorber du chlorure de méthylène à 2  $g.L^{-1}$  et Yun et al. (2000) adsorbèrent du benzène à plusieurs grammes par litre sur du charbon actif Sorbonotit de type B. D'autre part, Prasetyo et al. (2002) comparèrent les diffusivités de plusieurs COV (benzène, éthanol, propane, n-butane et n-hexane) sur le charbon actif Ajax 976 sous des pressions allant jusqu'à 150 Pa.

## 1.1.3 Approche globale : Modèle de force motrice linéaire

#### 1.1.3.1 Deux expressions possibles

La prise en compte des mécanismes diffusionnels intraparticulaires présentés précédemment nécessite l'introduction de variable(s) inconnue(s) qui sont généralement difficiles voire impossibles à mesurer expérimentalement. Par exemple, la concentration du composé dans les pores ou en surface du charbon sont physiquement indéterminables. Par conséquent, dans le but de modéliser globalement les colonnes d'adsorption, des expressions plus simples ont été utilisées et ont prouvé leur intérêt. La plus commune est le modèle de force motrice linéaire (de l'anglais : *Linear Driving Force*) qui fût établi par Glueckauf (1955) à partir de la solution analytique pour une diffusion homogène dans une particule sphérique (Cruz *et al.* (2004)). Comme l'indique son nom, ce modèle est une simple relation linéaire liant la variation de quantité adsorbée à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à l'instant considéré (Yoshida et Ruthven (1983), Hwang *et al.* (1995, 1997), Chenu *et al.* (1998), Yun *et al.* (2000), Delage *et al.* (2000), Clausse *et al.* (2004)) :

$$\frac{\partial \overline{q}}{\partial t} = k_g \left( \overline{q}_e - \overline{q} \right) \tag{1.14}$$

avec

$\overline{q}$	:	quantité adsorbée $(mol.kg^{-1})$
$k_g$	:	coefficient de transfert de masse $(s^{-1})$
$\overline{q}_e$	:	quantité adsorbée à l'équilibre $(mol.kg^{-1})$

La même forme d'équation peut aussi être considérée en évaluant la force motrice côté gaz :

$$\frac{\partial \overline{q}}{\partial t} = \frac{1}{\rho_{lit}} k'_g \left( C - C_e \right) \tag{1.15}$$

avec

$\rho_{lit}$	:	masse volumique du lit $(kg.m^{-3})$
$k'_g$	:	coefficient de transfert de masse $(s^{-1})$
C	:	concentration dans la phase gaz extra-granulaire $(mol.m^{-3})$
$C_e$	:	concentration du composé en phase gaz à l'équilibre avec la phase
		adsorbée $(mol.m^{-3})$

### 1.1.3.2 Expressions du coefficient global de transfert

Si la diffusion intraparticulaire constitue la principale résistance au transfert de masse et que la diffusion de surface est prépondérante, et si la diffusion externe est négligeable, le coefficient global de transfert est exprimé par (Ruthven *et al.* (1994)) :

$$k_g = \frac{60 \ D_s}{d_p^2} \tag{1.16}$$

A partir de cette expression, Delage et al. (2000) tirèrent une relation empirique par ajustement du coefficient de transfert dans la simulation de courbes de percée d'une colonne d'adsorption :

$$k_g = \frac{60 \times 1,23.10^{-9}}{d_p^2} u \, exp\left(\left(\frac{0,45}{RT} - 1,694.10^{-4}\right)\Delta H_{ads}^{int}\right) \tag{1.17}$$

avec

 $egin{array}{lll} u & : & \mbox{vitesse superficielle } (m.s^{-1}) \ \Delta H_{ads}^{int} & : & \mbox{enthalpie molaire intégrale d'adsorption } (J.mol^{-1}) \end{array}$ 

En prenant en compte la somme des résistances au transfert intra- et extra-particulaire, Hwang *et al.* (1997), Yun *et al.* (2000) rapportèrent l'expression suivante :

$$\frac{1}{k_g} = \frac{\rho_p V_m}{k'_{ex} a_p} \frac{q_e}{y} + \frac{r_p}{5D_{gl} a_p}$$
(1.18)

avec

$ ho_p$	:	masse volumique de la particule $(g.m^{-3})$
$V_m$	:	volume molaire de la phase gaz $(mol.m^{-3})$
$a_p$	:	rapport de la surface externe sur le volume de la particule $(m^{-1})$
$q_e$	:	quantité adsorbée à l'équilibre $(mol.g^{-1})$
y	:	fraction molaire dans la phase gaz (-)
$r_p$	:	rayon de la particule $(m)$
$D_{ql}$	:	diffusivité intraparticulaire globale $(m^2.s^{-1})$

Le coefficient ainsi défini pour l'adsorption de chlorure de méthylène sur un charbon actif était fortement influencé par la température et la concentration en composé dans la phase gaz, l'adsorption étant plus rapide quand ces 2 paramètres augmentent (Hwang *et al.* (1997)).

# 1.2 Adsorption en lit fixe : bilans massiques et thermiques

Dans la partie précédente, les principaux mécanismes de diffusion et les modèles qui y sont associés ont été présentés à l'échelle de la particule. Dans une approche globale et systémique du procédé, il est nécessaire de décrire les mécanismes de transfert. Afin de rendre compte de ces mécanismes, les bilans matière et énergie sont établis. Ces bilans permettent de décrire l'évolution, dans le temps, de la quantité adsorbée dans le lit et des variations locales de température. Dans cette partie, chacun des termes de ces bilans, accompagnés d'observations, de remarques et d'explications spécifiques à l'adsorption de COV sur charbon actif, sont listés. Puis, les bilans globaux sont obtenus et présentés.

#### 1.2.1 Interdépendance des transferts de masse et de chaleur

#### 1.2.1.1 Comportement d'un adsorbeur isotherme

L'adsorption de composés organiques par des grains de charbon actif est toujours exothermique. Durant la phase d'adsorption, la température au coeur d'un adsorbeur tend donc à augmenter. Pour obtenir des conditions isothermes, il faut favoriser les échanges avec l'extérieur afin de dissiper la chaleur dégagée par la séparation. Ce cas de figure est très difficilement réalisable concrètement mais il constitue une limite pour laquelle la séparation est la meilleure. En effet, en condition isotherme, les temps de percée sont beaucoup plus longs que pour un adsorbeur non-isotherme (Hwang et al. (1995)), la température ayant un effet négatif sur les performances du procédé par une diminution significative des capacités d'adsorption. A partir de cette constatation, des solutions ont été trouvées pour optimiser les échanges avec l'extérieur (Bonnissel et al. (1998), Ko et al. (2001), Bonjour et al. (2002), Clausse et al. (2004)). De nouvelles configurations avec une enveloppe refroidissante, une échangeur de chaleur interne ou un appareillage thermo-électrique ont ainsi été développées. Par exemple, l'appareillage développé par Bonjour et al. (2002) est présenté sur la figure 1.3. Le système consiste en deux tubes concentriques joints par des ailettes. Dans le tube central et les ailettes, de l'eau sert à refroidir le système pendant la phase d'adsorption; alors que de la vapeur d'eau circule pendant la phase de régénération. Un tel fonctionnement est une amélioration du procédé d'adsorption modulé en température (temperature swing adsorption). La face externe est isolée thermiquement pour limiter les dépenditions de chaleur pendant la phase de régénération. Les auteurs mesurèrent un taux de récupération supérieur à 80% (fonction de la concentration en entrée de colonne) pour la séparation d'éthane dans un courant d'azote; ce taux est plus élevé que les procédés modulés en pression (pressure swing adsorption) qui ont un taux de récupération de l'ordre de 50% (Yang (1997)).



FIG. 1.3 – Schéma du procédé d'adsorption modulé en température amélioré par Bonjour *et al.* (2002), Clausse *et al.* (2004)

#### 1.2.1.2 Comportement d'un adsorbeur adiabatique

Une colonne d'adsorption dont les échanges de chaleur avec l'extérieur sont nuls est définie comme adiabatique. Ce cas de figure est idéal et n'est jamais réellement rencontré. Par contre, les systèmes réels s'en approchent beaucoup plus que d'un système isotherme. En effet, pour des systèmes utilisant une augmentation de température pour régénérer la colonne d'adsorption, on cherche à limiter les pertes énergétiques vers l'extérieur en isolant la colonne (Clausse *et al.* (2004), Gu et Bart (2005)). En outre, pour des filtres de dimensions industrielles, les échanges de chaleur dans la direction radiale sont faibles, si bien que la dissipation thermique par les transferts à la paroi est relativement peu importante par rapport au flux de chaleur généré dans la colonne.

Le comportement adiabatique a été largement étudié et modélisé pour l'adsorption de composés organiques purs ou en mélange. Les vitesses de propagation des fronts d'adsorption et de température furent calculées. Pan et Basmadjian (1970), Yoshida et Ruthven (1983) étudièrent spécifiquement le cas le plus commun d'un front de température distinct du front d'adsorption; ce phénomène intervient lorsque le profil de température se propage à une vitesse plus grande que le front d'adsorption. Dans ce cas, le profil de température présente un plateau quelle que soit la section de la colonne considérée. Une illustration adaptée de Pan et Basmadjian (1970) est présentée sur la figure 1.4.

En supposant que l'équilibre entre les phases gaz et solide est atteint de manière instantanée dans la colonne (résistances au transferts de masse et de chaleur négligeables), un critère quantitatif pour l'apparition d'un front de température distinct du front d'adsorption fût établi par Pan et Basmadjian (1970) :

$$\frac{q_0}{y^*} > \frac{C_{P_s}}{C_{P_g}} \qquad et \qquad \frac{q^P}{y^*} > 1,5 \ \frac{C_{P_s}}{C_{P_g}}$$
(1.19)

avec

 $q_0$ 

quantité adsorbée en équilibre avec la concentration d'entrée à la température de la charge  $(mol.kg^{-1})$ 



FIG. 1.4 – Schéma de la formation de fronts d'adsorption et de température distincts (selon Pan et Basmadjian (1970)); C : concentration du COV dans la phase gaz, T : température, z : coordonnée axiale

$y^*$	:	fraction molaire en COV dans la phase gaz en entrée de colonne (-)
$C_{P_s}$	:	capacité calorifique de la phase solide $(J.kg^{-1}.K^{-1})$
$C_{P_g}$	:	capacité calorifique de la phase gaz $(J.kg^{-1}.K^{-1})$
$q^P$	:	quantité adsorbée en équilibre avec la concentration d'entrée à la
		température du plateau $(mol.kg^{-1})$

Pour ces deux inégalités, plus la différence est grande, plus la longueur du lit nécessaire à la formation du front de température distinct sera court. Remarquons aussi que le facteur de sécurité 1,5 tient compte de l'hypothèse d'une vitesse superficielle constante. Nous pouvons aussi noter que Pan et Basmadjian (1970) donne une relation pour calculer la température du plateau :

$$T_p = T_0 - \frac{q_0 \Delta H_{ads}}{C_{P_s} \frac{q_0}{y^*} - C_{P_s}}$$
(1.20)

avec

 $\begin{array}{lll} T_0 & : & \mbox{température de la phase gaz en entrée de colonne} (K) \\ \Delta H_{ads} & : & \mbox{enthalpie d'adsorption} (J.mol^{-1}) \\ y^* & : & \mbox{fraction molaire en COV dans la phase gaz en entrée de colonne} (-) \end{array}$ 

D'après Yoshida et Ruthven (1983), le plateau de température est présent uniquement pour le cas d'un front d'adsorption distinct. Dans le cas spécial où les fronts d'adsorption et de température se propagent avec la même vitesse, le profil de température s'apparente à une impulsion de courte durée mais de forte amplitude. Les températures alors atteintes seraient suffisantes pour enflammer l'adsorbant. Cependant, dans les conditions réelles de fonctionnement, le front de température se déplace à une vitesse beaucoup plus grande que le front d'adsorption et une telle situation est presque impossible.

#### 1.2.1.3 Systèmes réels

Afin de décrire le comportement de systèmes réels, les pertes thermiques sont insérées dans le bilan global. Si les transferts de chaleur avec l'extérieur sont grands, le système s'approche d'un adsorbeur isotherme. Dans le cas contraire, le système est proche d'un fonctionnement adiabatique (Meyer et Weber (1967)).

Comme précisé précédemment, les procédés industriels s'approchent d'un comportement adiabatique et sont communément nommés *quasi-adiabatiques*. Hwang *et al.* (1995), Clausse *et al.* (2004) proposèrent un modèle de ce type et comparèrent leurs résultats à ceux donnés pour un système adiabatique ou isotherme. En conditions réelles, la zone de transfert de masse est plus étendue que celle du système isotherme alors que le plateau de température obtenu est moins bien défini et surtout moins élevé que pour le fonctionnement adiabatique. Ces deux observations sont illustrées par la figure 1.5.



FIG. 1.5 – Comparaison des profils de concentration et de température le long de la colonne pour des adsorbeurs isotherme, adiabatique et quasi-adiabatique (adapté de Hwang *et al.* (1995))

# **1.2.1.4** Adsorption de mélanges : évolution des profils de température et des courbes de percée

Les conditions isotherme, adiabatique ou quasi-adiabatique ont aussi été étudiées dans le cas de l'adsorption de mélanges. Clausse *et al.* (2004) présentèrent une comparaison les résultats de simulation correspondant à ces différentes conditions dans le cas de l'adsorption d'un mélange d'éthane et de dioxyde de carbone. Dans chacun des cas, les profils de concentration et de température sont découpés en zones représentatives qui évoluent au cours de la saturation du filtre. Comme pour les composés purs, la percée des 2 composés est beaucoup plus rapide pour les adsorbeurs adiabatique et quasi-adiabatique que pour la colonne isotherme. De plus, un plateau de température est observé pour un fonctionnement adiabatique ou quasi-adiabatique.

Les composés d'un mélange s'adsorbent à des vitesses différentes et leur adsorption est thermodynamiquement plus ou moins favorable. Clausse *et al.* (2004) montrèrent que le composé le moins adsorbable migrait plus vite à travers la colonne et que celuici était partiellement désorbé et remplacé par le composé le plus adsorbable lorsque ce dernier progressait dans la colonne à une vitesse plus faible. Une hausse de la température accompagne ce phénomène pour les adsorbeurs avec et sans pertes thermiques. Une représentation complète des phénomène est présentée sur les figures 1.6 et 1.7 après 10 minutes et 60 minutes.



FIG. 1.6 – Comparaison des profils de concentration et de température le long de la colonne pour des adsorbeurs isotherme, adiabatique et quasi-adiabatique pour un mélange d'éthane et de dioxyde de carbone après 10 minutes (adapté de Clausse *et al.* (2004))

L'ensemble des profils de concentration et de température se divisent ainsi en 7 zones qui se forment et évoluent au cours du temps :

- Zone I : dans cette partie de la colonne, la température est égale à la température initiale et la concentration en éthane et en CO<sub>2</sub> est nulle dans la phase gaz.
- Zone II : zone de transfert de masse du CO<sub>2</sub>, composé dont l'adsorption est thermodynamiquement moins favorable.
- Zone III : plateau pour lequel l'adsorbant est à l'équilibre avec le CO<sub>2</sub> à sa concentration en entrée de colonne.



FIG. 1.7 – Comparaison des profils de concentration et de température le long de la colonne pour des adsorbeurs isotherme, adiabatique et quasi-adiabatique pour un mélange d'éthane et de dioxyde de carbone après 60 minutes (adapté de Clausse *et al.* (2004))

- Zone IV : zone de transfert de masse de l'éthane qui s'accompagne de la désorption partielle du CO<sub>2</sub> préalablement adsorbé.
- Zone V : plateau pour lequel l'adsorbant est à l'équilibre avec les deux composés.
- Zone VI : zone de transfert de masse due à la baisse de la température, qui entraîne une hausse de la capacité d'adsorption du charbon actif.
- Zone VII : équilibre final entre l'adsorbant et les deux composés à leur concentration en entrée de colonne. La température est égale à la température de la phase gaz en entrée du filtre.

La migration des deux composés du mélange est beaucoup plus rapide pour le mode adiabatique que pour le fonctionnement isotherme et quasi-adiabatique. Les profils de concentration sont aussi beaucoup plus resserrés pour un adsorbeur isotherme, pour lequel les zones V et VI ne sont pas présentes.

#### 1.2.2 Bilans massiques

## 1.2.2.1 Principaux modes de transfert de masse

#### 1.2.2.1.1 Transfert par convection

Les particules de charbon actif qui garnissent la colonne d'adsorption forment la phase immobile du système. La porosité extra-granulaire permet la circulation de la phase gaz mobile. Sur une section droite de la colonne, la porosité n'est pas homogène et approche 1 le long des parois (Bart *et al.* (1996), Bey et Eigenberger (2001)). Par conséquent, le profil de vitesse interstitielle est fonction de la coordonnée radiale. Mais dans la majorité des travaux, la porosité est considérée uniforme dans le lit et la vitesse constante sur une section de colonne. Cette hypothèse est réaliste dans le cas d'un système industriel puisque la taille d'une particule de charbon actif est très faible par rapport au diamètre interne de la colonne d'adsorption (de l'ordre de plusieurs mètres).

Pour la séparation industrielle des COV par adsorption sur charbon actif, les débits à traiter sont importants et les vitesses superficielles élevées. La convection forcée domine et c'est le principal mécanisme pour le transport des COV à travers le filtre.

#### 1.2.2.1.2 La dispersion

Selon Perry et Green (1997), le mélange de la phase fluide à l'intérieur du filtre, dans l'espace inter-granulaire, provient d'une distribution transversale de la vitesse nonhomogène et de l'existence de zones mortes. Généralement, ce mélange est décrit par un coefficient de dispersion qui regroupe tous les phénomènes contribuant à la dispersion axiale du flux.

Langer *et al.* (1978) donnèrent une expression générale pour exprimer le coefficient de dispersion axiale dans les lits fixes, prenant en compte la diffusion moléculaire du composé en phase gaz :

$$D_{L} = \tau D_{m} + \frac{Pe_{\infty}^{-1} d_{p} u_{i}}{1 + \frac{\beta \tau D_{m}}{u_{i} d_{p}}}$$
(1.21)

avec

D'après Langer *et al.* (1978), deux régions sont distinguées en fonction de la vitesse de la phase fluide. Pour de faibles vitesses, les effets de la dispersion radiale équivalent ceux de la dispersion axiale, si bien que la diffusion moléculaire prédomine et le coefficient de dispersion axiale varie linéairement avec la diffusivité moléculaire. Dans ces conditions, le coefficient de dispersion axiale est indépendant de la vitesse interstitielle. A l'opposé, pour de fortes vitesses, la dispersion dûe aux turbulences domine. Le coefficient de dispersion axiale augmente alors rapidement et est directement proportionnel à la vitesse interstitielle.

La tortuosité est définie comme le ratio de la distance entre deux sections de la colonne et la distance réelle parcourue par les molécules. Une relation empirique utilisée

par Langer et al. (1978), Tien (1994) permet d'évaluer ce facteur :

$$\tau = 0,45 + 0,55\epsilon \tag{1.22}$$

avec

au : tortuosité (-)  $\epsilon : degré de vide ou porosité extra-granulaire du lit (-)$ 

Concernant le nombre adimensionnel de Peclet (qui compare la résistance au transfert par convection à celle par diffusion), sa valeur pour une vitesse infinie est donnée pour des particules sphériques par (Langer *et al.* (1978)) :

$$Pe_{\infty} = 2$$
 pour  $d_p > 30 mm$  (1.23)

$$Pe_{\infty} = 6,7d_p \qquad \text{pour } d_p < 2,5 \ mm \tag{1.24}$$

Pour des colonnes d'adsorption, la diffusion axiale est souvent approximée par un simple terme regroupant l'effet de la diffusion moléculaire et des turbulences engendrées par la présence des particules de charbon actif (Ruthven (1984), Tien (1994)). L'expression la plus répandue correspond donc à la somme de ces deux effets :

$$D_L = \gamma_1^* \ D_m + \gamma_2^* \ 2 \ r_p u \tag{1.25}$$

avec

$D_L$	:	coefficient global de dispersion axiale massique $(m^2.s^{-1})$
$\gamma_1^*, \gamma_2^*$	:	coefficient pour pondérer chacun des deux phénomènes $(\text{-})$
$r_p$	:	rayon de la particule $(m)$
u	:	vitesse superficielle du fluide $(m.s^{-1})$

Les coefficients  $\gamma_1^*$  et  $\gamma_2^*$  sont calculés à partir de (Ruthven (1984), Tien (1994)) :

$$\gamma_1^* = 0,45+0,55 \ \epsilon \tag{1.26}$$

$$\gamma_2^* \approx 0.5 \tag{1.27}$$

Une relation semblable, par Yang (1997), fût utilisée par Das et al. (2004) :

$$D_L = \frac{D_m}{\epsilon} \left( 20 + 0,55 \ Sc \ Re \right)$$
(1.28)

#### 1.2.2.2 Bilan de matière global

La grande majorité des bilans de matière établis pour décrire les colonnes d'adsorption prend en compte les mécanismes de transfert uniquement dans la direction axiale. On aboutit ainsi à des modèles à 1 dimension (comme représenté par la figure 1.8). Cependant, Bart *et al.* (1996) complexifièrent l'approche en supposant une dispersion radiale non-négligeable avec une porosité variable dans cette direction. Les auteurs conclurent à une distribution radiale du composé polluant et une concentration plus forte le long des parois de la colonne, uniquement dans la zone de transfert de masse. Cette contribution n'est pas négligeable pour une colonne d'adsorption à l'échelle laboratoire (36 *cm* de diamètre pour cette étude) mais n'est certainement pas significative pour un filtre industriel si la phase gaz est correctement distribuée en entrée de colonne. De plus, Bart *et al.* (1996) ne donnèrent aucun critère pour juger de l'importance des écarts entre modèles à 1 et 2 dimensions et dans quelles conditions il est pertinent de prendre en compte un modèle à 2 dimensions.



FIG. 1.8 – Colonne d'adsorption

Pour un modèle unidimensionnel, le bilan massique est exprimé par (Ruthven *et al.* (1994), Chahbani et Tondeur (2001), Chuang *et al.* (2003), Gales *et al.* (2003), Clausse *et al.* (2004)) :

$$-D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{\partial (u_i C)}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} - \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} \frac{\partial \overline{q}}{\partial t} = 0$$
(1.29)

avec

z

: coordonnée axiale le long de la colonne (m)

D'autres hypothèses couramment adoptées sont des pertes de charge nulles, une vitesse superficielle constante à travers le lit et une dispersion du COV négligeable, un écoulement piston est alors obtenu (Ruthven *et al.* (1994), Hwang *et al.* (1995), Chenu *et al.* (1998), Delage *et al.* (2000), Zhang et Cheng (2000), Pré *et al.* (2002b), Chern et Chien (2003)) :

$$u \ \frac{\partial C}{\partial z} + \epsilon \frac{\partial C}{\partial t} - (1 - \epsilon) \ \frac{\partial \overline{q}}{\partial t} = 0$$
(1.30)

L'hypothèse de pertes de charges négligeables a été argumentée par Hwang et al. (1997) avec des valeurs mesurées inférieures à 0,15 atm.

#### 1.2.3 Bilans énergétiques

Quand la colonne d'adsorption se sature en composés organiques, la température dans la colonne est modifiée par les effets thermiques dus à l'adsorption de polluants. Une description pertinente des échanges de chaleur dans une approche de simulation du procédé doit permettre d'optimiser l'efficacité du filtre par une meilleure gestion des conditions opératoires (Niezporek (2002), Nieszporek (2004)).

#### 1.2.3.1 Principaux modes de transfert de chaleur

En lit fixe, trois modes de transfert de chaleur doivent être examinés (Polesek-Karczewska (2003)) : conduction, convection et rayonnement.

## 1.2.3.1.1 Transferts de chaleur à l'échelle particulaire

Une particule de charbon actif est une structure poreuse dans laquelle les transferts de chaleur sont majoritairement conductifs. L'adsorption de composés dans les pores complexifie les échanges entre phases gaz, solide et adsorbée. D'un point de vue général, Critoph et Turner (1995) montrèrent que la conductivité globale d'une particule de charbon actif évoluait en fonction de la quantité de composé adsorbée. En considérant la saturation d'un grain de charbon actif, deux phases furent distinguées. Premièrement, les molécules s'adsorbent en surface des pores et laissent un vide *isolant* entre les deux parois d'où une variation très faible voire nulle de la conductivité globale. Deuxièmement, quand le volume poreux est empli par la phase adsorbée, la conductivité thermique augmente proportionnellement à la quantité de composé fixée. Le point de rupture entre ces deux phénomènes n'est visible que lorsque la distribution des tailles de pores du charbon actif est très resserrée ; dans le cas contraire, pour une porosité hétérogène, une progression constante est observée (Gurgel et Grenier (1990)).

Dans le but de simuler le procédé, il est important de savoir si les échanges thermiques intraparticulaires doivent être pris en compte ou négligés. Expérimentalement, Fiani *et al.* (2000) mesurèrent les variations de température, par des microthermocouples, à l'intérieur du grain et à sa surface. La comparaison des variations de température mesurées pendant l'adsorption de *n*-butane montrèrent que la température de surface est comprise entre 0,7 et 1 fois la température au centre de la particule. La résistance au transfert thermique à l'intérieur des grains de charbon actif est négligeable et une température uniforme dans les particules fût approximée. En outre, le gradient thermique interne aux particules est beaucoup plus faible que le gradient de température externe, entre la phase solide et la phase gaz extragranulaire (Ruthven (1984), Gales *et al.* (2003), Mugge *et al.* (2001)).

Toutefois, Serbezov et Sotirchos (1998) considérèrent que pour des composés fortement adsorbables, c'est-à-dire diffusant rapidement dans la structure poreuse, le temps nécessaire pour dissiper le dégagement énergétique vers l'extérieur était insuffisant. Dans ce cas, la température ne peut plus être considérée uniforme à l'intérieur de la particule. Néanmoins, Serbezov et Sotirchos (1998) convinrent que la capacité calorifique de la phase gaz est beaucoup plus faible que celle du solide. Les échanges entre la particule et la phase fluide représentent ainsi la principale résistance au transfert de chaleur.

Beaucoup d'études ont pris en compte des bilans thermiques à l'échelle particulaire, entre la phase gaz et la phase solide, pour modéliser les procédés d'adsorption (Hwang *et al.* (1997), Serbezov et Sotirchos (1998), Fiani *et al.* (2000), Yun *et al.* (2000), Mugge *et al.* (2001), Yong et Sumathy (2004)). Dans ces modèles, les température des phases gaz et solide sont différentes et le principal paramètre est le coefficient de transfert thermique entre la particule et le gaz l'entourant. D'une manière générale, ce paramètre est exprimé par analogie avec le coefficient de transfert de masse externe, par des relations empiriques dépendantes du nombre de Nusselt (Nu) et de Prandtl (Pr). L'analogie, dite de Chilton-Colburn, donne une relation empirique entre les transferts de masse et de chaleur pour une couche limite laminaire (Perry et Green (1997), Fiani *et al.* (2000)) :

$$\left(\frac{h_{s-g}}{C_{P_g}G}\right) Pr^{2/3} = Nu \ Re^{-1} \ Pr^{-1/3} \tag{1.31}$$

avec

$h_{s-g}$	:	coefficient de transfert thermique solide-gaz $(W.m^{-2}.K^{-1})$
G	:	débit massique du gaz $(kg.m^{-2}.s^{-1})$
Nu	:	nombre de Nusselt (-)
Pr	:	nombre de Prandlt (-)

A titre d'exemple, ce coefficient a été mesuré expérimentalement par Mugge *et al.* (2001) et vaut 18  $W.m^{-2}.K^{-1}$  pour le charbon actif extrudé Norit RB4; alors que Yun *et al.* (2000) obtinrent 100  $W.m^{-2}.K^{-1}$  en ajustant leur modèle sur des résultats expérimentaux pour le charbon actif extrudé Sorbonorit B4.

En dernier lieu, citons l'existence d'autres modèles plus théoriques disponibles pour décrire le transfert de chaleur dans un lit fixe empli de particules. Un volume élémentaire, représentatif de l'intégralité du lit, est déterminé et les transferts de chaleur par rayonnement, conduction, convection dans les différentes zones (point de contact, porosité de différentes dimensions, etc..) y sont pris en compte de façon plus ou moins complexe (Crane et Vachon (1977), Tsotas et Martin (1987), Hayashi *et al.* (1987), Guilleminot *et al.* (1987), Gurgel et Grenier (1990), Critoph et Turner (1995), Prakash *et al.* (2000)). A titre d'exemple, le modèle de Zehner-Bauer est reporté par Critoph et Turner (1995) et prend en compte les mécanismes de transfert de chaleur suivants (en supposant la convection nulle dans la phase gaz) :

- la conduction à travers le grain
- la conduction d'une particule solide à l'autre par la surface de contact
- $-\,$  la conduction dans la phase gaz
- la conduction dans la phase gaz proche des points de contact, pour laquelle le libre parcours moyen des molécules gazeuses est comparable au volume dans lequel elles évoluent (effet de Knudsen)
- la radiation entre les grains d'adsorbant

## 1.2.3.1.2 Convection thermique

Tsotas et Martin (1987) estimèrent que le flux de chaleur échangé par convection naturelle était largement négligeable. Par contre, le flux échangé par convection forcée peut être exprimé classiquement par la relation (Yong et Sumathy (2004)) :

$$q_{cv} = \rho_g \ C_{P_g} \ u \ \Delta T \tag{1.32}$$

avec

$q_{cv}$	:	flux de chaleur échangé par convection $(W.m^{-2})$
$\Delta T$	:	variation de température dans l'épaisseur du lit $(K)$

#### **1.2.3.1.3** Conduction thermique

Le flux de chaleur transféré par conduction est exprimé par :

$$q_{cd} = -k_{cd} \frac{\partial T}{\partial z} \tag{1.33}$$

avec

 $q_{cd}$  : flux de chaleur échangé par conduction  $(W.m^{-2})$  $k_{cd}$  : conductivité thermique  $(W.m^{-1}.K^{-1})$ 

Dans l'équation précédente, la conductivité thermique globale est donnée par Yong et Sumathy (2004) est :

$$k_{cd} = k_s^{(1-\epsilon)} k_q^{\epsilon} \tag{1.34}$$

avec

 $k_{cd}$  : conductivité moyenne globale  $(W.m^{-1}.K^{-1})$ 

$k_s$	:	conductivité de l'adsorbant $(W.m^{-1}.K^{-1})$
$k_g$	:	conductivité de la phase gaz $(W.m^{-1}.K^{-1})$

De façon plus rigoureuse, Staags (2002) a établi que pour un système diphasique (phases numérotées 1 et 2), la conductivité globale était comprise entre :

$$\frac{k_1 k_2}{\epsilon k_1 + (1 - \epsilon) k_2} \le k_{cd} \le \epsilon k_1 + (1 - \epsilon) k_2$$
(1.35)

avec

$k_1$	:	conductivité de la phase 1 ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )
$k_2$	:	conductivité de la phase 2 ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )
$k_{cd}$	:	conductivité globale ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )

La conductivité globale d'un lit fixe n'est pas seulement une caractéristique du matériau, elle dépend du flux, des conditions opératoires, de la forme et de la taille des particules (Achenbach (1995), Prakash *et al.* (2000)).

Le tableau 1.2 regroupe quelques données expérimentales de conductivités thermiques pour des charbons actifs. Ces valeurs sont relativement faibles mais il reste possible de les augmenter significativement par ajout de graphite. Par exemple, Menard *et al.* (2003) ont fabriqué des composites qui rehaussent la conductivité du matériau entre 1 et 38  $W.m^{-1}.K^{-1}$ .

Matériau	$\begin{array}{c} {\rm Densit\acute{e}} \\ {\rm (kg.m^{-3})} \end{array}$	Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Référence
Norit CASPF	235	0,15	Jones (1998a)
Norit GBG	269	$0,\!27$	Jones (1998a)
Charbon actif 208C	-	$0,\!874$	Critoph et Turner (1995)
CECA AC35	650	$0,\!54$	Gurgel et Grenier (1990)
Non communiqué	_	$0,\!651$	Hayashi et al. (1987)

TAB. 1.2 – Conductivités thermiques de charbons actifs

Jones (1998a) rapporte une valeur moyenne de  $0,055 W.m^{-1}.K^{-1}$  conseillée par Bowes (1984). Cette donnée n'est manifestement pas représentative des conductivités rapportées dans le tableau 1.2.

Expérimentalement, Critoph et Turner (1995) ont déterminé que la conductivité du grain de charbon actif variait du fait des molécules adsorbées à sa surface. Pour des

concentrations adsorbées de 0,133 à 0,245 kg d'ammoniac par kg de charbon actif, la conductivité du grain passait de 0,850 à 1,250  $W.m^{-1}.K^{-1}$ . La conductivité globale du lit, quant à elle, était typiquement de 0,165  $W.m^{-1}.K^{-1}$  avec peu de modifications dûes à la quantité adsorbée. De même, Gurgel et Grenier (1990) observèrent l'augmentation de la conductivité thermique du lit de charbon actif (inférieure à la conductivité du solide) avec la quantité adsorbée, de 0,14 à 0,17  $W.m^{-1}.K^{-1}$ , d'un recouvrement nul jusqu'à saturation. Dans cette étude, du méthanol était adsorbé sur un charbon actif Ceca AC35.

#### 1.2.3.1.4 Transfert par rayonnement

Etant donné les niveaux de température atteints dans une colonne d'adsorption (généralement inférieurs à 150 ° C), le transfert par rayonnement peut être négligé (Yong et Sumathy (2004)). De même, Prakash *et al.* (2000) montrèrent qu'en raison de la petite taille des particules de charbon et des niveaux relativement faibles de température, le rayonnement ne contribue pas significativement au transfert de chaleur.

#### **1.2.3.1.5** Dispersion thermique

La dispersion thermique à travers le lit fixe d'adsorption regroupe le plus souvent plusieurs mécanismes qui sont rassemblés en un unique coefficient. Tout d'abord, la dispersion axiale de masse entraîne une dispersion thermique puisque la phase mobile échange de la chaleur avec la phase solide. La relation entre dispersion axiale thermique et massique se fait simplement par (Ruthven (1984)) :

$$D_H = \rho_g \ C_{P_g} \ D_L \tag{1.36}$$

avec

 $D_H$  : coefficient de dispersion axiale de chaleur  $(W.m^{-1}.K^{-1})$ 

En plus de la dispersion du flux, la dispersion thermique peut intégrer directement l'influence de la conductivité du lit telle que présentée dans le paragraphe précédent. Dans ce cas de figure, la relation 1.36 ne sera alors plus valable et la valeur réelle du coefficient de dispersion axiale supérieure à celle calculée.

#### 1.2.3.1.6 Accumulation de chaleur

La capacité calorifique du système (gaz et solide) est la principale propriété caractérisant l'accumulation de chaleur dans une colonne d'adsorption. Concernant la chaleur

Matériau	${ m Densit}{ m (kg.m^{-3})}$	Capacité calorifique (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Référence
Norit CASPF	235	1300	Jones (1998a)
Norit GBG	269	1300	Jones (1998a)
Charbon actif "monolithique"	-	1125	Yong et Sumathy (2004)
Charbon actif	-	900	Yong et Sumathy (2004)
Calgon C30-53	544	879	Park et al. (1998)
charbons actifs extrudés	1600	de 750 à 1080	Fiani <i>et al.</i> (2000)

spécifique des charbons actifs libres de composés adsorbés, le tableau 1.3 citent quelques valeurs tirées de la littérature.

TAB. 1.3 – Capacités calorifiques de charbons actifs

Fiani *et al.* (2000) montrèrent que la chaleur spécifique variait fortement avec la température, de 750 à 1080  $J.kg^{-1}.K^{-1}$  entre 20 à 200 ° C.

Comme pour la conductivité (paragraphe 1.2.3.1.3), la capacité calorifique est fonction de la quantité adsorbée dans le grain de charbon actif. La relation la plus simple pour tenir compte de l'influence de la concentration d'adsorbat est (Meyer et Weber (1967), Pan et Basmadjian (1970), Luo et Bailly (1996), Fiani *et al.* (2000)) :

$$C_{P_S} = C_{P_s} + \overline{q} \ C_{P_a} \qquad et \qquad C_{P_q} = C_{P_{in}} + C_{P_i} \ y \tag{1.37}$$

avec

$C_{P_S}$	:	capacité calorifique de la phase solide $(J.kg^{-1}.K^{-1})$
$C_{P_s}$	:	capacité calorifique du charbon actif $(J.kg^{-1}.K^{-1})$
$C_{P_a}$	:	capacité calorifique de la phase adsorbée $(J.mol^{-1}.K^{-1})$
$C_{P_{in}}$	:	capacité calorifique de la fraction inerte (non-adsorbable) du gaz $(J.kg^{-1}.K^{-1}$
$C_{P_i}$	:	capacité calorifique du COV $(J.kg^{-1}.K^{-1})$

Dans une approche globale d'un système diphasique, Staags (2002) rapporte une expression basée sur la densité globale :

$$C_{P_{gl}} = \left(1 - \epsilon \frac{\rho_2}{\rho_1}\right) C_{P_1} + \epsilon \frac{\rho_2}{\rho_1} C_{P_2}$$
(1.38)

)

avec

$C_{P_{gl}}$	:	capacité calorifique globale du système $(J.kg^{-1}.K^{-1})$
$\rho_1$	:	masse volumique de la phase 1 $(kg.m^{-3})$
$\rho_2$	:	masse volumique de la phase 2 $(kg.m^{-3})$
$C_{P_1}$	:	capacité calorifique de la phase 1 $(J.kg^{-1}.K^{-1})$
$C_{P_2}$	:	capacité calorifique de la phase 2 $(J.kg^{-1}.K^{-1})$

L'accumulation calorifique dans la phase gaz entourant les particules est faible par rapport à celle du charbon actif. Néanmoins, son influence peut être prise en compte par des relations empiriques de type polynomial déterminant la capacité calorifique d'un gaz en fonction de la température (Chahbani et Tondeur (2001)).

#### 1.2.3.1.7 Pertes thermiques pariétales

Afin de considérer les pertes thermiques à la paroi, pour un système réel, l'expression la plus simple et la plus répandue consiste à évaluer un coefficient de transfert global entre la colonne d'adsorption et l'extérieur (Perry et Green (1997), Delage *et al.* (2000)) :

$$q_{ex} = \frac{4 h_{ex}}{d_{col}} \left( T - T_{ex} \right)$$
(1.39)

avec

$q_{ex}$	:	chaleur échangée avec l'extérieur ( $W.m^{-3}$ )
$h_{ex}$	:	coefficient de transfert de chaleur avec l'extérieur $(W\!.m^{-2}.K^{-1})$
$d_{col}$	:	diamètre moyen de la colonne $(m)$
$T_{ex}$	:	température extérieure $(K)$

Des bilans plus complexes faisant intervenir les transferts de chaleur entre le gaz et la paroi, la conduction dans la paroi et les échanges entre la paroi et l'extérieur sont aussi possibles (Ruthven (1984), Hwang *et al.* (1995, 1997), Park *et al.* (1998), Yun *et al.* (2000)). Par exemple, Yong et Sumathy (2004) présentèrent un bilan énergétique sur la paroi de la colonne d'adsorption pour déterminer les pertes thermiques. Ce bilan prend en compte l'accumulation de chaleur dans la paroi et les échanges thermiques par convection sur les parois interne et externe de la colonne :

$$\frac{1}{2}\rho_{paroi}C_{P_{paroi}}\left(r_{ex}^2 - r_{in}^2\right)\frac{\partial T_{paroi}}{\partial t} + h_{in}r_{in}\left(T_{paroi} - T_{in}\right) - h_{ex}r_{ex}\left(T_{ex} - T_{paroi}\right) = 0$$
(1.40)

avec

$ ho_{paroi}$	:	masse volumique de la paroi de la colonne $(kg.m^{-3})$
$C_{P_{paroi}}$	:	capacité calorifique de la paroi $(J.kg^{-1}.K^{-1})$
$r_{ex}$	:	rayon extérieur de la colonne $(m)$

$r_{in}$	:	rayon intérieur de la colonne $(m)$
$T_{paroi}$	:	température de la paroi $(K)$
$h_{in}$	:	coefficient de transfert de chaleur interne $(W.m^{-2}.K^{-1})$
$T_{in}$	:	température du système au niveau de la paroi interne $\left(K ight)$
$h_{ex}$	:	coefficient de transfert de chaleur paroi-extérieur $(W.m^{-2}.K^{-1})$
$T_{ex}$	:	température de la paroi externe de la colonne $(K)$

Park *et al.* (1998) rapportèrent des relations empiriques pour déterminer les coefficients de transfert  $h_{in}$  et  $h_{ex}$ . Pour une colonne en acier inoxydable, ces coefficients valaient respectivement 54,4 et 4,2  $W.m^{-2}.K^{-1}$  pour le charbon actif Calgon C30-53.

#### 1.2.3.2 Bilan global

Nombre de bilans thermiques ont été dressés utilisant différentes hypothèses simplificatrices pour décrire les modes de transfert répertoriés ci-dessus. Dans certains cas, une solution analytique est possible (Yoshida et Ruthven (1983)) mais les hypothèses sont tellement restrictives que l'application du modèle est limitée.

Parmi les modèles couramment utilisés, un bilan avec 3 inconnues (température de paroi, du fluide, du solide) est proposé par Ruthven (1984) (d'autres semblables sont présentés par Luo et Bailly (1996), Hwang *et al.* (1997), Yun *et al.* (2000), Ahn et Brandani (2005)) :

$$-\epsilon D_H \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} + u\rho_g C_{P_g} \frac{\partial T_g}{\partial z} + \epsilon \rho_g C_{P_g} \frac{\partial T_g}{\partial t} + \rho_{lit} C_{P_s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = (1 - \epsilon) \left(-\Delta H_{ads}\right) \frac{\partial \overline{q}}{\partial t} - \frac{4 h_{ex}}{d_{col}} \left(T_g - T_{paroi}\right)$$
(1.41)

avec

$$T_g$$
 : température de la phase gaz  $(K)$   
 $T_s$  : température de la phase solide  $(K)$ 

Dans ce bilan, une vitesse superficielle constante, l'application de la loi des gaz parfaits et un écoulement unidimensionnel sont les principales hypothèses. Les termes du bilan prennent en compte l'accumulation de chaleur dans les phases gaz et solide, le transfert par convection, la dispersion thermique, les pertes thermiques pariétales et le dégagement énergétique engendré par l'adsorption du COV.

Une autre simplification communément admise est l'équilibre thermique local entre les phases gaz et solide qui aboutit à une température unique  $(T_g = T_s)$  qui devient la seule inconnue du bilan. Cette démarche évite l'ajustement ou le calcul par des relations empiriques du coefficient de transfert de chaleur entre les deux phases. De plus, expérimentalement, un thermocouple placé au coeur du lit mesure une température dont on ne sait si c'est celle du gaz ou du solide. La confrontation d'une simulation à des résultats expérimentaux justifie bien souvent cette approximation. A partir de cette conclusion, Delage et al. (2000) établirent un bilan en supposant la dispersion négligeable :

$$u\rho_g C_{P_g} \frac{\partial T}{\partial z} + \left(\rho_{lit} C_{P_s} + \rho_{lit} q C_{P_a}\right) \frac{\partial T}{\partial t} = (1 - \epsilon) \rho_{lit} \left(-\Delta H_{ads}^{int}\right) \frac{\partial \overline{q}}{\partial t} - \frac{4 h_{ex}}{d_{col}} \left(T - T_{ex}\right)$$
(1.42)

avec

$$\Delta H_{ads}^{int}$$
 : enthalpie intégrale d'adsorption  $(kJ.mol^{-1})$ 

Ce bilan est la somme des termes relatifs au transfert par convection, à l'accumulation dans les phase solide et adsorbée, aux dégagements énergétiques par adsorption et aux pertes thermiques pariétales. Des bilans proches sont donnés par Ruthven *et al.* (1994), Perry et Green (1997), Chahbani et Tondeur (2001).

Le dernier aspect abordé dans ce paragraphe concerne la validité d'un modèle à 1 dimension. En effet, comme le constatèrent Bart *et al.* (1996), Bey et Eigenberger (2001), un transfert radial de matière existe du fait des turbulences et de l'empilement des particules. Ce phénomène implique un transfert de chaleur radial associé au transfert de masse. Bey et Eigenberger (2001) démontrèrent qu'un fort gradient thermique était présent au voisinage de la paroi mais qu'un écoulement de type piston unidirectionnel était satisfaisant pour décrire le comportement d'une colonne d'adsorption.

Pour conclure, à partir de cette étude bibliographique sur les modes de transferts de chaleur et de matière à l'échelle particulaire et à l'échelle du filtre, il est maintenant possible d'établir un nouveau modèle qui se base sur un ensemble d'hypothèses justifiées. C'est l'objectif de la prochaine partie qui est ensuite complétée par une étude des outils numérique à disposition pour résoudre l'ensemble des équations.

## 1.3 Modélisation du procédé d'adsorption

Après avoir passé en revue l'ensemble des hypothèses admises dans la littérature ainsi que les différentes formes de bilans massiques et thermiques qui en sont dérivés, nous présentons le modèle retenu dans cette étude afin de simuler une colonne d'adsorption pendant la phase de séparation. L'objectif de la simulation est de pouvoir prédire précisément les transferts de masse et de chaleur dans un filtre industriel quelles que soient la nature du ou des COV purs ou en mélange et la nature du charbon actif utilisées. Le modèle doit donc prendre en compte tous les mécanismes ayant une influence non-négligeable pour être applicable à tous les systèmes. Cependant, afin de ne pas allonger le temps de calcul, des hypothèses simplificatrices sont nécessaires. Le détail des hypothèses qui sont associées à notre modèle est listé et justifié dans la première partie de ce chapitre. Puis différentes méthodes numériques nécessaires à la résolution du système d'équations sont comparées.

#### 1.3.1 Modèle retenu et hypothèses associées

#### 1.3.1.1 Hypothèses du modèle

Afin de résoudre plus facilement, et avec des temps de calcul convenables, un système d'équations comme les équations bilans décrites dans le chapitre précédent, des hypothèses simplificatrices doivent être proposées. Cependant, chaque approximation limite la validité ou l'applicabilité de la solution calculée (Cheng *et al.* (2004)). Ainsi, le choix des hypothèses de base du modèle est important.

#### 1.3.1.1.1 Ecoulement de la phase gazeuse

L'écoulement de la phase gaz à travers le lit fixe garni de charbon actif est soumis à différentes hypothèses. La principale est la prise en compte des phénomènes de dispersion par un coefficient unique regroupant l'ensemble des mécanismes de dispersion (diffusion moléculaire et turbulences dans la porosité extra-granulaire). Ce coefficient est déterminé par les relations empiriques disponibles dans la littérature (cf. paragraphe 1.2.2.1.2). Les autres hypothèses sont communément admises. Tout d'abord, les pertes de charge à travers le lit sont supposées négligeables, ce qui a été expérimentalement approuvé par Hwang *et al.* (1997). Cette hypothèse entraîne une vitesse superficielle de la phase gaz constante sur l'intégralité de la colonne. De plus, la porosité du lit est supposée uniforme, ce qui est cohérent avec l'application visée. En effet, pour des filtres de dimensions industrielles, cette porosité varie uniquement aux abords de la paroi, sur une distance de quelques centimètres, très faible par rapport aux diamètres de ces colonnes qui peuvent mesurer plusieurs mètres.

## 1.3.1.1.2 Transferts de matière

Pour la majorité des installations industrielles ayant à traiter des COV, le gaz vecteur est l'air. Dans les conditions de température (entre 0 et 150 ° C) et de pression utilisées, l'adsorption des constituants de l'air par les charbons actifs est négligeable. Seul(s) le(s) COV sont adsorbés par les grains de charbon actif. En outre, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la porosité du lit varie uniquement aux abords de la paroi et sur une distance négligeable par rapport à la taille des filtres industriels. Comme les transferts de matière dans la direction radiale sont liés à la variation de porosité, pour des colonnes de grandes tailles, la contribution radiale aux transferts de masse est supposée négligeable.

Concernant la cinétique d'adsorption, le modèle de force motrice linéaire exprimé en fonction de la quantité adsorbée (équation 1.14) a été choisi. Ce modèle cinétique a d'ores et déjà montré son utilité et sa pertinence pour une bonne prise en compte de la diffusion des molécules organiques dans les particules de charbon actif (Sircar et Hufton (2000)). Pour utiliser cette expression, les données d'équilibre sont nécessaires. C'est pourquoi, dans le prochain chapitre, un des objectifs est de rechercher le modèle le mieux adapté et le plus généralisable pour décrire les équilibres d'adsorption de COV par des charbons actifs.

#### **1.3.1.1.3** Transferts thermiques

Le transfert de chaleur dans la colonne d'adsorption est décrit en prenant en compte plusieurs hypothèses. La première est un transfert de chaleur négligeable dans la direction radiale, pour une raison identique à celle introduite pour le transfert radial de masse. La chaleur dégagée par adsorption est représentée par une enthalpie d'adsorption moyenne, indépendante de la quantité adsorbée sur la particule. Cette approximation se justifie mal au regard de l'évolution du flux de chaleur en fonction de la quantité adsorbée, flux qui est plus important dans la phase initiale de la saturation du charbon actif. Cependant, une enthalpie moyenne est retenue car il est difficile de rendre compte sous forme analytique de la variation du flux de chaleur dégagé en fonction de la quantité adsorbée si on se place dans le cas d'une approche de modélisation généralisable, c'est-à-dire applicable quels que soient le COV et le charbon actif. La majorité des travaux de modélisation ont d'ailleurs retenu cette hypothèse (Hwang *et al.* (1995), Park *et al.* (1998), Fiani *et al.* (2000), Yun *et al.* (2000), Clausse *et al.* (2004)).

Afin de réduire le nombre d'inconnues, un équilibre thermique local instantané est supposé entre la phase gaz extra-granulaire et l'adsorbant. Les températures de ces deux phases sont ainsi considérées égales. Cette hypothèse se justifie par la différence de capacités calorifiques entre les deux phases ; la phase gaz ayant une chaleur spécifique beaucoup plus faible que le charbon actif. Les résultats de modélisation obtenus par Hwang *et al.*  (1995) confortent cette hypothèse puisque les températures calculées pour les deux phases dans cette étude sont très proches, voire confondues.

Finalement, la dernière hypothèse inhérente aux transferts thermiques concerne l'accumulation de chaleur dans la phase gaz intra-particulaire qui est supposée négligeable.

#### 1.3.1.1.4 Propriétés des phases gaz et solide

Les principales propriétés nécessaires à la modélisation sont la masse volumique et la chaleur spécifique de chacune des phases en présence (gaz (intra- et extraparticulaire), solide et adsorbée). En outre, pour une modélisation non-isotherme, ces propriétés physiques sont fonction de la température. Pour le gaz vecteur (air), ces données sont disponibles dans la littérature. Par contre, il est difficile de trouver ces caractéristiques en fonction de la température pour les COV en phase gaz. Par conséquent, les masses volumiques et chaleur spécifiques de chacune des phases en présence ont été supposées indépendantes de la température et prises égales à celles tirées de la littérature pour 25 ° C. De plus, la chaleur spécifique de la phase adsorbée dans les particules de charbon actif est considérée égale à celle du COV liquide à 25 ° C (valeurs tirées de Lide (1996)). Finalement, la chaleur spécifique de la phase solide est la somme des chaleurs spécifiques : adsorbant plus molécules adsorbées, pondérées par leur fraction massique.

## 1.3.1.2 Présentation du modèle retenu

Le modèle proposé pour simuler le procédé d'adsorption de COV repose sur un bilan thermique et un bilan massique pour toute la colonne d'adsorption. Ces deux équations sont couplées par le terme décrivant le taux d'adsorption de COV par le charbon actif. Le bilan massique tient compte de la convection, de la dispersion axiale, de l'accumulation dans la phase gaz et des transferts de matière par adsorption. Le bilan thermique est composé de termes inhérents à la convection et à la dispersion thermiques, à l'accumulation de chaleur dans les phases gaz, solide et adsorbée, au dégagement thermique engendré par l'adsorption du COV et aux pertes thermiques pariétales.

En prenant en compte, l'intégralité des hypothèses formulées précédemment, on obtient le système suivant :

– Bilan massique :

$$-\epsilon D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + u \frac{\partial C}{\partial z} + \epsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_{lit} \frac{\partial \overline{q}}{\partial t} = 0$$
(1.43)

- Bilan énergétique :

$$-D_{H}\frac{\partial^{2}T}{\partial z^{2}} + u\rho_{g}C_{P_{g}}\frac{\partial T}{\partial z} + \left(\epsilon\rho_{g}C_{P_{g}} + \rho_{lit}C_{P_{s}} + \rho_{lit}C_{P_{a}}\overline{q}\right)\frac{\partial T}{\partial t} = (1.44)$$

$$\rho_{lit}\left(-\Delta H_{ads}^{int}\right)\frac{\partial \overline{q}}{\partial t} - 4\frac{h_{ex}}{d_{col}}\left(T - T_{ex}\right)$$

- Transfert de matière par adsorption :

$$\frac{\partial \overline{q}}{\partial t} = k_g \left( \overline{q}_e - \overline{q} \right) \tag{1.45}$$

 Relation d'équilibre : des isothermes sont utilisées pour décrire les équilibres d'adsorption. Le choix du meilleur modèle fait l'objet du prochain chapitre.

#### **1.3.1.3** Conditions limites

Les contours de la colonne sont soumis à des conditions limites qui garantissent l'unicité de la solution.

- Initialement (t = 0) :

$$C(z=0,t=0) = C_0 \tag{1.46}$$

$$C(z \neq 0, t = 0) = 0 \tag{1.47}$$

$$T(z,t=0) = T_0 \tag{1.48}$$

$$q(z,t=0) = 0 \tag{1.49}$$

- En entrée de colonne (z = 0) :

$$C(z=0,t) = C_0 \tag{1.50}$$

$$T(z=0,t) = T_0 \tag{1.51}$$

- En sortie de colonne (z = L) :

$$\left. \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \tag{1.52}$$

$$\left. \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \tag{1.53}$$

Cette dernière condition limite sous-entend que le flux de chaleur échangé en sortie de colonne est nul. Park *et al.* (1998) observèrent qu'avec une telle hypothèse la température de l'effluent mesurée était inférieure à celle calculée.

## 1.3.1.4 Paramètre ajustable du modèle

L'unique paramètre ajustable est le coefficient de transfert de masse,  $k_g$ , du modèle de force motrice linéaire. Ce coefficient est global et représente la superposition de tous les mécanismes de transferts de masse liés à l'adsorption. Suivant les conditions, ce coefficient regroupera le transfert de masse externe ainsi que tous les mécanismes de diffusion intraparticulaire (diffusion moléculaire, de Knudsen et de surface). Dans la suite de l'étude, le modèle précédemment défini sera confronté aux résultats expérimentaux. Le coefficient  $k_g$  sera alors ajusté pour que le modèle puisse décrire au mieux les données expérimentales, sur le principe d'un coefficient de détermination maximal.

## 1.3.2 Résolution du système d'équations

Une méthode numérique consiste à résoudre un ensemble d'équations sur un domaine dont des conditions limites en définissent les contours. La résolution numérique comporte 3 étapes principales :

- approximation des inconnues par des fonctions simples,
- discrétisation par substitution de ces approximations dans les équations,
- solution pour les équations algébriques ainsi obtenues.

## 1.3.2.1 Choix de la méthode de résolution

Parmi les nombreuses méthodes numériques disponibles, 3 principales voies sont distinguées par leurs approximations et leur processus de discrétisation (Versteeg et Malalasekera (1995)) :

- les différences finies : les inconnues du système sont exprimées par la moyenne d'un échantillon de points à chaque noeud du maillage (cf. figure 1.9). Les développements en série de Taylor sont souvent utilisés pour générer une approximation d'une dérivée en fonction d'un échantillon de points. Ainsi, une équation algébrique fonction de l'inconnue est obtenue à chaque noeud du maillage.
- les éléments finis : des fonctions par morceaux simples servent à décrire les variations locales des variables inconnues. La substitution de ces fonctions dans l'équation générale ne va pas donner une solution parfaite et des résidus sont définis pour mesurer les erreurs. Ces erreurs sont ensuite minimisées en les multipliant par des fonctions pondératrices et en les intégrant. Le résultat est un ensemble d'équations algébriques pour les coefficients des fonctions par morceaux.
- les méthodes spectrales : les inconnues sont approximées par des développements des séries de Fourier ou des séries de polynômes de Chebyshev. Contrairement aux éléments finis et différences finies, les approximations ne sont pas locales mais valides sur l'intégralité du domaine. Certaines contraintes conduisent ensuite à des équations algébriques pour les coefficients des séries de Fourier ou de Chebyshev.

D'autres méthodes de résolution sont possibles à partir de l'analyse d'un système d'équations différentielles particulier. Remesikova (2004) présente ainsi un exemple de résolution originale appliqué à l'adsorption en lit fixe. Cette méthode consiste à séparer l'équation-bilan en deux sous-équations, dont l'une a une solution analytique et l'autre est résolue par la méthode des volumes finis.

La méthode des volumes finis était originellement développée comme une formulation spéciale de la méthode des différences finies.



FIG. 1.9 – Schématisation du maillage utilisé pour discrétiser spatialement la colonne d'adsorption (1 dimension)

Le système d'équations différentielles que nous avons défini dans la première partie de ce chapitre présente une difficulté numérique majeure. Cette difficulté intervient à l'instant initial. Les conditions limites montrent qu'à t = 0, la concentration en entrée de colonne est  $C_0$  alors qu'immédiatement après dans la colonne, la concentration dans la phase gaz est nulle. Une discontinuité spatiale est donc présente pour l'inconnue C. Cette discontinuité introduit une instabilité numérique qui est difficilement surmontée par la méthode des éléments finis par exemple. La méthode des volumes finis, quant à elle, garantit la conservation locale des flux pour chaque volume fini. Pour conclure, dans le cas d'une colonne d'adsorption, les transferts par convection dans la phase gaz dominent (Cruz et al. (2004)), ce qui explique l'hypothèse répandue d'un écoulement piston. Cette caractéristique est une source d'instabilité numérique et de diffusion numérique (Lin et al. (1995)). Ces deux effets ont servi de critères dans la sélection de la méthode numérique dans la dernière partie du présent chapitre. Les deux principales méthodes numériques testées sont : la méthode numérique de lignes (NUMOL) et la méthodes des volumes finis.

#### 1.3.2.2 Méthode des volumes finis

#### 1.3.2.2.1 Présentation générale de la méthode des volumes finis

La méthode des volumes finis consiste en :

- une intégration formelle des équations sur chaque volume élémentaire du domaine
- une discrétisation qui nécessite la substitution par des approximations des termes de l'équation intégrée. Ce processus convertit l'équation intégrale en un système d'équations algébriques

- une solution à ces équations algébriques par une méthode itérative

C'est la première étape, intégration sur le volume élémentaire, qui caractérise la méthode des volumes finis par rapport aux autres méthodes. Cette approche garantit la conservation locale (pour chaque volume fini) des propriétés du système. La conservation sur le domaine entier en découle si les flux aux limites de chaque volume élémentaire sont décrits de façon pertinente (Versteeg et Malalasekera (1995)).

La méthode se base sur l'intégration d'un bilan dressé pour un volume élémentaire. Dans ce cadre, l'équation-type est formulée sous forme d'équation de transport pour l'inconnue,  $\phi$  (Remesikova (2004)) :

$$\frac{\partial \left(\rho\phi\right)}{\partial t} + div\left(\rho\phi\mathbf{u}\right) = div\left(\Gamma\mathbf{grad}\phi\right) + S_{\phi} \tag{1.54}$$

avec

ho	:	densité
$\phi$	:	variable
t	:	$\operatorname{temps}$
u	:	vecteur vitesse
Γ	:	diffusivité
$S_{\phi}$	:	terme source

Cette équation montre les différents processus de transport : accumulation, convection, diffusion et création-disparition (terme source). Ce type de bilan sert de point de départ à la méthode numérique qui intègre ensuite l'équation de transport sur le volume fini.

La solution du système d'équations algébriques est finalement calculée par différentes méthodes comme l'algorithme de Thomas pour une matrice tri-diagonale (*TDMA : Tri-Diagonal Matrix Algorithm*) pour une résolution *ligne par ligne*. Des alternatives existent comme l'algorithme pour une matrice penta-diagonale, la procédure implicite de Stone ou encore la méthode du gradient conjugué (Versteeg et Malalasekera (1995)).

## 1.3.2.2.2 Notations

Les notations utilisées dans ce document pour l'application de la méthode des volumes finis sont présentées en figure 1.10.

Le domaine est divisé en un nombre fini de volumes élémentaires (de dimension  $\Delta z$ ). Les points (ou noeuds) du maillage sont positionnés au centre de ces volumes. Dans une géométrie à 1 dimension, en considérant un volume particulier, le point central est noté P et ses voisins sont identifiés par D (droite) et G (gauche). Les interfaces du volume avec les volumes voisins sont notés avec des minuscules d et g. Les distances entre les noeuds sont nommés  $\delta z_{GP}$  et  $\delta z_{PD}$ .



FIG. 1.10 – Principe et notation pour la méthode des volumes finis

## 1.3.2.2.3 Intégration spatio-temporelle

#### Intégration spatiale

L'étape clé dans la méthode des volumes finis est l'intégration de l'équation générale de transport (équation 1.54) sur le volume de contrôle. Pour un système à 1 dimension, cela donne l'expression générale suivante :

$$\int_{\Delta z} \frac{\partial \left(\rho\phi\right)}{\partial t} dz + \int_{\Delta z} \frac{d}{dz} \left(\rho\phi u\right) dz - \int_{\Delta z} \frac{d}{dz} \left(\Gamma \frac{d\phi}{dz}\right) dz + \int_{\Delta z} S_{\phi} dz = 0 \tag{1.55}$$

Ce schéma est appliqué indifféremment aux bilans massique et thermique. L'intégration de chaque terme a suivi des schémas classiques en correspondance avec la nature du transfert :

- Diffusion : "Central Differencing Scheme"

$$\int_{\Delta z} \frac{d}{dz} \left( \Gamma \frac{d\phi}{dz} \right) dz = \Gamma A \left( \frac{\phi_D - \phi_P}{\delta z_{PD}} \right) - \Gamma A \left( \frac{\phi_P - \phi_G}{\delta z_{GP}} \right)$$
(1.56)

- Convection : "Upwind Differencing Scheme"

$$\int_{\Delta z} \frac{d}{dz} \left(\rho \phi u\right) dz = \rho u A \phi_P - \rho u A \phi_G \tag{1.57}$$

- Accumulation :

$$\int_{\Delta z} \frac{\partial \left(\rho\phi\right)}{\partial t} dz = \frac{\partial \left(\rho\phi\right)}{\partial t} A\Delta z \tag{1.58}$$

– Terme source :

$$\int_{\Delta z} S_{\phi} dz = S_{\phi} A \Delta z \tag{1.59}$$

## Intégration temporelle : schéma implicite

Après avoir intégré les équations spatialement, reste à intégrer temporellement ces mêmes équations. En effet, le problème considéré est transitoire. Nous avons choisi un schéma totalement implicite qui reste stable quels que soient le pas de temps et la densité du maillage. L'équation générale de transport est intégrée suivant :

$$\int_{\Delta t} \int_{\Delta z} \frac{\partial \left(\rho\phi\right)}{\partial t} dz \, dt + \int_{\Delta t} \int_{\Delta z} \frac{d}{dz} \left(\rho\phi u\right) dz \, dt - \int_{\Delta t} \int_{\Delta z} \frac{d}{dz} \left(\Gamma\frac{d\phi}{dz}\right) dz \, dt + \int_{\Delta t} \int_{\Delta z} S_{\phi} dz \, dt = 0 \tag{1.60}$$

avec

 $\Delta t$  : pas de temps

Comme précédemment, des expressions sont obtenues pour chaque terme de l'équation (l'exposant  $^0$  indique que l'inconnue est prise à l'itération temporelle précédente) :

- Diffusion :

$$\int_{\Delta t} \int_{\Delta z} \frac{d}{dz} \left( \Gamma \frac{d\phi}{dz} \right) dz \ dt = \left[ \Gamma A \left( \frac{\phi_D - \phi_P}{\delta z_{PD}} \right) - \Gamma A \left( \frac{\phi_P - \phi_G}{\delta z_{GP}} \right) \right] \Delta t \qquad (1.61)$$

- Convection :

$$\int_{\Delta t} \int_{\Delta z} \frac{d}{dz} \left(\rho \phi u\right) dz \ dt = \left[\rho u A \phi_P - \rho u A \phi_G\right] \Delta t \tag{1.62}$$

- Accumulation :

$$\int_{\Delta t} \int_{\Delta z} \frac{\partial \left(\rho\phi\right)}{\partial t} dz \ dt = \rho \left(\phi_P - \phi_P^0\right) A \Delta z \tag{1.63}$$

Les termes sources des bilans de masse et de chaleur sont liés à une dérivée temporelle décrivant le taux d'adsorption des COV par les charbons actifs. Mais, pour les transferts thermiques, s'ajoute la perte de chaleur aux parois de la colonne. Nous proposons donc un développement particulier des termes source inhérents à chaque bilan :

- Bilan massique :

$$\int_{\Delta t} \int_{\Delta z} \rho_{lit} \frac{\partial \overline{q}}{\partial t} dz \ dt = \rho_{lit} \left( \overline{q}_P - \overline{q}_P^0 \right) A \Delta z \tag{1.64}$$

- Bilan thermique :

$$\int_{\Delta t} \int_{\Delta z} \left( \rho_{lit} \left( \Delta H_{ads}^{int} \right) \frac{\partial \overline{q}}{\partial t} + 4 \frac{h_{ex}}{d_{col}} \left( T - T_0 \right) \right) dz \, dt =$$
(1.65)  
$$\rho_{lit} \left( \Delta H_{ads}^{int} \right) \left( \overline{q}_P - \overline{q}_P^0 \right) A \Delta z + 4 \frac{h_{ex}}{d_{col}} \left( T_P - T_0 \right) A \Delta z \, \Delta t$$

## Résolution du système d'équations algébriques

La discrétisation des équations, telle que présentée ci-dessus, conduit à un système d'équations algébriques avec, à chaque noeud du maillage, une équation de type :

$$a_P\phi_P + a_G\phi_G + a_D\phi_D + S = 0 \tag{1.66}$$

avec

 $a_P, a_G, a_D$  : coefficients numériques

Sous forme matricielle (équation 1.67), puisque l'inconnue ne dépend que des noeuds du maillage voisins du volume considéré, une matrice tri-diagonale est calculée. L'algorithme de Thomas résout ce genre de système de façon robuste ligne par ligne.

$$\begin{pmatrix} a_{P_{1}} & -a_{D_{1}} & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ -a_{G_{2}} & a_{P_{2}} & -a_{D_{2}} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & -a_{G_{n-1}} & a_{P_{n-1}} & -a_{D_{n-1}} \\ 0 & \cdots & 0 & -a_{G_{n}} & a_{P_{n}} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \phi_{1} \\ \phi_{2} \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \phi_{n-1} \\ \phi_{n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{1} \\ S_{2} \\ \vdots \\ \vdots \\ S_{n-1} \\ S_{n} \end{pmatrix}$$
(1.67)

#### 1.3.2.3 Méthode numérique de lignes (NUMOL)

La méthode de lignes (*NUmerical Method Of Lines (NUMOL*)) est une extension temporelle d'une discrétisation spatiale par la méthode des différences finies. En effet, dans cette méthode, le temps est considéré comme une variable continue et les dérivées (premières et secondes) spatiales sont approximées par la méthodes des différences finies. Un système d'équations différentielles ordinaires, fonction du temps, est obtenu et aisément résolu (Lin (1997)).

La méthode des différences finies, sur laquelle est basée la méthode de lignes, repose sur le théorème de Taylor, qui stipule que, pour toute fonction, f, continue n + 1 fois dérivable sur un intervalle [a, b], il existe un nombre  $\xi$ ,  $a < \xi < b$ , tel que :

$$f(b) = \sum_{i=0}^{n} \frac{f^{i}(a)}{i!} (b-a)^{i} + R_{N}$$
(1.68)

avec,

$$R_N = \frac{f^{(n+1)}(\xi) (b-a)^{n+1}}{(n+1)!}$$
(1.69)

Pour approximer la dérivée  $\frac{df(a)}{dx}$ , les 3 expressions les plus simples sont : - Forward difference :  $\frac{f(a + \Delta x) - f(a)}{\Delta x}$ - Backward difference :  $\frac{f(a) - f(a - \Delta x)}{\Delta x}$ - Centered difference :  $\frac{f(a + \Delta x) - f(a - \Delta x)}{2\Delta x}$  La dérivée seconde  $\frac{d^2 f(a)}{dx^2}$  est exprimée une différence finie centrée :

$$\frac{f(a+\Delta x) - 2f(a) + f(a-\Delta x)}{\Delta x^2}$$

Finalement, le système d'équations différentielles ordinaires obtenues, fonction du temps, est résolu par la méthode BDF (*Backward Differenciation Formula*). Cette méthode donne des solutions discrètes pour des pas de temps définis pour couvrir l'intégralité de l'intervalle de résolution. Pour cela, les points des pas de temps précédent sont considérés et permettent de tester un polynôme de degré n qui est ensuite interpolé pour donner la solution au nouveau pas de temps.

#### 1.3.2.4 Comparaison des méthodes de résolution

La stabilité numérique, l'absence de diffusion numérique et un temps de résolution court sont les principales qualités que doit posséder la méthode de résolution choisie. Comme l'a montré Lin (1997), dans le cas d'un adsorbeur, le terme convectif prédomine largement par rapport à la diffusion, que ce soit pour les échanges de masse ou de chaleur. Par conséquent, une manière de tester les différentes méthodes numériques est de considérer une équation unique pour un écoulement piston :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -v \frac{\partial f}{\partial x} \tag{1.70}$$

La solution est aisément vérifiable grâce à la solution analytique, si f(x) = 0 pour t < 0:

$$f(x,t) = g\left(t - \frac{x}{v}\right)$$
  $g(t) = 0 \text{ pour } t < 0 \text{ et } g(t) = 1 \text{ pour } t \ge 0$  (1.71)

Dans ce cadre, 3 méthodes numériques ont été testées :

- méthode des volumes finis
- NUMOL avec un maillage fixe
- NUMOL avec un maillage mobile qui s'adapte au système en considérant la dérivée seconde de la fonction f. Le maillage se resserre automatiquement dans la zone où ce gradient est le plus fort.

La figure 1.11 montre que la méthode des volumes finis est très stable puisqu'aucune oscillation n'est observée. Cependant, en comparant l'allure de la réponse du modèle à celle de la solution analytique, un étalement du palier est visible. Cet effet est dû à un phénomène nommé *diffusion numérique*, qui est liée à la méthode de résolution et en aucun cas à un phénomène réel. Pour cette raison, la méthode des volumes finis n'a pas été retenue pour la modélisation de la colonne d'adsorption.

La figure 1.12 montre, au contraire, un exemple avec une faible diffusion numérique mais de fortes oscillations qui font suite au palier de la fonction f. Finalement, c'est la



FIG. 1.11 – Solution donnée par la méthode des volumes finis



FIG. 1.12 – Solution donnée par NUMOL avec maillage fixe



FIG. 1.13 – Solution donnée par NUMOL avec maillage mobile

méthode des lignes avec un maillage mobile qui présente les meilleures résultats (figure 1.13). En effet, la diffusion numérique est extrêmement faible alors que les oscillations sont amorties par le raffinement du maillage dans la zone du palier.

D'autres méthodes, non présentées dans ce paragraphe, ont aussi été testées mais sans présenter de meilleurs résultats. Par exemple, la méthode spectrale avec une discrétisation spatiale par des polynômes de Chebyshev présenta des oscillations semblables à celles de la méthode des lignes avec un maillage fixe.

Le dernier point relatif au choix de la méthode numérique porte sur le temps nécessaire à la résolution du système d'équations. Pour ce faire, nous avons choisi de modéliser l'adsorption d'acétone sur Pica NC60. Delage (2000) rapporte pour ce cas une expression du coefficient de transfert de masse par adsorption et cette valeur fût utilisée pour cette comparaison. Les temps de résolution pour les trois principales méthodes sont présentées dans le tableau 1.4.

La méthode des volumes finis nécessite un temps de résolution beaucoup plus long que les deux autres. Cela s'ajoute aux problèmes de diffusion numérique et n'en fait donc pas la méthode de choix. Pour les méthodes NUMOL, l'introduction de la dispersion réduit significativement les temps de calcul. En effet, l'ajout d'un terme de diffusion étale le palier de concentration et rend le problème plus stable. La convergence est facilitée et les temps de calcul plus courts.

Pour conclure, la méthode NUMOL avec maillage mobile est la plus rapide, en plus d'être la plus stable et la plus précise (figure 1.13). Ces résultats confirment le choix de

	Temps de résolution $(s)$		
Méthode Numérique	Ecoulement piston	Ecoulement piston avec dispersion axiale	
Volumes Finis	6285	6218	
NUMOL avec maillage fixe	329	251	
NUMOL avec maillage mobile	755	56	

## Modélisation de l'Adsorption de COV sur Lits Fixes de Charbon Actif

TAB. 1.4 – Temps de résolution d'un cas $\mathit{test}$ 

cette dernière pour la simulation du procédé d'adsorption de COV sur lit fixe de charbon actif.

# Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes concentrés sur le procédé d'adsorption avec pour objectif la construction d'un modèle capable d'en prédire l'efficacité tout en intégrant les transferts thermiques. Pour cela, un état de l'art a été réalisé pour définir les principaux phénomènes et les facteurs ayant d'ores et déjà prouvé leur influence sur ce type de procédé. Ainsi, plusieurs approches concernant le transfert de molécules organiques dans la structure poreuse du charbon actif sont détaillées et les résultats inhérents aux transferts de masse et de chaleur dans une colonne d'adsorption de dimension industrielle sont présentés.

Finalement, à partir de cet étude bibliographique, nous avons pu dresser notre propre système d'équations différentielles basé sur des hypothèses fondées. Le modèle établi prend en compte la diffusion axiale de masse et de chaleur en plus des termes usuels. Nous tentons grâce à cette spécificité pouvoir expliquer les différences de comportement observées expérimentalement entre les différents charbons actifs.

En outre, la complexité de ce système a nécessité une résolution numérique. Plusieurs méthodes ont été testées et, sur la base d'un simple test (écoulement piston dans une colonne vide), la méthode de lignes avec maillage mobile est choisie. Cette méthode est la plus stable avec un temps de résolution rapide et une diffusion numérique très faible.

Pour appliquer concrètement notre modèle, deux données sont nécessaires : l'enthalpie d'adsorption du système COV-charbon actif considéré ( $\Delta H_{ads}$  dans le bilan thermique 1.44) et la capacité d'adsorption à l'équilibre de ce système ( $q_e$  dans l'expression de la force motrice linéaire d'adsorption, équation 1.45). Généralement, ces données sont fournies par l'utilisateur du simulateur. L'objectif du chapitre suivant est de formuler des modèles statistiques capables de prédire ces paramètres et d'intégrer ces relations dans la simulation du procédé d'adsorption de COV sur lits fixes de charbon actif.
## Chapitre 2

# ETUDE DES INTERACTIONS ENERGÉTIQUES ET DES EQUILIBRES D'ADSORPTION

Dans l'approche globale de modélisation du procédé d'adsorption sur des lits de charbon actif, les enthalpies d'adsorption et les capacités d'adsorption à l'équilibre de l'adsorbant sont nécessaires à la simulation. Ce deuxième chapitre se concentre donc sur ces deux points : les interactions énergétiques entre le solide et le COV et les équilibres d'adsorption des solutés. Généralement, les énergies et les capacités d'adsorption sont déterminées expérimentalement. Dans notre étude, l'objectif est d'analyser statistiquement un ensemble de résultats expérimentaux et d'en tirer des modèles prédictifs. Les relations ainsi obtenues sont incluses dans la simulation du procédé d'adsorption, évitant à l'utilisateur la mesure directe de ces données.

Les deux premières parties de ce chapitre font la synthèse bibliographique des forces et mécanismes d'adsorption pour ensuite modéliser, par une approche statistique, les énergies d'adsorption en fonction des propriétés physico-chimiques des COV et des charbons actifs.

Ensuite, les équilibres d'adsorption sont introduits. A partir de données de la littérature, un modèle est sélectionné pour décrire au mieux un base de données d'équilibre expérimentale.

## 2.1 Forces et mécanismes d'adsorption - Etude bibliographique

Dans un premier temps, il est nécessaire de définir les principales forces et les principaux mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption de molécules organiques par des particules de charbons actifs. Cette analyse conduit à une description des différentes énergies d'adsorption et aux méthodes expérimentales qui y sont associées.

## 2.1.1 Forces intermoléculaires

## 2.1.1.1 Caractéristiques de structure des charbons actifs

La structure des charbons actifs dépend du mode de fabrication dont ils sont issus et de la matière première (précurseur) utilisée. Classiquement, deux méthodes d'activation sont possibles (Stoeckli (1990), Bansal *et al.* (1988)) :

- activation physique : processus en deux étapes ; une pyrolyse suivie d'une activation à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone entre 800 et 1000 ° C
- activation chimique : activation par un oxydant (acide phosphorique, etc..) puis séchage et pyrolyse entre 400 et 700  $^\circ$  C

Durant l'activation, les matières volatiles sont évacuées du charbon, ce qui produit un matériau poreux (Ruthven (1984)). Le charbon actif finalement obtenu est constitué de plans graphitiques assemblés de façon plus ou moins ordonnée. Les espaces entre ces couches constituent la porosité, comme le montre la figure 2.1 (Stoeckli (1990), Bradley et Rand (1995)). Les pores des charbons actifs sont dits "en fente" puisque leurs formes s'apparentent à un espace entre deux parois rectilignes. Des classes de taille de pores ont été définies par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) en fonction des mécanismes d'adsorption qui y sont associés. Cependant, ces mécanismes dépendent de la taille de la molécule adsorbée et les limites fixées ne sont donc pas toujours appropriées (Bradley et Rand (1995)) :

- micropores : por es de taille inférieure à 2 nm
- mésopores : por es de taille comprise entre 2 et 50 nm
- macropores : por es de taille supérieure à 50 nm

Selon Ponec *et al.* (1974), généralement, les micropores représentent 95% de la surface spécifique totale, alors que les méso- et macropores n'excèdent pas 5% de l'aire totale. Cependant, ces pores de plus grandes dimensions servent au transport des molécules par diffusion de la phase fluide vers l'intérieur de la particule (He *et al.* (2004)).

## 2.1.1.2 Forces électrostatiques et physisorption

La surface interne des grains de charbon actif est donc majoritairement composée d'atomes de carbone. Cependant quelques hétéroatomes sont aussi présents puisque l'ac-



FIG. 2.1 – Schéma de la structure d'un charbon actif (selon Stoeckli (1990), Bradley et Rand (1995))

tivation n'est jamais totale et des groupes fonctionnels, appelés groupes de surface, restent liés aux parois. La nature et les concentrations de ces groupes de surface dépendent donc de la méthode d'activation et de la matière première (Stoeckli (1990)). Néanmoins, les teneurs sont faibles et l'adsorption physique est toujours prédominante (Ruthven (1984), Stoeckli (1990), Bradley et Rand (1995), Rouquerol *et al.* (1999), Chiang *et al.* (2001), Herry *et al.* (2001)).

L'adsorption physique fait intervenir des forces électromagnétiques qui, pour de faibles teneurs en molécules adsorbées, sont principalement les forces mises en jeu entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant. Ces forces non-spécifiques sont aussi dénommées forces de London. L'attraction provient de la fluctuation rapide du nuage électronique des atomes de carbone qui induisent un moment électrique dans les atomes voisins.

L'adsorption physique s'oppose ainsi à l'adsorption chimique qui suppose des forces spécifiques entre les molécules adsorbées et les groupes de surface, se rapprochant ainsi d'une liaison chimique.

## 2.1.1.3 Expression des forces de physisorption

Puisque prédominante, la physisorption ou adsorption physique a focalisé l'attention de beaucoup de travaux de recherche théoriques. London (1930) établit une expression pour approximer le potentiel énergétique de la force attractive entre deux atomes isolés :

$$\Phi_+ = -\frac{A}{r^6} \tag{2.1}$$

avec

London (1930) a aussi établi une expression pour la constante (A) :

$$A = \frac{3}{2} \alpha_1 \alpha_2 \left( \frac{1}{\frac{1}{PI_1} + \frac{1}{PI_2}} \right)$$
(2.2)

avec

 $\alpha_1, \alpha_2 :$  polarisabilité des atomes 1 et 2 interagissant  $(m^3)$  $PI_1, PI_2:$  potentiel d'ionisation des atomes 1 et 2 (eV)

D'autres relations, plus récentes, sont également disponibles. Celle de Kirkwood-Müller, utilisée par Ponec *et al.* (1974), Gregg et Sing (1982), Dombrovski *et al.* (2001), s'exprime par :

$$A = \frac{6 \ m \ c^2 \ \alpha_1 \ \alpha_2}{\alpha_1 / \chi_1 + \alpha_2 / \chi_2}$$
(2.3)

avec

De même, l'équation 2.1 peut être affinée en prenant en compte les interactions dipôlequadrupôle et quadrupôle-quadrupôle, tel que :

$$\Phi_{+} = -\frac{A}{r^{6}} - \frac{A'}{r^{8}} - \frac{A''}{r^{10}}$$
(2.4)

avec

A', A" : constantes  $(J.m^8.molecule^{-1} \text{ et } J.m^{10}.molecule^{-1}, \text{ respectivement})$ 

Cependant, Ponec *et al.* (1974) rapporte une contribution de seulement 10% des forces dipôle-quadrupôle et de 1% des forces quadrupôle-quadrupôle.

D'autre part, les forces de répulsion se produisent pour de faibles distance entre les atomes puisqu'elles proviennent de l'inter-pénétration des nuages électroniques. Par conséquent, le potentiel énergétique de ces forces varie en fonction de  $r^{-12}$  tel que :

$$\Phi_{-} = \frac{B}{r^{12}} \tag{2.5}$$

avec

 $\begin{array}{lll} \Phi_{-} & : & \text{potentiel énergétique des forces répulsives } (J.m^5.molecule^{-1}) \\ B & : & \text{constante } (J.m^6.molecule^{-1}) \end{array}$ 

Le potentiel énergétique global représente la force exercée par la résultante des interactions attractives et répulsives. Une manière simple de l'approcher est de supposer l'addition des contributions attractives et répulsives. En ne considérant que les attractions dipôle-dipôle, le potentiel (12-6) de Lennard-Jones est obtenu :

$$\Phi = \frac{B}{r^{12}} - \frac{A}{r^6} \tag{2.6}$$

avec

 $\Phi$ 

: potentiel énergétique global 
$$(J.m^5.molecule^{-1})$$

Le potentiel énergétique en fonction de la distance ainsi calculé a la forme présentée en figure 2.2. La configuration la pus stable correspond à la distance  $r_0$  entre les deux molécules interagissantes.



FIG. 2.2 – Potentiel d'adsorption en fonction de la distance de la surface (Ponec $et\ al.$  (1974))

## 2.1.2 Remplissage du volume poreux

## 2.1.2.1 Potentiel de Polanyi

Une autre façon d'appréhender l'adsorption de molécules dans les micropores est de considérer le travail de compression à partir du changement de potentiel chimique de la molécule adsorbée. Contrairement à la physisorption, cette démarche aboutit à un traitement thermodynamique du phénomène et conduit à l'expression du potentiel de Polanyi (Ponec *et al.* (1974), Bradley et Rand (1995), Dobruskin (2002a,b)) :

$$A_c = RT \ln\left(\frac{p_c^{ref}}{p_c}\right) \tag{2.7}$$

avec

$A_c$	:	travail de compression exercé par les forces d'adsorption $(J.mol^{-1})$
$p_c^{ref}$	:	pression critique de référence pour une surface non-poreuse $(Pa)$
$p_c$	:	pression critique de condensation $(Pa)$

Dobruskin (2002a) a montré que la pression critique de condensation pour une surface non-pore use  $(p_c^{ref})$  est correctement approximée par la tension de vapeur saturante du composé aux mêmes conditions de pression et de température. En effet, cette valeur est rehaussée par l'effet de parois des micropores et s'approche ainsi de la tension de vapeur saturante.

#### 2.1.2.2Condensation capillaire

Dans les pores de plus grandes dimensions (mésopores et macropores) les mécanismes mis en jeu sont différents. En effet, les forces entre le composé et l'adsorbant ne prédominent plus alors que les interactions entre molécules adsorbées provoquent le remplissage du volume poreux. L'adsorption est alors multicouche et la phase ainsi formée est plus proche et souvent assimilée à une phase liquide. Selon Ponec et al. (1974), Critoph et Turner (1995), l'augmentation de l'épaisseur des couches de molécules adsorbées à la surface des pores conduit à un remplissage du pore et à la formation d'un ménisque à sa surface lorsque les couches adsorbées sur les deux parois opposées se rejoignent. Par conséquent, les molécules s'adsorbent à la surface du ménisque et sont plus fortement attirées dans la phase adsorbée qu'elles ne le seraient sur une surface plane à la même température. La condensation des vapeurs intervient et le volume du pore est progressivement rempli. L'expression la plus répandue pour modéliser ce phénomène est la relation de Kelvin tirée d'une analyse thermodynamique (Ponec et al. (1974), Ruthven (1984), Dobruskin (2001), Toth (2002)) :

$$\ln\left(\frac{p}{p_s}\right) = \frac{-2 \ \gamma V_m}{r_K \ RT} \tag{2.8}$$

avec

p	:	pression $(Pa)$
$p_s$	:	tension de vapeur saturante $(Pa)$
$\gamma$	:	tension de surface de l'adsorbat sous forme liquide $(N.m^{-1})$
$V_m$	:	volume molaire de l'adsorbat sous forme liquide $(m^3.mol^{-1})$
$r_K$	:	rayon de Kelvin relatif à la courbure du ménisque $(m)$

Dobruskin (2001) a démontré la validité de cette équation en obtenant une variation de la pression relative fonction de  $r_k^{-1,1}$ , très proche de la variation en  $r_k^{-1}$  de l'équation 2.8, à partir d'une modélisation théorique du remplissage des mésopores par les interactions entre molécules adsorbées.

La transition de phase des molécules adsorbées devraient être observée sur les données calorimétriques obtenues pour une saturation complète du charbon actif. Cependant, l'hétérogénéité de la surface des charbons actifs masquent le phénomène (Ponec *et al.* (1974)).

Néanmoins, l'enthalpie d'adsorption mesurée expérimentalement est toujours supérieure à l'enthalpie de condensation, mais cet écart diminue au fur et à mesure que l'adsorbant se sature (Rouquerol *et al.* (1999), Bart *et al.* (1996), Pré *et al.* (2002a), Reucroft et Rivin (1999)).

## 2.1.3 Nature et mesures des énergies d'adsorption

## 2.1.3.1 Définition des enthalpies d'adsorption

Plusieurs définitions des enthalpies d'adsorption sont disponibles et mesurables. Néanmoins, avant tout inventaire, notons la simple explication thermodynamique qui justifie l'exothermicité de l'adsorption (Ponec *et al.* (1974), Ruthven (1984)). L'enthalpie libre d'adsorption est définie par :

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \times \Delta S_{ads} \tag{2.9}$$

avec

Globalement, les molécules adsorbées passent d'un état désordonné dans la phase gaz à un état plus ordonné dans la phase adsorbée et perdent ainsi des degrés de liberté.  $\Delta S_{ads}$ est donc négatif (Ponec et al. (1974), Rychlicki et Terzyk (1995)). Pour que la réaction soit possible  $\Delta G_{ads}$  doit être inférieur à 0. Il en résulte une enthalpie d'adsorption ( $\Delta H_{ads}$ ) négative et donc une réaction exothermique (Ruthven (1984), Fiani et al. (2000)).

Dans le cas spécifique de l'adsorption de COV sur des charbons actifs, le dégagement énergétique est fortement lié au taux de remplissage de la structure poreuse du charbon actif. En effet, les molécules vont d'abord migrer vers les sites les plus favorables énergétiquement et ainsi libérer une plus grande quantité de chaleur. Ensuite, les molécules s'adsorbent sur des sites de moins en moins favorables puis les phénomènes de condensation interviennent. De manière générale, l'énergie d'adsorption décroît lorsque le charbon actif se sature. La chaleur dégagée résultante est donc fortement dépendante de la quantité déjà adsorbée à la surface de l'adsorbant (Delage *et al.* (2000)).

L'enthalpie d'adsorption différentielle,  $(dH_{ads}^{diff})$ , correspond à l'énergie dégagée pour une quantité adsorbée donnée alors que l'enthalpie d'adsorption intégrale  $(\Delta H_{ads}^{int})$  correspond

à la chaleur dégagée par l'adsorption de COV à partir d'un recouvrement nul jusqu'à saturation complète de l'adsorbant (Ponec *et al.* (1974), Rychlicki et Terzyk (1995), Toth (2002)).

$$\Delta H_{ads}^{int} = \frac{1}{n_{ads}} \int dH_{ads}^{diff} dt \tag{2.10}$$

avec

 $\begin{array}{lll} \Delta H_{ads}^{int} &: & \mbox{enthalpie molaire intégrale d'adsorption } (J.mol^{-1}) \\ n_{ads} &: & \mbox{quantité de molécules adsorbée } (mol) \\ dH_{ads}^{diff} &: & \mbox{enthalpie molaire différentielle d'adsorption } (W) \end{array}$ 

Comme le montre l'équation 2.10, l'enthalpie d'adsorption intégrale est une valeur moyenne des énergies d'adsorption différentielles. Hwang *et al.* (1997) conclurent que cette valeur introduit des erreurs lorsqu'elle est utilisée pour la modélisation du procédé d'adsorption. Il est donc conseillé d'utiliser des enthalpies différentielles telles que l'enthalpie isostérique pour une meilleure prédiction. L'enthalpie d'adsorption isostérique est l'adsorption différentielle mesurée à pression constante, ce qui revient à la rapporter à une quantité adsorbée constante comme décrit précédemment.

Reucroft et Rivin (1999) ont obtenu les enthalpies d'adsorption différentielles correspondant à la saturation progressive d'un adsorbant de volumes mésoporeux et microporeux connus. Ils conclurent que le premier dégagement énergétique correspondait à l'adsorption de molécules sur les mésopores alors qu'ensuite un dégagement énergétique plus important était lié à la migration de ces molécules vers les micropores. A contrario, Wu et al. (2003) démontrèrent par une analyse statistique que les propriétés électrostatiques relatives aux forces d'adsorption (potentiel d'ionisation, énergie de la plus haute orbitale moléculaire) décrites précédemment était représentative de la première phase de l'adsorption. Ensuite, pour les étapes suivantes de la saturation, les propriétés de transition de phase (paramètre de volatilité, de polarité, tension de vapeur saturante et point d'ébullition) prédominaient.

## 2.1.3.2 Détermination de l'enthalpie d'adsorption

## 2.1.3.2.1 Calculs théoriques

## A partir du potentiel de Lennard-Jones

A partir du potentiel de Lennard-Jones (équation 2.6), l'enthalpie d'adsorption peut théoriquement être calculée. Les parois de l'adsorbant sont alors supposés planes avec un nombre fixe de couches d'atomes de carbone (le pouvoir attractif étant rapidement estompé après plusieurs couches). En outre, la force subie par la molécule adsorbée résulte généralement d'une somme des interactions de chaque atome de l'adsorbant pris indépendamment. L'intégration spatiale du potentiel de Lennard-Jones dans de telles conditions conduit, suivant les approximations, soit à un potentiel 10-4 (Dobruskin (2002a), Dombrovski *et al.* (2001)), soit au potentiel 10-4-3 (Dombrovski *et al.* (2001), Toth (2002)). Ces calculs donnent des résultats fiables uniquement pour des surfaces idéales, libre de tous défauts (Ponec *et al.* (1974)) et pour de faibles taux de recouvrement. Cependant, comme les charbons actifs sont le plus souvent très hétérogènes, les calculs sont impossibles. De plus, les constantes d'attraction et de répulsion doivent être approximées par des corrélations souvent imprécises ou dont les paramètres ne sont disponibles que pour certains composés.

## A partir des relations thermodynamiques

Une autre méthode théorique consiste à déterminer le changement entropique subi par les molécules adsorbées à partir d'une analyse thermodynamique et d'en déduire l'enthalpie d'adsorption (Chiang *et al.* (2002)). On définit ainsi les entropies de transition de la molécule adsorbée, du solide et l'entropie vibrationnelle du solide. Cependant les résultats sont soumis aux mêmes critiques que ceux de la méthode précédente, puisque les données nécessaires sont le plus souvent indisponibles ou erronées.

## A partir des profils de température

D'autres méthodes semi-expérimentales donnent aussi des valeurs d'enthalpies moyennes. D'une part, Yoshida et Ruthven (1983) donnent une relation pour l'enthalpie intégrale d'adsorption basée sur la mesure de la température maximale atteinte au coeur d'une colonne d'adsorption. Toutefois, les conditions sont restreintes au fait que la vitesse de déplacement du front de température doit être beaucoup plus grande que celle de la zone de transfert de masse ; ceci afin d'approcher un comportement idéal : celui d'une zone de transfert de masse de forme constante. Finalement, dans ces conditions, l'enthalpie molaire intégrale d'adsorption s'exprime par (Yoshida et Ruthven (1983)) :

$$-\Delta H_{ads}^{int} = \frac{\Delta T_{max} C_{V_G}}{C_0} \tag{2.11}$$

avec

 $\begin{array}{lll} \Delta T_{max} & : & \mbox{variation maximale de température observée au sein de la colonne } (K) \\ C_{V_G} & : & \mbox{capacité calorifique volumétrique de la phase gaz } (J.m^{-3}.K^{-1}) \\ C_0 & : & \mbox{concentration en entrée de colonne } (mol.m^{-3}) \end{array}$ 

D'une manière un peu différente, Delage *et al.* (1999) déterminèrent une enthalpie intégrale d'adsorption en dressant un bilan thermique sur l'ensemble de la colonne d'adsorption. Comme la température finale est égale à celle initiale, l'énergie interne du système est identique. Connaissant les pertes thermiques et la quantité de composé adsorbé (par intégration de la courbe de percée), l'enthalpie moyenne est calculée.

### A partir des données d'équilibre

La relation de Clausius-Clapeyron donne le plus souvent une valeur d'enthalpie isostérique d'adsorption à partir des données d'équilibre d'un couple adsorbat-adsorbant. L'enthalpie isostérique d'adsorption se définit comme la variation d'énergie provoquée par le transfert d'une quantité infinitésimale de molécules de la phase gaz vers la phase adsorbée, à pression et température constantes et pour une surface spécifique d'adsorbant donnée (Pan *et al.* (1998)). En d'autres termes, l'enthalpie isostérique correspond à la différence d'enthalpies molaires partielles entre les phase gaz et adsorbée (Siperstein *et al.* (1999), Nieszporek et Rudzinski (2002)). Une analyse thermodynamique (Pan *et al.* (1998), Nieszporek et Rudzinski (2002)) conduit à la relation de Clausius-Clapeyron (Ruthven *et al.* (1994), Pan *et al.* (1998), Wesolowski *et al.* (2004), Nieszporek et Rudzinski (2002), Reucroft et Rivin (1997)) :

$$h_{ist}^{ads} = -RT^2 \left. \frac{\partial \left( lnP \right)}{\partial T} \right|_q \tag{2.12}$$

avec

 $h_{ist}^{ads}$  : enthalpie isostérique d'adsorption  $(J.mol^{-1})$ 

Les données d'équilibre sont représentées par des isothermes (chapitre 2.3) qui peuvent être modélisées par différents types d'équations. La relation de Clausius-Clapeyron (équation 2.12) a donc été appliquée à ces modèles :

- isotherme Unilan, Toth (Wang et al. (2004))
- Langmuir (Fiani et al. (2000), Yun et al. (2000))

Certains modèles d'isothermes intègrent directement une valeur d'enthalpie d'adsorption dans leur expression et cette valeur est ajustée pour décrire les données d'équilibre expérimentales (Langmuir (Fiani *et al.* (2000)) ou Dubinin-Radushkevich (Bradley et Rand (1995))

## 2.1.3.2.2 Détermination expérimentale

Pour mesurer une enthalpie d'adsorption, une méthode expérimentale peu répandue consiste en une colonne chromatographique emplie du charbon actif dans laquelle circule un courant gazeux faiblement concentré en composé adsorbable. A partir du temps de rétention, une enthalpie d'adsorption pour de faible taux de recouvrement (voire taux de recouvrement nul) est calculée. Quelques hypothèses limitent cependant l'utilisation de cette méthode (Ponec *et al.* (1974), Ruthven *et al.* (1984), Herry *et al.* (2001)) :

- l'équilibre doit être atteint pendant l'expérience
- une adsorption physique et donc totalement réversible est supposée pour pouvoir atteindre cet équilibre

– la relation de Henry (isotherme linéaire  $q_e = K C_e$ ) est nécessaire pour les calculs Ces hypothèses limitent souvent la détermination de l'enthalpie d'adsorption à la première phase de l'adsorption pour laquelle les interactions adsorbat-adsorbant dominent.

De manière générale, la meilleure méthode pour mesurer des flux de chaleur nécessite un calorimètre. Plusieurs types de calorimètres ont été développés pour la mesure de la chaleur d'adsorption.

Reucroft et Rivin (1997, 1999) ont ainsi utilisé un calorimètre simple constitué d'une chambre isotherme dans laquelle est contenue le charbon actif. La réponse exothermique due au passage de l'adsorbat est ensuite enregistrée. Deux méthodes ont été comparées pour rapporter la chaleur dégagée au taux de remplissage de l'adsorbant. D'une part, la concentration en sortie de chambre d'adsorption est mesurée et la différence entre la concentration en entrée et en sortie donne la quantité adsorbée. D'autre part, une expérience est conduite séparément dans les mêmes conditions. La masse de l'adsorbant est mesurée par une microbalance jusqu'à saturation. Reucroft et Rivin (1997, 1999) conclurent que la seconde méthode était la plus précise.

La méthode expérimentale la plus traditionnelle consiste à mesurer la chaleur dégagée avec un calorimètre différentiel (Ponec *et al.* (1974)). Contrairement au cas précédent, la mesure se fait par différence entre deux creusets soumis aux même conditions; l'un des deux contenant l'adsorbant. Ce type d'appareil doit son nom à ses développeurs : calorimètre Tian-Calvet. D'une manière générale, le calorimètre différentiel consiste en deux nacelles parallèles (une chargée d'adsorbant) contenues dans deux fines enveloppes de fortes conductivité thermique. Pour chaque ensemble (référence et échantillon), des thermocouples mesurent la température à la surface de ces enveloppes qui sont ensuite entourées d'un bloc de métal massif dont la température est soigneusement contrôlée et thermostatée. Finalement, les thermocouples de deux cellules sont en opposition de façon à donner un signal nul si aucun dégagée est conduite jusqu'au bloc métallique et est perçue par les thermocouples situé à cette interface (Ponec *et al.* (1974), Siperstein *et al.* (1999), Delage *et al.* (2000), Pré *et al.* (2002a)). La figure 2.3 représente un calorimètre différentiel de ce type.

Deux manières d'utilisation d'un calorimètre de Tian-Calvet sont alors possibles : adiabatique ou isotherme. Le mode "adiabatique" est moins utilisé car la température du système varie au cours de la saturation de l'adsorbant et fait intervenir une variable supplémentaire dans l'expression de l'enthalpie d'adsorption, qui devient alors fonction de la quantité adsorbée et de la température. Le mode "isotherme" est donc plus commun. La chaleur dégagée par adsorption est donc entièrement compensée par le bloc thermostaté



FIG. 2.3 – Schéma d'un calorimètre différentiel de type Tian-Calvet

de façon à conserver une température constante dans les cellules de mesure. Plusieurs calorimètres de ce type ont été élaborés avec quelques adaptations pour obtenir des enthalpies d'adsorption plus précises (Sircar et Cao (2002), He *et al.* (2004)).

## 2.1.3.2.3 Comparaisons des différentes méthodes de mesure ou de calcul des enthalpies d'adsorption

He *et al.* (2004) comparèrent les valeurs données par la relation de Clausius-Clapeyron et des mesures calorimétriques pour le méthane et l'éthane adsorbés purs par un charbon actif. Pour l'éthane, les valeurs calculées par la relation de Clausius-Clapeyron s'accordent avec les enthalpies mesurées par le calorimètre. En revanche, pour le méthane, des différences non négligeables sont observées et ne sont pas expliquées. De plus, un autre inconvénient du calcul par les données d'équilibre est la nécessité d'une solution analytique de l'équation de Clausius-Clapeyron pour l'expression de l'isotherme, ce qui n'est pas toujours possible (Wesolowski *et al.* (2004)).

# 2.2 Estimation et prédiction des énergies d'adsorption - Etude expérimentale

A partir des données bibliographiques présentées dans la partie précédente sur la nature des interactions énergétiques, nous nous sommes fixés comme objectif d'établir un modèle de prédiction des énergies d'adsorption. Ce modèle a pour but de calculer l'énergie d'adsorption d'un couple COV - charbon actif simplement à partir des propriétés physico-chimiques du COV et du charbon actif. L'intérêt d'un modèle de ce type est de déterminer la valeur de l'énergie d'adsorption au coeur d'une modélisation plus globale du procédé d'adsorption et ainsi éviter à l'utilisateur d'avoir à rechercher et à injecter ces valeurs dans les équations du modèle.

## 2.2.1 Mesure et élaboration d'une base de données

Dans le but d'établir un modèle de prédiction des enthalpies d'adsorption à partir de données physico-chimiques de chaque système COV-charbon actif, il est nécessaire de former une base de données pertinente. Par conséquent, les composés organiques et les charbons actifs choisis pour cet étude ont été sélectionnés afin de couvrir l'étendue des propriétés physico-chimiques la plus vaste possible. Les énergies d'adsorption correspondante à chaque couple COV-charbon actif ont ensuite été mesurées.

## 2.2.1.1 Caractéristiques physico-chimiques

## 2.2.1.1.1 Propriétés des COV

Les COV ont été choisis parmi les solvants les plus utilisés industriellement et provenant de familles chimiques variées. Leurs principales propriétés, tirées du recueil de Lide (1996), sont regroupées dans le tableau 2.1.

Ces propriétés sont représentatives de l'analyse précédente (section 2.1) traitant les forces et les mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption des COV sur une surface de charbon actif. En effet, ces variables sont relatives :

- aux dimensions moléculaires : masse molaire  $(M_W)$
- aux forces électromagnétiques : polarisabilité ( $\alpha$ ), potentiel d'ionisation (PI), moment dipolaire ( $\mu$ ), constante diélectrique ( $\epsilon_{di}$ )
- à la condensation capillaire : tension de vapeur saturante  $(p_{sat})$ , tension de surface  $(\gamma)$ , enthalpie de vaporisation  $(\Delta H_{vap})$

Il est à noter que d'autres variables (la surface transversale  $(a_{tr})$  et le volume molaire  $(V_m)$  des molécules adsorbées) avaient premièrement été choisies pour représenter les caractéristiques moléculaires. Néanmoins, au cours de l'analyse préliminaire des données, nous avons montré que ces variables étaient très fortement corrélées à la polarisabilité (cf. matrice de corrélation, tableau 2.2). Comme l'analyse statistique requiert des prédicteurs

COV	Masse molaire, $M_W$ $(g.mol^{-1})$	Moment dipolative, $\mu$ $(dB)$	Polarisabilité, $\alpha$ $(\times 10^{-24} \ cm^3)$	Potentiel d'ionisa- tion, $PI$ (eV)	Constante diélec- trique, $\epsilon_{di}$ (-)	Enthalpie de vaporisation, $\Delta H_{vap}$ $(kJ.mol^{-1})$	Tension de surface, $\gamma$ $(mN.m^{-1})$	Tension de vapeur saturante à $25 \circ C, p_{sat}$ $(kPa)$
Acétone	58,08	2,88	6,4	9,71	21,01	29,1	23,46	30,8
But-2-one	72,11	2,78	8,13	9,52	18,56	31, 3	23,97	12,6
3-Méthylbutan- 2-one	86, 13	2,77	9,93	9,30	10,37	32, 35	23,97	6,99
Benzène	78,11	0	10,74	9,24	2,28	30,72	28, 22	12,7
Fluorobenzène	96,10	1,60	10,3	9,20	5,47	31,19	26,66	10,4
Hex-1-ène	84,16	0,40	11,7	9,44	2,08	30,61	17,90	24,8
Hexane	86,18	0	11,9	10,13	1,89	28,85	17,89	20,2
Cyclohexane	84,16	0	11	9,86	2,02	29,97	24,65	13,0
Propanal	58,08	2,52	6,5	9,95	18,50	28,31	25,12	42,2
Ethanol	46,07	1,69	5,41	10,43	25,30	38,56	21,97	7,87
Acrylonitrile	53,06	3,87	8,05	10,91	33,00	32,6	28,66	14,1
Formiate d'éthyle	74,08	1,90	8,01	10,61	8,57	29,91	23,18	32,3
Dichlorométhane	84,93	1,60	7,93	11, 32	8,93	28,06	27, 20	58,2
Isopropyléther	102, 18	1,13	12,8	9,20	3,81	29,1	17, 27	19,9
Triéthylamine	101, 19	0,66	13,1	7,50	2,42	31,01	20, 22	7,7

TAB. 2.1 – Principales propriétés physico-chimiques des COV étudiés (Lide (1996))

## Interactions Energétiques & Equilibres d'Adsorption

	$M_W$	$V_m$	$a_{tr}$	$\alpha$	PI	$\mu$	$\epsilon_{di}$	$p_{sat}$	$\gamma$	$\Delta H_{vap}$
$M_W$	1									
$V_m$	$0,\!80$	1								
$a_{tr}$	$0,\!81$	$1,\!00$	1							
$\alpha$	$0,\!87$	$0,\!93$	$0,\!93$	1						
PI	-0,56	-0,69	-0,69	-0,62	1					
$\mu$	-0,56	$-0,\!59$	$-0,\!59$	-0,67	$0,\!33$	1				
$\epsilon_{di}$	-0,86	-0,73	-0,74	-0,80	$0,\!46$	$0,\!85$	1			
$p_{sat}$	-0,12	-0,36	-0,36	-0,35	$0,\!55$	$0,\!11$	$0,\!03$	1		
$\gamma$	-0,36	-0,72	-0,71	-0,47	$0,\!36$	$0,\!42$	$0,\!40$	$0,\!12$	1	
$\Delta H_{vap}$	-0,43	-0,29	-0,30	-0,31	$0,\!02$	$0,\!18$	$0,\!45$	-0,61	$0,\!05$	1

indépendants (non-corrélés entre eux) et comme la polarisabilité intervient aussi dans les forces intermoléculaires, c'est cette variable qui a ensuite été retenue.

TAB. 2.2 - Matrice de corrélation pour les propriétés des COV - coefficients de corrélation proche de 1 ou -1 lorsque les variables sont corrélées entre elles

## 2.2.1.1.2 Caractérisation des charbons actifs

Dans le but d'établir un outil réellement prédictif quel que soit le charbon actif, les adsorbants ont été choisis moins par leur utilisation dans le traitement des COV que pour la vaste étendue de leurs propriétés de structure et texture. Afin d'avoir un modèle statistiquement viable, il est nécessaire de construire une base de données vaste et pour laquelle, les variables ne sont pas redondantes (Baléo *et al.* (2003)).

Les charbons actifs ont été caractérisés par les techniques suivantes :

- microporosité : analyse de l'isotherme d'adsorption de diazote (N<sub>2</sub>) à 77 K
- meso- et macro-porosité : porosimètre à mercure
- groupes fonctionnels de surface : méthode titrimétrique (Boehm), analyse élémentaire.

Les principales propriétés des charbons actifs utilisés pour cette étude sont regroupées dans le tableau 2.3.

La surface spécifique a été calculée en utilisant la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Lecloux (1971), Gregg et Sing (1982)). Ce modèle est appliqué à l'isotherme de  $N_2$  à 77 K (instrument Micromeritics ASAP 2010) et a pour principal avantage de considérer une adsorption multi-couche tout en se rapportant au recouvrement d'une

Norit R2030	   	Physique	870	1,05	0, 32	0,25	0,82	I
Norit R3Extra	I	Physique	1140	0,98	0,54	0,29	0,98	ı
Norit RB2	I	Physique	1010	0,85	0, 34	0,35	0,92	5,9~%
Norit GF40	Noyaux d'olives	Chimique	1720	1,14	0,80	0, 19	1,15	34,6~%
Chemviron BPL	Houille	Physique	1110	1,05	0,40	0,30	0,93	4,1~%
Pica BC120	Bois	Chimique	1980	1,11	1,50	0,33	1,12	35,4~%
Pica NC100	Noix de Coco	Physique	1800	1,02	0,47	0,27	1,11	3,3~%
Pica NC60	Noix de Coco	Physique	1220	0,91	0,35	0,32	0,97	3,6~%
Nom du charbon actif	Matière Première	Mode d'activation	Surface spécifique $(m^2.g^{-1})$	Rayon poreux moyen (nm)	Volume mésoporeux $(cm^3.g^{-1})$	Volume microporeux $(cm^3.g^{-1})$	Rayon microporeux moyen (nm)	Ratio $\frac{\%}{\%}\frac{O}{C}$

TAB. 2.3 – Propriétés physiques des charbons actifs

couche de molécules. La surface transversale des molécules de diazote étant connue, la surface spécifique est déterminée. A partir de cette même isotherme, le rayon moyen microporeux a été calculé par la théorie de la densité fonctionnelle (Density Functional Theory (DFT)) (Olivier (1995a,b)). Cette théorie requiert des itérations et donnent le volume adsorbé en fonction de la taille des pores. La moyenne de cette distribution a ensuite été calculée pour les pores compris entre 0,3 et 2 nm (limite inférieure : taille de la molécule N<sub>2</sub>; limite supérieure : passage micropore-mésopore). Ce rayon microporeux est différent du rayon poreux moyen qui prend en compte l'ensemble de la porosité (micro-, méso- et macropores) et qui est calculé à partir de la méthode BET. La dernière donnée tirée de cette isotherme est le volume microporeux donné par la méthode du diagrammet basée sur l'expression de Jura-Harkins qui lie la pression relative à l'épaisseur de la couche adsorbée (Lecloux (1971), Gregg et Sing (1982)). Cette relation est linéaire pour les micropores et dévie fortement lorsque la condensation capillaire intervient pour le remplissage des mésopores. Par conséquent, le volume adsorbé dans les micropores est calculé pour la limite de validité de l'équation; limite qui est supposée correspondre au passage micro-mésopores, et qui correspond à une taille de pore proche de 2 nm.

Le porosimètre à mercure Micromeritics Autopore IV 9500 permet d'obtenir le volume mésoporeux par l'intrusion de mercure sous une pression maximale de  $2050.10^5$  Pa qui conduit au remplissage des pores de taille supérieure à 8 nm (d'après l'équation de Washburn (Gregg et Sing (1982), Rouquerol *et al.* (1999))).

La dernière donnée du tableau 2.3 est le ratio d'atomes d'oxygène sur le nombre d'atomes de carbone. Ce pourcentage relate la présence de groupes de surface qui sont principalement des groupements oxygénés. Les charbons activés chimiquement ont un ratio largement supérieur aux charbons activés physiquement (Bansal *et al.* (1988)). Pour confirmer ce résultat, une caractérisation chimique des 8 charbons actifs a été mise en oeuvre par la méthode titrimétrique de Boehm (Boehm (1966), Bansal *et al.* (1988)). Le tableau 2.4 regroupe les principaux résultats. Les charbons Pica BC120 et Norit GF40 possèdent donc le plus de groupements de surface, majoritairement acides.

Il est important de noter que l'ensemble des mesures de caractérisation des charbons actifs a été réalisé après avoir lavé les charbons à l'eau distillée et les avoir séchés pendant un minimum de 48 heures à  $105^{\circ}$ C.

## 2.2.1.2 Mesure des enthalpies intégrales d'adsorption - Génération des données expérimentales

Avec l'objectif d'établir un modèle général donnant une énergie d'adsorption caractéristique de chaque couple COV-charbon actif, il semble plus intéressant de prendre une énergie moyenne comme l'enthalpie d'adsorption molaire intégrale ( $\Delta H_{ads}^{int}$ ). Cette valeur est une moyenne de la chaleur dégagée par adsorption à partir d'un recouvrement nul jusqu'à saturation du charbon actif. De plus, les modèles existants pour la simulation

	Pica NC60	Pica NC100	Pica BC120	Chemviron BPL	Norit GF40	Norit RB2	Norit R3Extra	Norit R2030
			Groupe	s de surface ac	ides (méc	$1.L^{-1}$ )		
GI	0,00	$0,\!00$	$0,\!56$	$0,\!00$	$0,\!20$	$0,\!00$	$0,\!00$	0,00
GII	$0,\!14$	$0,\!27$	$0,\!50$	$0,\!16$	$0,\!62$	$0,\!09$	$0,\!17$	$0,\!14$
GII	0,05	$0,\!00$	$0,\!29$	$0,\!18$	$0,\!49$	$0,\!07$	$0,\!00$	$0,\!02$
GIV	0,00	0,00	$0,\!59$	0,00	$0,\!32$	$0,\!00$	0,00	0,00
			Groupes	de surface bas	iques (mé	$eq.L^{-1})$		
	$0,\!42$	$0,\!55$	$0,\!12$	$0,\!50$	$0,\!65$	$0,\!62$	$1,\!17$	$0,\!56$
GI	for	nctions car	boxyliques	s fortes				
GII	for	nctions car	boxyliques	s faibles et lact	ones			
GII	foi	nctions phé	enoliques					
GIV	for	nctions car	bonyles					

Interactions Energétiques & Equilibres d'Adsorption

TAB. 2.4 – Concentrations des groupes de surface acides et basiques par la méthode de Boehm (Boehm (1966))

des procédés d'adsorption utilisent presque tous des valeurs moyennes afin de ne pas trop complexifier la résolution du problème (Bart *et al.* (1996), Luo et Bailly (1996), Hwang *et al.* (1997), Fiani *et al.* (2000), Yun *et al.* (2000), Pré *et al.* (2001, 2002b), Yong et Sumathy (2004)).

Afin de déterminer l'enthalpie d'adsorption molaire intégrale pour les 15 COV et 8 charbons actifs, soit 120 couples, nous avons utilisés un appareillage (Setaram TG-DSC 111) couplant un calorimètre différentiel à balayage et une microbalance. Le calorimètre est bâti sur le principe du calorimètre de Tian-Calvet (paragraphe 2.1.3.2.2) et est utilisé de façon isotherme. La figure 2.4 décrit schématiquement son agencement.

Avant chaque expérience, les charbons actifs ont été lavés à l'eau distillée (pour enlever les fines particules et les éventuels goudrons) puis séchés pendant un minimum de 48 heures à 105 °C. Du point de vue des conditions opératoires, un flux d'hélium (inerte et très peu adsorbable) chargé en COV à 50 g.m<sup>-3</sup> circule à travers le calorimètre avec un débit de 5 L.min<sup>-1</sup>. Comme le montre la figure 2.5, la chaleur dégagée et la variation massique sont enregistrées et permettent le calcul :

$$-\Delta H_{ads}^{int} = \frac{\int dH_{ads}^{diff} dt}{\int dm dt} \times M_W$$
(2.13)

avec



FIG. 2.4 – Schéma du couplage calorimètre différentiel à balayage / microbalance pour la mesure des enthalpies d'adsorption (adapté du manuel d'utilisateur TG-DSC 111 Setaram)

$\Delta H_{ads}^{int}$	:	enthalpie molaire intégrale d'adsorption $(J.mol^{-1})$
$dH_{ads}^{diff}$	:	variation d'enthalpie différentielle d'adsorption $\left(W\right)$
dm	:	variation de masse due à l'adsorption du COV $(g.s^{-1})$
$M_W$	:	masse molaire du COV $(g.mol^{-1})$



FIG. 2.5 – Mesure de l'enthalpie intégrale d'adsorption

L'erreur expérimentale a été estimée en répétant 3 fois une des expérience (acétone adsorbé par Norit R2030). L'erreur associée à la mesure des enthalpies d'adsorption est ainsi inférieure à 3%.

#### **Observations** générales 2.2.1.3

Les 120 enthalpies d'adsorption mesurées par cette méthode se situent entre -45 et -80  $kJ.mol^{-1}$  avec une valeur moyenne de -57,7  $kJ.mol^{-1}$ .

Les énergies d'adsorption mesurées pour les différents COV sont groupées dans le tableau 2.5 et permettent quelques remarques intéressantes. Le premier ensemble de données montre que les enthalpies mesurées pour les COV : isopropyléther, triéthylamine et 3-méthylbutan-2-one, sont supérieures à celles du dichlorométhane et de l'acrylonitrile. Ces molécules organiques se distinguent par leur taille et leurs ramifications. Plus la molécule est grosse et ramifiée, plus l'enthalpie d'adsorption sera grande en valeur absolue. En outre, le second ensemble de données permet la comparaison des formes cycliques et aliphatiques. Les énergies d'adsorption sont toujours plus fortes pour les composés cycliques (benzène, cyclohexane) que pour leur équivalent aliphatique (hex-1-ène, hexane).

Ces deux observations montrent l'influence de la taille et de la typologie de la molécule adsorbée. Des conclusions semblables ont déjà été rapportées. Par exemple, Basheer et al. (1996), Brasquet et Le Cloirec (1999) en phase liquide ou Pré et al. (2002a) en phase gaz montrèrent la corrélation entre indices de connectivités et énergies d'adsorption (phase gaz) ou capacités d'adsorption (phase liquide). A partir de ces indices, les auteurs conclurent sur l'influence de la typologie et de la forme du COV, c'est-à-dire sa taille et ses ramifications.

#### 2.2.2Prédiction des enthalpies molaires intégrales d'adsorption

#### 2.2.2.1**Outils** statistiques

#### 2.2.2.1.1**Régression Linéaire Multiple (RLM)**

La Régression Linéaire Multiple (RLM) est une généralisation de la régression linéaire simple. Cet outil est le plus simple et la plus communément utilisé pour établir une relation entre une variable expliquée et un ensemble de plusieurs variables explicatives (Baléo et al. (2003)). La théorie de la RLM repose sur l'expression de la variable expliquée (y) par une combinaison des variables explicatives  $(x_i)$ , telle que :

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \ x_i + \epsilon_r \tag{2.14}$$

avec

y	:	variable expliquée
$\beta_i$	:	coefficient réel de la RLM
k	:	nombre de prédicteurs
$x_i$	:	variable explicative $(=prédicteur)$
$\epsilon_r$	:	erreur de la régression

Pica NC60	Pica NC100	Pica BC120	Chem. BPL	Norit GF40	Norit RB2	Norit R3Extra	Norit R2030
55,2	-61,7	-64,7	-64,9	-61,1	-72,1	-64,7	-72,6
$^{7}4,0$	-70,2	-71,2	-74,1	-73,1	-73,9	-73,0	-83,7
4,2	-59,4	-57,9	-64,0	-55,9	-62,8	-58,9	-62,8
8,3	-41,9	-42,9	-46,3	-43,3	-48,5	-43,2	-50,6
1,2	-46,4	-44,8	-51,6	-47,0	-52,2	-45,8	-53,1
4,	-52,8	-53,2	-57,2	-53,1	-61,2	-56,5	-60,5
» ک	-52,5	-47,8	-56,2	-54,4	-59,8	-56,0	-60,4
7,	-62,6	-55,7	-63,9	-56,6	-69,6	-57,4	-75,0
ů.	-60,9	-52,6	-64,3	-60,1	-67,2	-60,6	-73,0
4,	-47,3	-53,9	-50,8	-49,1	-52,4	-47,4	-54,5
.1	-52,4	-49,9	-60,0	-50,4	-65,1	-55,8	-64,5
7,	-55,0	-53,1	-61,3	-57,1	-62,2	-55,8	-61,0
,1	-49,9	-50,0	-52,4	-49,9	-54,7	-47,4	-56,6
8,	-56,2	-54,1	-52,1	-58,0	-61,4	-55,0	-58,9
4	-47,1	-66,6	-50,0	-50,8	-47,8	-50,7	-55,2

TAB. 2.5 – Enthalpies d'adsorption  $(kJ.mol^{-1})$ 

Cette équation réelle est inconnue et est approchée en optimisant les coefficients :

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i \ x_i \tag{2.15}$$

avec

 $b_i$ estimateur du coefficient réel 1

Afin de juger la qualité de la RLM, le coefficient de détermination et l'écart-type de l'erreur du modèle sont définis par :

$$r^{2} = \frac{\sum_{j=1}^{n} (\widehat{y}_{j} - \overline{y})^{2}}{\sum_{j=1}^{n} (y_{j} - \widehat{y}_{j})^{2}} \qquad r_{aj}^{2} = \frac{(n-1)r^{2} - k}{n-k-1} \qquad s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n} (y_{j} - \widehat{y}_{j})^{2}}{n-k-1}}$$
(2.16)

avec

$r^2$	:	coefficient de détermination
$r_{aj}^2$	:	coefficient de détermination ajusté à l'échantillon considéré
n	:	taille de l'échantillon
$\widehat{y}_j$	:	variable expliquée prédite
$\overline{y}$	:	moyenne des $y_j$
$y_j$	:	j-ème variable expliquée observée, $j \in [1, n]$

Le coefficient de détermination est  $r_{aj}^2$  puisque celui-ci est ajusté au degré de liberté de la RLM (n - k - 1). Néanmoins, d'après Baléo *et al.* (2003), le critère de choix est l'écart-type s puisque celui ne peut être amélioré par un ajout inutile de prédicteurs.

Finalement, la méthode des meilleurs sous-ensembles (logiciel  $Minitab^{TM}$ ) a été utilisée pour comparer l'ensemble des régressions possibles et sélectionner celle au plus faible écart-type. De plus, la RLM est jugée significative globalement par le test de Fisher et la signification de chaque variable explicative est obtenue par test de Student.

#### 2.2.2.1.2Réseaux de neurones (RN)

Les Réseaux de Neurones (RN) sont un outil statistique plus complexe qui permettent d'introduire une non-linéarité dans l'analyse et viennent donc en complément de la RLM. Leur utilisation en adsorption se répand (Basheer et al. (1996), Brasquet et Le Cloirec (1999), Carsky et Do (1999), Basu *et al.* (2002), Fu et Zhu (2003)) mais aucune utilisation n'a été rapportée, à notre connaissance, pour la détermination des enthalpies d'adsorption.

Les RN sont des structures faites de multiples connexions entre des éléments de base du calcul : les neurones. Un neurone formel est un opérateur mathématique qui possède une ou plusieurs entrée(s) pondérée(s) par des poids de connexion et une ou plusieurs sortie(s). La sortie du neurone est une fonction non-linéaire (paramétrée et bornée) de la somme des entrées pondérées. La fonction *tangente hyperbolique* est la plus fréquente mais peut être remplacée par d'autres fonctions sigmoïdes. L'architecture généralement utilisée pour la modélisation *statique* est le perceptron multicouche. Cette structure est formée d'une couche comprenant les entrées, d'une couche intermédiaire de neurones cachés et d'une couche comprenant la sortie (qui est la somme de tous les neurones cachés ajustés par des coefficients) (Carsky et Do (1999), Dreyfus *et al.* (2002), Baléo *et al.* (2003)).

Toutes les expériences sont séparées en trois bases de données distinctes :

- la base d'apprentissage pour ajuster les poids de connexion,
- la base de validation pour déterminer la précision du modèle,
- la base de test pour calculer la capacité de prédiction du modèle.

## 2.2.2.2 Modèle de prédiction

## 2.2.2.2.1 Discrimination des variables explicatives

Pour l'ensemble des deux méthodes statistiques, la principale analyse à mener *a priori* est de vérifier que toutes les variables explicatives ne sont pas corrélées entre elles. Cette vérification permet d'écarter les variables redondantes.

Puis les deux hypothèses de base de la RLM doivent être vérifiées (Baléo et al. (2003)) :

- la distribution normale des résidus,
- l'homoscédasticité des résidus en fonction de chaque variable explicative.

Pour la prédiction des enthalpies d'adsorption, nous avons retenu les propriétés moléculaires des COV qui interviennent dans l'expression des forces d'adsorption (masse molaire, polarisabilité, potentiel d'ionisation, moment dipolaire, constante diélectrique) et dans le remplissage du volume poreux par condensation capillaire (tension de vapeur saturante, tension de surface et enthalpie de vaporisation). De plus, les caractéristiques de structure de différents charbons actifs sont incorporés pour représenter l'influence du type d'adsorbant sur les énergies d'adsorption. A partir de l'ensemble des données, la RLM discrimine les variables explicatives et la relation au plus faible écart-type est, pour notre base de données (logiciel Minitab<sup>TM</sup> (version 13)) :

$$-\Delta H_{ads}^{int} = 103, 2+1, 16 \ \alpha + 0, 76 \ \Delta H_{vap} - 3, 87 \ PI - 0, 70 \ \gamma - 26, 19 \ r_{mic}$$
(2.17)

avec

$\Delta H_{ads}^{int}$	:	enthalpie molaire intégrale d'adsorption $(kJ.mol^{-1})$
$\alpha$	:	polarisabilité (×10 <sup>-24</sup> $cm^3$ )
$\Delta H_{vap}$	:	enthalpie de vaporisation $(kJ.mol^{-1})$
PI	:	potentiel d'ionisation $(eV)$
$\gamma$	:	tension de surface $(mN.m^{-1})$
$r_{mic}$	:	rayon microporeux moyen $(nm)$

La précision de ce modèle est donnée par le coefficient de détermination,  $r^2$ , et par l'écart-type,  $\sigma$ , sur l'ensemble des enthalpies d'adsorption de la base de données :

$$r^2 = 0.881$$
  $\sigma = 2.8 \ kJ.mol^{-1}$ 

Comme le montre la figure 2.6, le modèle décrit l'ensemble de la base de données avec une précision proche de 10%.



FIG. 2.6 – Résultats de la Régression Linéaire Multiple (équation 2.17)

## 2.2.2.2.2 Applicabilité du modèle

Afin de vérifier l'applicabilité du modèle décrit précédemment (équation 2.17), on a comparé les enthalpies mesurées et calculées sur une base de données indépendante de celle utilisée pour la construction du modèle de RLM. Des enthalpies intégrales d'adsorption tirées du travail de Pré *et al.* (2002a) ont été testées. Les résultats sont présentés en

 $\sigma = 5.2 \ kJ.mol^{-1}$ 



figure 2.7. Le coefficient de détermination et l'écart-type correspondants sont :

 $r^2 = 0.744$ 

FIG. 2.7 – Application du modèle (équation 2.17) à la base test (Pré et al. (2002a))

Sur la figure 2.7, 4 points s'éloignent nettement de la tendance décrite par le modèle. Comme indiqué, ces enthalpies correspondent toutes à des alcools et les valeurs expérimentales sont très inférieures à celles prédites par l'équation 2.17. Pour expliquer ces déviations, deux hypothèses principales sont émises :

- une forte diminution des interactions adsorbat-adsorbat et adsorbat-adsorbat due à une orientation "plane" des molécules adsorbées, induisant une distance plus grande entre les fonctions hydroxyles de ces alcools (Tolmachev et Trubnikov (2002))
- la nature des alcools qui sont capables de lier des liaisons hydrogènes et de s'associer avec les liaisons  $\pi$  de la surface du charbon actif (Wu *et al.* (2003))

Wu *et al.* (2003) a utilisé le même type d'outils statistique pour prédire les capacités d'adsorption à différentes étapes de la saturation de l'adsorbant. Pour le méthanol et l'éthanol, des déviations semblables ont été observées.

## 2.2.2.3 Application des réseaux de neurones

Afin d'améliorer les capacités prédictives du modèle, une seconde approche par réseaux de neurones a été testée (logiciel Neuro One<sup>TM</sup>). Cet outil statistique a pour principal avantage d'introduire des relations non-linéaires entre les variables explicatives et la réponse à modéliser. L'architecture du RN (perceptron multi-couche) est présenté en figure 2.8.



FIG. 2.8 – Architecture du réseau de neurones

Les trois bases de données (apprentissage, test et validation) nécessaires ont été formées à partir des 120 enthalpies d'adsorption que nous avons mesurées auxquelles nous avons ajouté les 38 énergies d'adsorption reportées par Pré *et al.* (2002a). Un total de 158 données ont été réparties aléatoirement :

- 82 énergies d'adsorption pour la base d'apprentissage,
- 38 énergies d'adsorption pour la base test,
- 38 énergies d'adsorption pour la base de validation.

Les résultats sont présentés sur la figure 2.9 ; le coefficient de détermination et l'écarttype sont :

$$r^2 = 0.844$$
  $\sigma = 3.4 \ kJ.mol^{-1}$ 

Par rapport à la solution donnée par la RLM (équation 2.17), les réseaux de neurones n'apportent aucune amélioration (le coefficient de détermination sur la base test étant plus faible que pour la RLM). De plus, les déviations pour les composés de la famille des alcools ne sont pas mieux expliquées par les réseaux de neurones. Un plus grand nombre de données est peut-être nécessaire pour utiliser les réseaux de neurones plus efficacement et améliorer la prédiction.

## 2.2.2.3 Influence des variables explicatives retenues

A partir du modèle RLM (équation 2.17), 5 variables explicatives ont été discriminées parmi toutes les variables choisies *a priori* en relation avec les forces et mécanismes d'adsorption. De plus, une seconde approche par RLM a été menée avec toutes les variables



FIG. 2.9 – Application du réseau de neurones à l'ensembles des enthalpies d'adsorption

explicatives centrées réduites (équation 2.18). Les données centrées réduites (identifiées par l'exposant <sup>\*</sup>) sont simplement déterminées en soustrayant la moyenne et en divisant ce résultat par l'écart-type. Ce calcul sert à comparer l'influence relative de chaque variable explicative entre elles en s'affranchissant des unités de chacune d'elles. Les coefficients ainsi calculés sont très proches (entre 0.2 et 0.4). Aucune variable ne prédomine ; toutes ont une influence quasi-équivalente.

$$-\Delta H_{ads}^{int *} = 0,342 \ \alpha^* + 0,232 \ \Delta H_{vap}^* - 0,423 \ PI^* - 0,312 \ \gamma^* - 0,349 \ r_{mic}^* \quad (2.18)$$

## 2.2.2.3.1 Physisorption

Les principaux facteurs liés à la physisorption sont la polarisabilité et le potentiel d'ionisation de la molécule adsorbée comme le montre l'équation 2.2 pour l'expression de la constante des forces attractives de London. De plus, comme l'a montré l'analyse préliminaire, la polarisabilité est fortement liée à la taille de la molécule (corrélation avec le volume molaire et la surface transversale). L'effet de la taille des molécules adsorbées s'ajoutent donc à l'effet des forces d'adsorption. De manière générale, plus la molécule est polarisable plus l'enthalpie d'adsorption est élevée (en valeur absolue). Par contre, plus le potentiel d'ionisation est fort, plus l'enthalpie d'adsorption est faible. Cette conclusion n'est pas en accord avec l'expression de la constante des forces de physisorption (équation 2.2). Par conséquent, l'effet caché d'une autre variable (masqué par l'effet du potentiel d'ionisation) est suspecté. En outre, la taille des micropores du charbon actif est aussi représentative de l'influence de la physisorption. En effet, les dimensions étant trop petites pour une condensation capillaire, seules les forces intermoléculaires dominent. Le signe négatif dans l'équation 2.17 indique que plus la taille moyenne des micropores est faible plus l'énergie d'adsorption est forte. En effet, comme la distance entre les molécules adsorbées et la surface du charbon actif diminue, l'intensité des forces de physisorption augmente (Bradley et Rand (1995)).

## 2.2.3.2 Condensation capillaire

Les deux autres variables explicatives (enthalpie de vaporisation et tension de surface) sont liées au phénomène de condensation capillaire comme le montre l'équation 2.8. Plus l'enthalpie de vaporisation (inverse de l'enthalpie de condensation) est forte et plus l'enthalpie d'adsorption est élevée en valeur absolue; ce qui est en concordance avec le phénomène de condensation capillaire. *A contrario*, la tension de surface a une influence opposée à celle attendue selon l'équation 2.8.

### 2.2.2.4 Cas particulier : adsorbant composite à changement de phase

Un nouveau type d'adsorbant est en cours de développement. Cet adsorbant est un matériau composite, constitué de charbon actif (Norit RB2) et de microcapsules contenant des huiles paraffines. Ces dernières ont pour particularité d'avoir une température de changement de phase basse (35 ° C). L'objectif du projet est donc de compenser les dégagements énergétiques dûs à l'adsorption par le changement de phase du contenu des microcapsules et donc de gérer les effets thermiques des procédés d'adsorption in situ. En effet, comme il a été démontré dans le chapitre précédent, une adsorption isotherme a les meilleures performances et permet aussi d'éviter tout risque d'inflammation du lit d'adsorbant.

Afin de quantifier l'influence sur l'enthalpie d'adsorption du matériau à changement de phase, nous avons tout d'abord mesuré l'enthalpie d'adsorption du méthyléthylcétone pour le charbon actif Norit RB2 seul. La concentration en méthyléthylcétone est de 50  $g.m^{-3}$  et le débit d'hélium de 5  $L.h^{-1}$ .Les résultats sont présentés sur la figure 2.10. L'enthalpie molaire intégrale correspondante est -63  $kJ.mol^{-1}$ .

Un protocole légèrement différent a ensuite été reproduit pour une masse de charbon actif proche (5,1 mg au lieu de 5,4 mg dans le cas précédent) à laquelle sont ajoutées 3,2 mg de microcapsules d'huiles paraffines. En effet, la température de fusion des microcapsules est 35 ° C. Dans la procédure précédente, la température est fixée à 20 ° C et ne permet donc pas aux microcapsules de jouer leur rôle d'atténuation du dégagement énergétique. Pour que ce phénomène soit possible, nous avons programmé une rampe de température entre 30 et 35 ° C (à 5 ° C/min) simultanément à l'injection de COV dans le



FIG. 2.10 – Enthalpie d'adsorption du charbon actif seul

système. Les résultats sont présentés sur la figure 2.11.

La réaction endothermique due à la fusion des microcapsules est nettement visible pour les 7 premières minutes après le début de l'adsorption de COV, soit entre 60 et 67 minutes sur la figure 2.11. Ce changement d'état permet de réduire significativement l'enthalpie d'adsorption à -47  $kJ.mol^{-1}$ .

Afin de vérifier la différence entre les deux valeurs d'énergie d'adsorption, nous avons déterminé la chaleur de fusion des microcapsules en mesurant la chaleur échangée par le matériau seul pour une rampe de température entre 30 et 35 ° C. Une masse identique (3,2 mg) est utilisée pour cette nouvelle expérience. Le résultat est présenté sur le graphique 2.12. L'enthalpie de fusion des microcapsules est 126  $kJ.kg^{-1}$ . Un calcul simple permet ensuite de vérifier si la différence entre les enthalpies entre le charbon actif seul et ce même charbon actif combiné aux microcapsules est uniquement dû à l'effet *tampon* du changement d'état. Nous avons :

$$\Delta H_{ads}^{int}\big|_{RB2} \times \overline{q}_e\big|_{RB2} + x_\mu \times \Delta H_{fus}\big|_{\mu} = \Delta H_{ads}^{int}\big|_{RB2+\mu} \times q_e\big|_{RB2+\mu}$$
(2.19)

avec

$\Delta H_{ads}^{int}\big _{RB2}$	:	enthalpie d'adsorption du Norit RB2 seul $(kJ.mol^{-1})$
$\overline{q}_{e} _{RB2}$	:	quantité adsorbée par le charbon Norit RB2 seul (4,15 $mol.kg^{-1})$
$x_{\mu}$	:	fraction massique des microcapsules (63 $\%$ )
$\Delta H_{fus} _{\mu}$	:	enthalpie de fusion des microcapsules $(kJ.kg^{-1})$
$\Delta H_{ads}^{int}\Big _{BB2+\mu}$	:	enthalpie d'adsorption du Norit RB2 combiné aux micro-



FIG. 2.11 – Enthalpie d'adsorption du charbon actif Norit RB2 + microcapsules



FIG. 2.12 – Enthalpie de fusion des microcapsules

L'enthalpie molaire intégrale adsorption calculée par cette relation donne -44  $kJ.mol^{-1}$  pour l'adsorbant à changement de phase, soit une erreur d'environ 7% par rapport à la valeur expérimentale. Nous pouvons donc conclure que l'intégralité des différences enthalpiques observées est due au changement de phase des microcapsules.

## 2.3 Equilibres d'adsorption - Rappels bibliographiques

## 2.3.1 Etude bibliographique

## 2.3.1.1 Description du phénomène

Les équilibres d'adsorption sont la conséquence du transfert des molécules de la phase gaz entourant les particules de charbon actif. En effet, la réaction d'adsorption n'est jamais totale et un équilibre existe entre les phases gaz et solide. Le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre dépend des conditions opératoires (température, pression) mais aussi d'autres facteurs tels que la concentration en composés adsorbables. L'étude des équilibres d'adsorption se fait traditionnellement par la mesure d'isothermes. Comme le nom l'indique, une isotherme est obtenue pour une température constante et représente la quantité adsorbée en fonction de la concentration de ce même composé dans la phase gaz lorsque l'équilibre est atteint. Une classification des différentes formes d'isothermes possibles a été proposée par Brunauer *et al.* (1940) (figure 2.13) et des mécanismes d'adsorption ainsi que des caractéristiques de porosité d'adsorbant y ont été associés (Gregg et Sing (1982), Ruthven (1984), Tien (1994)). Par exemple, le type I s'applique aux adsorbants microporeux alors que les formes II et III sont caractéristiques d'une distribution de taille de pore beaucoup plus large avec un remplissage du volume poreux par condensation capillaire. D'une manière générale, plus la quantité adsorbée est grande



FIG. 2.13 – Classification de Brunauer et al. (1940) suivant 5 types d'isothermes

pour de faibles concentrations du composé dans la phase entourant le charbon actif, plus l'isotherme sera favorable. Sur la figure 2.13, le type I sera donc beaucoup plus favorable que le type III.

## 2.3.1.2 Influence de la température

La température est une des conditions opératoires qui a le plus d'influence sur les équilibres d'adsorption. Comme l'adsorption est exothermique, plus la température est élevée, moins le composé s'adsorbe. La capacité d'adsorption d'un charbon actif va donc significativement diminuer lorsque la température augmente. La température va aussi affecter la cinétique de l'adsorption. En effet, la diffusion des molécules dans les particules de charbon actif va être fortement influencée par ce facteur. Généralement, plus la température augmente, plus l'adsorption sera rapide et, par conséquent, plus le temps pour atteindre l'équilibre sera court.

## 2.3.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

## 2.3.2.1 Modèles théoriques

## 2.3.2.1.1 Modèle de Langmuir

Le modèle isothermal de Langmuir est dérivé d'une simple approximation de la réaction d'adsorption (Fiani  $et \ al. (2000)$ ) :

$$COV + solide \rightleftharpoons COV - solide$$

Les hypothèses de base de cette approche sont (Ruthven (1984)) :

- une surface d'adsorbant énergétiquement homogène
- une interaction adsorbat-adsorbant monocouche
- des interactions entre molécules adsorbées négligeables

La loi d'action de masse de cette réaction donne (Ruthven (1984), Hwang *et al.* (1997), Benkhedda *et al.* (2000), Fiani *et al.* (2000), Yao (2000))

$$\overline{q}_e = \frac{q_m \ k_l \ C_e}{1 + k_l \ C_e} \tag{2.20}$$

avec

$\overline{q}_e$	:	quantité adsorbée à l'équilibre $(mol.kg^{-1})$
$q_m$	:	quantité adsorbée maximum (adsorbant saturé) ( $mol.kg^{-1}$ )
$k_l$	:	constante d'équilibre $(m^3.mol^{-1})$
$C_e$	:	concentration dans la phase fluide à l'équilibre $(mol.m^{-3})$

La limite de saturation est censée être indépendante de la température puisque cette valeur correspond à la saturation d'un nombre déterminé de sites d'adsorption. Cependant, des variations de la quantité maximale adsorbée sont observées pour des température différentes (Fiani *et al.* (2000)). Ce phénomène s'explique par l'abus d'utilisation du modèle de Langmuir. En effet,  $q_m$  correspond au remplissage du volume poreux (majoritairement microporeux) plutôt qu'à un nombre fixe de sites d'adsorption (Fiani *et al.* (2000)). L'expression de  $q_m$  en fonction de la température n'est pas définie mais plusieurs formes ont d'ores et déjà été proposées (Hwang *et al.* (1995), Malek et Farooq (1996), Hwang *et al.* (1997), Park *et al.* (1998), Chahbani et Tondeur (2001)) :

$$q_m = a + \frac{b}{T} \tag{2.21}$$

$$q_m = a - b T \tag{2.22}$$

avec

La constante de la loi d'action de masse suit une loi de type Arrhenius ou de Van't Hoff (Hwang *et al.* (1995), Malek et Farooq (1996), Park *et al.* (1998), Da Rocha *et al.* (1998), Fiani *et al.* (2000), Toth (2002)) :

$$k_l = k_{l_0} \exp\left(\frac{-\Delta H}{R T}\right) \tag{2.23}$$

avec

 $k_l$  : constante du modèle de Langmuir  $(m^3.mol^{-1})$   $k_{l_0}$  : constante de référence  $(m^3.mol^{-1})$  $\Delta H$  : enthalpie d'adsorption  $(J.mol^{-1})$ 

## 2.3.2.1.2 Modèles de Dubinin et al.

Les modèles développés par Dubinin sont nombreux. Principalement, deux sont retenus pour décrire l'adsorption de composés organiques sur des adsorbants microporeux tels que le charbon actif. Ces modèles sont :

- Dubinin-Radushkevich
- Dubinin-Astakhov

Ces deux modèles sont proches et tous deux basés sur la théorie du potentiel d'adsorption physique de Polanyi (Lavanchy et Stoeckli (1997), Benkhedda *et al.* (2000)). Le modèle de Dubinin-Radushkevich a souvent été approuvé comme le plus flexible et physiquement fondé pour l'adsorption de vapeurs organiques sur charbon actif (Stoeckli (1990), Wood (2001, 2002a), Wu *et al.* (2002)).

La relation de Dubinin-Radushkevich est (Stoeckli (1990), Bradley et Rand (1995),

Wood (2001, 2002a), Wu et al. (2002, 2003), Cheng et al. (2004)) :

$$\overline{q}_e = \frac{W_0}{V_m} \exp\left(-\left(\frac{RT}{\beta E_0} \ln\left(\frac{p_s}{p}\right)\right)^2\right)$$
(2.24)

avec

$\overline{q}_e$	:	quantité adsorbée à l'équilibre $(mol.kg^{-1})$
$V_m$	:	volume molaire du COV liquide $(cm^3.mol^{-1})$
$W_0$	:	volume microporeux $(cm^3.kg^{-1})$
$E_0$	:	énergie d'adsorption caractéristique $(J.mol^{-1})$
$\beta$	:	coefficient d'affinité (-)
p	:	pression du composé en phase gaz à l'équilibre $(Pa)$
$p_s$	:	tension de vapeur saturante $(Pa)$

La pression, p, est rapportée à la concentration en COV dans la phase gaz en supposant que la loi des gaz parfaits est applicable. De plus, dans l'équation 2.24, les paramètres  $V_m$  et  $p_s$  dépendent de la température du système et cette dépendance doit être prise en compte (Benkhedda *et al.* (2000)). En ce qui concerne l'énergie d'adsorption ( $E = \beta E_0$ ),  $E_0$  est pris pour une référence qui est généralement le benzène. Wood (2001) donna de nombreuses expressions permettant d'approximer le coefficient d'affinité  $\beta$  à partir de propriétés physico-chimiques du COV telles que le volume molaire, le Parachor ou la polarisabilité.

Le modèle de Dubinin-Astakhov est une simple extension de la relation 2.24 en remplaçant l'exposant 2 par un paramètre  $n_{da}$  (Guilleminot *et al.* (1987), Lavanchy et Stoeckli (1997, 1999), Wood (2001), Toth (2002)) :

$$\overline{q}_e = \frac{W_0}{V_m} \exp\left(-\left(\frac{RT}{\beta E_0} \ln\left(\frac{p_s}{p}\right)\right)^{n_{da}}\right)$$
(2.25)

avec

 $n_{da}$  : paramètre de Dubinin-Astakhov (-)

La difficulté principale liée à l'utilisation des modèles de Dubinin-Radushkevich et Dubinin-Astakhov est l'obtention des données  $V_m$  et  $p_s$  en fonction de la température. Dans notre cas, des relations ont été trouvées dans la littérature pour l'acétone et le formiate d'éthyle (Perry et Green (1997)) mais celles-ci n'étaient pas fournies pour le dichlorométhane. Par conséquent, les données disponibles pour le chlorométhane ont été utilisées. Néanmoins, la nécessité d'avoir ces données représente une limitation pour l'utilisation de ces deux modèles. La dépendance de la tension de vapeur et de la densité molaire du composé avec la température est exprimée par les relations suivantes (Perry et Green (1997)) :

$$p_s = exp\left(C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 ln \ T + C_4 \ T^{C_5}\right)$$
(2.26)

$$V_m = \frac{C_2^{\left(1 + \left(1 - \frac{T}{C_3}\right)^{C_4}\right)}}{C_1} \tag{2.27}$$

avec

$p_s$	:	tension de vapeur saturante $(Pa)$
$V_m$	:	volume molaire $(cm^3.mol^{-1})$
$C_1,, C_5$	:	données (-)

## 2.3.2.2 Modèles empiriques

## 2.3.2.2.1 Modèle de Freundlich

Contrairement au modèle de Langmuir qui repose sur une analyse mécanistique, le modèle de Freundlich a été développé par simple ajustement empirique à partir de la forme la plus commune des isothermes (Ruthven *et al.* (1994), Benkhedda *et al.* (2000), Toth (2002)) :

$$\overline{q}_e = k_f \ C_e^{1/n_f} \tag{2.28}$$

avec

 $k_f$  : paramètre de Freundlich  $(m^{3n_f}.mol^{-n_f})$  $n_f$  : paramètre de Freundlich (-)

Toutefois, en développant des isothermes à partir de la distribution énergétique des sites d'adsorption du charbon actif, Da Rocha *et al.* (1998) et Toth (2002) ont trouvé des expressions proches de celle de Freundlich, lui donnant un sens physique.

Le manque de fondement physique de ce modèle empêche d'exprimer les constantes,  $k_f$  et n, en fonction de la température par des relations théoriques. Cependant, le coefficient  $k_f$  est supposé suivre une loi de Van't Hoff semblable à celle de l'équation 2.23 :

$$k_f = k_{f_0} \exp\left(\frac{-\Delta H}{R T}\right) \tag{2.29}$$

avec

$$k_{f_0}$$
 : constante de référence  $(m^{3n_f}.mol^{-n_f})$   
 $\Delta H$  : enthalpie d'adsorption  $(J.mol^{-1})$
### 2.3.2.2.2 Modèle de Langmuir-Freundlich

Sur le même principe que le modèle de Freundlich, le modèle de Langmuir-Freundlich ou de Sips a été élaboré empiriquement. Sa forme combine les formes de Langmuir et de Freundlich au sein d'une même expression (Tien (1994), Ruthven *et al.* (1994), Toth (2002), Das *et al.* (2004)) :

$$\overline{q}_e = \frac{q_m \ k_{lf} \ \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \ C_e^{1/n_{lf}}}{1 + k_{lf} \ \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \ C_e^{1/n_{lf}}}$$
(2.30)

avec

$k_{lf}$	:	constante de Langmuir-Freundlich $(m^{3n_{lf}}.mol^{-n_{lf}})$
$\Delta H$	:	enthalpie d'adsorption $(J.mol^{-1})$
$n_{lf}$	:	constante de Langmuir-Freundlich (-)

L'équation 2.30 suppose que  $q_m$  et  $n_l f$  sont indépendants de la température (Das *et al.* (2004)) et que le paramètre  $k_f$  suit la loi d'Arrhenius au même titre que le coefficient de l'équation de Langmuir (équation 2.23) (Malek et Farooq (1996), Basu *et al.* (2002)).

L'ajout d'un paramètre par rapport aux modèles précédents (Langmuir et Freundlich) rend le modèle plus flexible et plus efficace pour décrire des isothermes expérimentales (Malek et Farooq (1996)).

### 2.3.2.3 Extensions pour les mélanges

:

Principalement, deux méthodes sont utilisées pour modéliser l'adsorption de mélanges de composés. La première consiste à étendre les équations citées précédemment. Les principales équations sont rappelées ci-dessous :

– Langmuir (cité par Malek et Farooq (1996), Park et al. (1998)) :

$$\bar{q}_{e_i} = \frac{q_{m_i} \ k_{l_i} \ C_{e_i}}{1 + \sum_j k_{l_j} \ C_{e_j}}$$
(2.31)

avec

i

j

composé considéré

: composés du mélange

- $\overline{q}_{e_i}$  : quantité adsorbée du composé *i* à l'équilibre (mol.kg<sup>-1</sup>)
- $q_{m_i}$  : quantité adsorbée maximum du composé  $i \ (mol.kg^{-1})$
- $k_{l_i}$  : coefficient de transfert de masse du composé i  $(m^3.mol^{-1})$
- $C_{e_i}$  : concentration du composé *i* dans la phase fluide à l'équilibre (mol.m<sup>-3</sup>)
- $C_{e_i}$  : concentration du composé j dans la phase fluide à l'équilibre  $(mol.m^{-3})$

- Freundlich (cité par Chenu et al. (1998)) :

$$\overline{q}_{e_i} = k_{f_i} \ C_{e_i}^{1/n_{f_i}} \tag{2.32}$$

avec

$k_{f_i}$	:	paramètre de Freundlich pour le composé $i \ (m^{3n_f}.mol^{-n_f})$
$n_{f_i}$	:	paramètre de Freundlich pour le composé $i$ (-)
$C_{e_i}$	:	concentration du composé $i$ dans la phase fluide à l'équilibre $(mol.m^{-3})$

- Langmuir-Freundlich (cité par Malek et Farooq (1996)) :

$$\overline{q}_{e_i} = \frac{q_{m_i} \ k_{lf_i} \ C_{e_i}^{1/n_{lf_i}}}{1 + \sum_j k_{lf_j} \ C_{e_j}^{1/n_{lf_i}}}$$
(2.33)

avec

$q_{m_i}$	:	quantité adsorbée maximale du composé $i \ (mol.kg^{-1})$
$k_{lf_i}$	:	coefficient de transfert de masse du composé $i \ (m^{3n_{lf_i}}.mol^{-n_{lf_i}})$
$C_{e_i}$	:	concentration du composé $i$ dans la phase fluide à l'équilibre $(mol.m^{-3})$
$n_{lf_i}$	:	constante de Langmuir-Freundlich pour le composé $i$ (-)
$k_{lf_j}$	:	coefficient de transfert de masse du composé $j$ $(m^{3n_{lf_j}}.mol^{-n_{lf_j}})$
$C_{e_j}$	:	concentration du composé $j$ dans la phase fluide à l'équilibre $(mol.m^{-3})$
$n_{lf_j}$	:	constante de Langmuir-Freundlich pour le composé $j$ (-)

Comme le rapportent Wood (2002b) et Lavanchy et Stoeckli (1997), les modèles de Dubinin ont aussi été étendus par Bering *et al.* (1965, 1971) à plusieurs composés en mélange. Plusieurs expressions ont ainsi été testées. Par exemple :

$$\overline{q}_{e_1} + \overline{q}_{e_2} = \frac{W_0}{x_1 V_{m_1} + x_2 V_{m_2}} \exp\left(-\left(\frac{RT}{x_1 E_1 + x_2 E_2} \left(x_1 ln\left(\frac{p_{s_1}}{p_1}\right) + x_2 ln\left(\frac{p_{s_2}}{p_2}\right)\right)\right)^2\right)$$
(2.34)

avec

$\overline{q}_{e_1}, \overline{q}_{e_2}$	:	quantité adsorbée de chaque composé d'un mélange binaire $(mol.kg^{-1})$
$V_{m_1}, V_{m_2}$	2:	volume molaire de chaque composé $(cm^3.mol^{-1})$
$x_1, x_2$	:	fractions molaires de chaque composé dans la phase adsorbée $(\text{-})$
$W_0$	:	volume microporeux $(cm^3.kg^1)$
$E_1, E_2$	:	énergies d'adsorption caractéristiques $(J.mol^{-1})$
$p_1, p_2$	:	pression de chaque composé en phase gaz à l'équilibre $(Pa)$
$p_{s_1}, p_{s_2}$	:	tension de vapeur saturante de chaque composé $(Pa)$

Contrairement aux équations présentées précédemment, l'expression étendue de Dubinin-Radushkevich permet de traiter la somme des quantités adsorbées de chaque composé et de n'avoir à approximer que 3 paramètres :  $W_0$ ,  $E_1$  et  $E_2$ .

La deuxième approche consiste à prédire les quantités adsorbées d'un mélange à partir des isothermes mesurées pour chacun des composés purs. La théorie la plus utilisée pour ce cas de figure est la théorie de la solution adsorbée idéale (Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST)). Cette méthode a été développée à partir d'une analyse thermodynamique en supposant que la phase adsorbée se comporte de façon idéale (Ruthven *et al.* (1994), Niezporek (2002), Lu et Sorial (2004), He *et al.* (2004)). Néanmoins, cette théorie requiert l'application d'un modèle d'isotherme pour les composés purs ; modèle qui est ensuite exploité pour répondre aux exigences de la méthode IAST. Par exemple, le modèle de Langmuir fut utilisé par Vahdat (1997), celui de Freundlich par Crittenden *et al.* (1985) ou encore celui de Dubinin-Radushkevich par Lavanchy et Stoeckli (1997, 1999), Wood (2002a). Finalement, la théorie de la solution adsorbée idéale a, par la suite, été élargie pour prendre en compte l'hétérogénéité de la surface adsorbante et la non-idéalité de la phase adsorbée (Malek et Farooq (1996), Nieszporek et Rudzinski (2002), Nieszporek (2004), Lu et Sorial (2004)).

La méthode IAST a un inconvénient majeur qui est un temps de calcul beaucoup plus long que celui nécessaire à l'optimisation des paramètres ajustables de modèles étendus (Malek et Farooq (1996)). De plus, les modèles étendus ont des formes explicites, contrairement à la théorie IAS qui nécessitent des itérations pour déterminer les quantités adsorbées de chaque composé. Par conséquent, pour une modélisation globale du procédé d'adsorption, les formes étendues sont souvent préférées afin de ne pas alourdir le calcul (Ruthven *et al.* (1994)).

### 2.4 Isothermes d'adsorption - Etude expérimentale

Le chapitre précédent recense les modèles *classiquement* utilisés pour décrire les équilibres d'adsorption de COV par des charbons actifs. La température a un effet nonnégligeable sur ces équilibres et complexifie la modélisation. L'objectif de ce chapitre est de tester des isothermes sur une base de données expérimentales conséquente et de sélectionner le modèle le plus performant. Les expériences ont été menées pour des COV purs et en mélange à différentes températures.

### 2.4.1 Méthodes expérimentales

### 2.4.1.1 Choix des COV et des charbons actifs

Les COV et charbons actifs utilisés pour cette partie de l'étude ont été choisis parmi ceux qui avaient été retenus pour l'estimation des enthalpies d'adsorption (tableaux 2.1 et 2.3). Le temps nécessaire aux expérimentations étant plus long pour les isothermes, nous avons choisi 3 COV et 5 charbons actifs. L'influence de la nature de l'adsorbant est moins connu que celle du type de COV. C'est pourquoi, le nombre de charbons actifs testés est supérieur à celui des COV. La sélection des COV a été en partie faite à partir des enthalpies d'adsorption (tableau 2.6). Deux composés (acétone et formiate d'éthyle) ont des enthalpies proches alors que le dichlorométhane présente des énergies d'adsorption plus faibles. De plus, nous avons veillé à prendre des composés issus de familles chimiques différentes (un ester, une cétone et un composé halogéné). Les adsorbants, quant à eux, ont été choisis afin de conserver la diversité des structures disponibles lors de la modélisation des enthalpies d'adsorption. Les cinq charbons actifs ont ainsi des surfaces spécifiques allant de 1100 à 2000  $m^2.g^{-1}$ . La diversité des modes d'activation qui confère aux charbons des caractéristiques variées a été conservée puisque trois adsorbants sont activés physiquement alors que deux sont issus d'une activation chimique.

Charbon Atif	Acétone (propan-2-one)	Formiate d'éthyle (méthanoate d'éthyle)	Dichlorométhane
Pica NC60	$53,\!4$	55,1	48,3
Pica NC100	$47,\!3$	$49,\!9$	$41,\!9$
Pica BC120	$53,\!9$	$50,\!0$	$42,\!9$
Chemviron BPL	$50,\!8$	$52,\!4$	46,3
Norit GF40	$49,\! 1$	$49,\!9$	$43,\!3$

TAB. 2.6 –  $-\Delta H_{ads}^{int}$  (kJ.mol<sup>-1</sup>) pour les 3 COV choisis sur les 5 charbons actifs

### 2.4.1.2 Protocole de mesures des isothermes

La mesure d'une isotherme d'adsorption est assez simple à réaliser. 10 réacteurs sont utilisés en parallèle dont chacun est empli d'air sec avec une masse constante de charbon actif (0,2 g) contenue dans une nacelle au centre du réacteur (schéma 2.14). Chaque réacteur est placé dans un bain thermostaté et quand la température atteinte à l'intérieur est celle désirée, un volume connu de COV liquide y est injecté. Durant ces expériences, les mesures de température réalisées au coeur des réacteurs ont montré que cette variable était précise à  $\pm 2^{\circ}$  C autour de la valeur exigée. Après un temps d'équilibre (minimum 24 heures), la concentration en COV dans la phase gaz est mesurée par un détecteur à ionisation de flamme après une éventuelle séparation par chromatographie phase gazeuse.



FIG. 2.14 – Schéma d'un réacteur utilisé pour la mesure des isothermes d'adsorption

La quantité adsorbée à l'équilibre est déterminée par :

$$\overline{q}_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m_{ca}} \tag{2.35}$$

avec

$\overline{q}_e$	:	quantité adsorbée à l'équilibre $(mol.kg^{-1})$
$C_0$	:	concentration initiale en COV dans le réacteur $(mol.m^{-3})$
$C_e$	:	concentration en COV à l'équilibre dans la phase gaz (mol.m <sup>-3</sup> )
V	:	volume du réacteur $(m^3)$
$m_{ca}$	:	masse de charbon actif (kg)

Les incertitudes ont été déterminées pour chaque point expérimental grâce à la rela-

tion générale :

$$var(\overline{q}_e) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \overline{q}_e}{\partial y_i}\right)^2 \cdot var(y_i) + 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \overline{q}_e}{\partial y_i}\right) \left(\frac{\partial \overline{q}_e}{\partial y_j}\right) \cdot cov(y_i, y_j)$$
(2.36)

avec

var() : variance de la variable  $y_i, y_j$  : variables indépendante  $cov(y_i, y_j)$  covariances des deux variables

Comme toutes les variables (masse de charbon actif, volume du réacteur, etc.) sont mesurées indépendamment, leur covariance est nulle. De plus, les dérivées partielles tirées de l'équation 2.35 donnent l'expression :

$$var(\overline{q}_{e}) = \left(\frac{V}{m_{ca}}\right)^{2} \sigma_{C_{0}}^{2} + \left(\frac{-V}{m_{ca}}\right)^{2} \sigma_{C_{e}}^{2} + \left(\frac{C_{0} - C_{e}}{m_{ca}}\right)^{2} \sigma_{V}^{2} + \left(\frac{(C_{0} - C_{e}) V}{m_{ca}^{2}}\right)^{2} \sigma_{m_{ca}}^{2}$$
(2.37)

Les écarts-type de chaque variable mesurée sont approximés et l'intervalle de confiance à 95% est donné par  $\pm 1,96\sqrt{var(\overline{q}_e)}$  (en supposant une distribution normale).

### 2.4.2 Résultats & discussions

### 2.4.2.1 Analyse des résultats

Deux exemples d'isothermes expérimentales sont présentés sur les figures 2.15 et 2.16 pour des COV et des charbons actifs différents (formiate d'éthyle - Pica NC60 et dichlorométhane - Norit GF40).

Le but de l'analyse des résultats est de tirer des observations et conclusions sur les paramètres qui influencent les équilibres d'adsorption. Des critères sont nécessaires pour comparer les isothermes d'adsorption expérimentales de manière pertinente. Comme le suggèrent les figures 2.15 et 2.16, la comparaison des isothermes est possible en ne considérant que deux critères :

- la forme des isothermes : critères distinguant les isothermes plus ou moins favorables,
- les capacités d'adsorption.

Le premier critère concerne la forme des isothermes. Cette caractéristique est subjective et difficilement quantifiable. Nous avons donc choisi de classer les isothermes de la moins favorable vers la plus favorable en distinguant 3 niveaux. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.7.

Le deuxième critère est beaucoup plus facile à appréhender car les capacités d'adsorption à l'équilibre sont mesurées et facilement comparables. Les capacités maximales d'adsorption à l'équilibre et à 20 ° C sont regroupées dans le tableau 2.8.



FIG. 2.15 – Isothermes d'adsorption de formiate d'éthyle sur Pica $\rm NC60$ 



FIG. 2.16 – Isothermes d'adsorption de dichlorométhane sur Norit GF-40  $\,$ 

Charbon Actif	Acétone	Formiate d'éthyle	Dichlorométhane
Pica NC60	+++	+++	++
Pica NC100	++	++	++
Pica BC120	++	++	+
Chemviron BPL	+++	+++	++
Norit GF40	++	++	++
+ peu favorable			
++ favorable			
+++ très favorable			

TAB. 2.7 – Formes plus ou moins favorables des isothermes

Charbon Actif	Acétone	Formiate d'éthyle	Dichlorométhane
Pica NC60 (1220 $m^2.g^{-1}$ )	$5,\!9$	6,3	7,0
Pica NC100 $(1800 \ m^2.g^{-1})$	$9,\!1$	$^{8,5}$	9,1
Pica BC120 (1980 $m^2.g^{-1}$ )	$9,\!1$	9,0	9,3
Chemviron BPL $(1110 \ m^2.g^{-1})$	6,3	$^{5,9}$	6,1
Norit GF40 $(1720 \ m^2.g^{-1})$	$9,\!6$	$9,\!1$	8,6

TAB. 2.8 – Capacités d'adsorption molaires maximales à 20 ° C  $(mol.kg^{-1})$ ; les surfaces spécifiques des charbons actifs sont rappelées entre parenthèses

### 2.4.2.1.1 Effet du type d'adsorbant

Comme le montrent les tableaux 2.7 et 2.8 ainsi que les figures 2.15 et 2.16, la nature du charbon actif influe fortement sur les capacités d'adsorption à l'équilibre et les formes des isothermes d'adsorption.

Quelque soit le type de COV adsorbé, la forme des isothermes est toujours plus favorable pour les charbons Pica NC60 et Chemviron BPL. Par contre, leurs capacités maximales d'adsorption sont plus faibles que celles des 3 autres adsorbants (Pica NC100, BC120 et Norit GF40) qui ont aussi les plus grandes surfaces spécifiques (tableau 2.8). Luo et Bailly (1996) ont déjà démontré le lien entre capacités d'adsorption et surface spécifique de l'adsorbant. En effet, plus la surface spécifique est grande, plus la capacité d'adsorption sera grande. Cette corrélation est illustrée sur la figure 2.17 qui montre les capacités d'adsorption maximales en fonction des surfaces spécifiques des adsorbants.



FIG. 2.17 – Capacité d'adsorption maximale en fonction de la surface spécifique des charbons actifs

#### 2.4.2.1.2 Adsorbants composites

Parallèlement à la comparaison des charbons actifs commerciaux et dans le cadre du projet ISAC, nous avons aussi obtenu les données d'équilibre relatives aux adsorbants composites constitués de charbon actif Norit RB2 et de microcapsules d'huiles paraffines. Pour rappel, ce nouveau type d'adsorbant a pour principal but d'atténuer le dégagement énergétique engendré par l'adsorption de COV et ainsi éviter tout risque d'inflammation de la colonne d'adsorption.

L'ajout de microcapsules au charbon actif ne doit pas réduire les capacités d'adsorption par rapport au même charbon actif pris séparément. En effet, si tel est le cas, les performances du procédé d'adsorption seraient alors significativement réduites. C'est dans ce but que nous avons mesuré les isothermes relatives au charbon Norit RB2 seul et au composite Norit RB2 - microcapsules (figure 2.18).



FIG. 2.18 – Comparaison des isothermes du charbon actif Norit RB2 seul et combiné avec des microcapsules (15 et 30% massique) pour le méthyléthylcétone à  $20^{\circ}$ C

Les isothermes montrent que les capacités maximales d'adsorption de méthyléthylcétone diminuent pour les adsorbants composites par rapport au Norit RB2 seul (diminution d'environ 1  $mol.kg^{-1}$ ). Cette réduction peut s'expliquer par le blocage, par les microcapsules, d'une partie de la porosité du charbon actif. Par contre, la quantité de microcapsules n'a pas d'influence, les isothermes entre les composites à 15 et 30% massique sont sensiblement identiques.

### 2.4.2.1.3 Effet du type de COV

D'après le tableau 2.7, l'acétone et le formiate d'éthyle ont des formes d'isothermes semblables alors que les isothermes du dichlorométhane sont toutes moins favorables. D'un autre côté dans le tableau 2.8, les capacités molaires d'adsorption sont sensiblement identiques pour tous les composés. Cependant, cette conclusion n'est valable que pour les capacités molaires puisque les capacités massiques ou volumiques varient significativement suivant le COV considéré comme le montrent les propriétés regroupées dans le

COV	$\begin{array}{c} \text{Masse molaire} \\ (g.mol^{-1}) \end{array}$	Volume molaire $(cm^3.mol^{-1})$	Surface transversale moléculaire $(nm^2)$
Acétone	58,08	75,5	$0,\!269$
Formiate d'éthyle	$74,\!08$	80,8	$0,\!286$
Dichlorométhane	84,93	64,0	$0,\!245$

tableau 2.9 (Lide (1996)).

TAB. 2.9 – Caractéristiques des 3 COV choisis

Les capacités d'adsorption à l'équilibre massiques, du fait d'une masse molaire plus grande, sont plus élevées pour le dichlorométhane que pour le formiate d'éthyle et que pour l'acétone. Inversement, les capacités d'adsorption volumiques sont plus grandes pour le formiate d'éthyle et l'acétone que pour le dichlorométhane.

### 2.4.2.1.4 Observations pour les mélanges de COV

Le protocole expérimental, présenté dans la section 2.4.1.2, a été utilisé pour la mesure des isothermes d'adsorption de mélanges de COV. Le chromatographe en phase gazeuse a ainsi dû être réglé pour une bonne séparation des pics liés à chacun des composés du mélange.

Les expériences ont été menées aux 4 températures : 20, 40, 60 et 80 ° C. Les systèmes étudiés sont présentés dans le tableau 2.10.

Composés organiques	$\begin{array}{c} { m Charbon} \\ { m actif} \end{array}$
	Pica NC60
Acétone + Dichlorométhane	Pica NC100
	Pica BC120
Formiate d'éthyle $+$	Pica NC100
Dichlorométhane	Pica BC120

TAB. 2.10 – Types de COV et charbon actif choisis pour l'étude des isothermes en mélanges binaires

Un exemple d'isotherme pour le mélange acétone et dichlorométhane adsorbé sur le charbon actif Pica NC60 est présenté en figure 2.19. Les barres d'erreur ne sont pas indiquées afin de ne pas charger excessivement le graphique. Néanmoins, celles-ci sont du même ordre de grandeur que pour les composés purs, soit en moyenne  $\pm 10\%$  (cf. figures 2.15 et 2.16).

Les principales observations faites à partir des isothermes des mélanges de COV sont :



FIG. 2.19 – Exemple d'isotherme : Acétone + Dichlorométhane adsorbé par Pica NC60

- les capacités d'adsorption pour un COV sont significativement réduites par l'introduction d'un autre composé. Cette observation est illustrée par la figure 2.20 qui compare les données d'équilibre du couple dichlorométhane - Pica NC60 avec et sans acétone. Cet effet est vérifié pour tous les couples COV - charbon actif étudiés.
- sur les charbons actifs testés, les capacités d'adsorption molaires sont toujours plus faibles pour le dichlorométhane que pour l'acétone et le formiate d'éthyle. Pour les composés purs, les quantités adsorbées étaient semblables pour tous les composés. Par conséquent, l'adsorption de dichlorométhane est thermodynamiquement moins favorable, et l'acétone ou le formiate d'éthyle sont adsorbés en plus grande quantité.
- les capacités d'adsorption des mélanges sont plus élevées sur les charbons actifs ayant les plus grandes surfaces spécifiques (Pica NC100 et BC120).

### 2.4.2.2 Modélisation des isothermes

Le chapitre précédent liste les modèles les plus utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption : Langmuir, Dubinin-Radushkevich, Freundlich, Langmuir-Freundlich. Dans tous ces modèles, plusieurs paramètres ne peuvent être calculés directement et doivent être ajustés à partir des points expérimentaux.

### 2.4.2.2.1 Méthode itérative d'ajustement : algorithme de Levenberg-Marquardt



FIG. 2.20 – Illustration des diminutions des capacités d'adsorption en présence d'un autre composé

Pour la résolution du système d'équations que représentent les modèles d'isothermes appliqués à chaque point expérimental, un algorithme d'optimisation est nécessaire afin de converger vers une valeur statistiquement correcte de chaque paramètre ajustable. L'algorithme de Levenberg-Marquardt est le plus utilisé pour résoudre ce type de problème (Basu *et al.* (2002), Malek et Farooq (1996)). D'autres méthodes d'optimisation sont aussi possibles : descente du gradient ou méthode de Gauss-Newton mais l'algorithme de Levenberg-Marquardt est le plus robuste. Différentes formes de cet algorithme sont disponibles suivant le logiciel ou les procédures utilisées. Cependant, tous ces outils se basent sur une minimisation des moindres carrés de fonctions nonlinéaires (Levenberg (1944), Marquardt (1963)).

Souvent l'ajustement converge vers une valeur unique de chaque paramètre ajustable du modèle. Toutefois, il faut être vigilant puisque même si le modèle global est significatif, chaque paramètre pris indépendamment peut avoir une influence qui n'est statistiquement pas significative. Dans ce cas de figure, le modèle doit être rejeté ou modifié (Basu *et al.* (2002)).

De plus, de trop nombreux paramètres entraînent un alourdissement de la résolution et, par conséquent, un temps de calcul plus long (Malek et Farooq (1996)). Dans le cadre d'une modélisation plus large, telle que celle d'un filtre industriel, cette caractéristique est très défavorable puisque ce temps de calcul vient s'ajouter au temps de résolution déjà nécessaire à la modélisation des transferts de masse et de chaleur.

### 2.4.2.2.2 Discrimination des modèles d'isothermes

### Cas de COV purs

Parmi les modèles d'isothermes les plus communs (Langmuir, Freundlich, etc..), plusieurs formes ont été testées afin de discriminer la plus précise. Cependant, des problèmes d'ajustement par l'algorithme de Levenberg-Marquardt tels que ceux décrits précédemment ont été observés. Lorsque la probabilité pour que l'influence de l'un des paramètres ajustables ne soit pas significative, était supérieure à 5%, l'équation était écartée même si cette relation était globalement significative (comme le montrent les coefficients de détermination globaux,  $r^2$ ). Les modèles pour lesquels ce problème a été observé sont regroupés dans le tableau 2.11.

Type de modèle	Equation	Paramètre " <i>défaillant</i> "	$r^2$
Langmuir	$\overline{q}_e = \frac{\left(a + \frac{b}{T}\right) k_{l_0} \exp\left(\frac{-\Delta H}{R T}\right) C_e}{1 + k_{l_0} \exp\left(\frac{-\Delta H}{R T}\right) C_e}$	a et $b$	0,941
	$\overline{q}_e = \frac{(a-b\ T)\ k_{l_0} \exp\left(\frac{-\Delta H}{R\ T}\right)C_e}{1+k_{l_0} \exp\left(\frac{-\Delta H}{R\ T}\right)C_e}$	a et $b$	0,941
Freundlich	$\overline{q}_e = k_f T^{\alpha} C_e^{1/n_f}$	$k_{f}$	$0,\!952$
	$\overline{q}_e = \left(a_0 + a_1 T + a_2 T^2\right) C_e^{1/n_f}$	$a_0, a_1$ et $a_2$	$0,\!977$
Langmuir- Freundlich	$\overline{q}_e = \frac{\left(a - b \ T\right) k_{lf_0} \exp\left(\frac{-\Delta H}{R \ T}\right) C_e^{1/n_{lf}}}{1 + k_{lf_0} \exp\left(\frac{-\Delta H}{R \ T}\right) C_e^{1/n_{lf}}}$	a et $b$	0,971

TAB. 2.11 - Modèles dont au moins un paramètre ajustable n'est pas statistiquement significatif

Restent les modèles corrects statistiquement. Ces modèles sont présentés dans le tableau 2.12 avec les figures 2.21, 2.22, 2.23, 2.24, 2.25 et 2.26 qui illustrent les résultats obtenus.

Comme l'indiquent les coefficients de détermination, le modèle le plus performant est une variante du modèle de Freundlich. Ce modèle empirique nécessite l'ajustement de 3 paramètres  $(a_0, a_1 \text{ et } n_f)$  et donne une prédiction raisonnable des données expérimentales avec un coefficient de détermination,  $r^2$ , égal à 0,970. De plus, la figure 2.26 montre que la dispersion des résidus autour de la droite de partition est la plus équilibrée parmi tous les modèles. Le tableau 2.13 rassemble les paramètres de Freundlich ajustés pour toutes

Type de modèle	Equation	$r^2$	Figure associée
	$q_m k_{l_0} \exp\left(\frac{-\Delta H}{R_T}\right) C_e$		
Langmuir	$\overline{q}_e = \frac{\left(\begin{array}{c} R \ I \end{array}\right)}{1 + k_{l_0} \exp\left(\frac{-\Delta H}{R \ T}\right) C_e}$	$0,\!937$	2.21
Freundlich	$\overline{q}_e = k_{f_0} \exp\left(\frac{-\Delta H}{R T}\right) \ C_e^{1/n_f}$	$0,\!946$	2.22
	$\overline{q}_e = \left(a_0 T + a_1 T^2\right) \ C_e^{1/n_f}$	$0,\!970$	2.26
Langmuir- Freundlich	$\overline{q}_e = \frac{q_m k_{lf_0} \exp\left(\frac{-\Delta H}{R T}\right) C_e^{1/n_{lf}}}{1 + k_{lf_0} \exp\left(\frac{-\Delta H}{R T}\right) C_e^{1/n_{lf}}}$	0,946	2.23
Dubinin- Radushkevich	$\overline{q}_e = \frac{W_0}{V_m} \exp\left(-\left(\frac{RT}{\beta E_0} \ln\left(\frac{p_s}{p}\right)\right)^2\right)$	$0,\!948$	2.24
Dubinin- Astakhov	$\overline{q}_e = \frac{W_0}{V_m} \exp\left(-\left(\frac{RT}{\beta E_0} \ln\left(\frac{p_s}{p}\right)\right)^{n_{da}}\right)$	0.952	2.25

Interactions Energétiques & Equilibres d'Adsorption

TAB. 2.12 – Modèles d'isothermes retenus

les isothermes.

Outre une meilleure description des données, ce modèle de Freundlich modifié a l'avantage de ne posséder que 3 paramètres ajustables par rapport au modèle de Langmuir-Freundlich et de ne pas nécessiter de données sur les COV comme les modèles de Dubinin-Radushkevich et Dubinin-Astakhov. Rappelons que ces deux derniers modèles requièrent la variation du volume molaire et de la tension de vapeur en fonction de la température.



FIG. 2.21 – Résultat de la modélisation par l'isotherme de Langmuir



FIG. 2.22 – Résultat de la modélisation par l'isotherme de Freundlich



FIG. 2.23 – Résultat de la modélisation par l'isotherme de Langmuir-Freundlich



FIG. 2.24 – Résultat de la modélisation par l'isotherme de Dubinin-Radushkevich



FIG. 2.25 – Résultat de la modélisation par l'isotherme de Dubinin-Astakhov



FIG. 2.26 – Résultat de la modélisation par l'isotherme de Freundlich

COV	Charbon actif	$a_0 \; ( imes 10^{-2} \; m^{3/n_f}.mol^{1-1/n_f} \; .K^{-1}.kg^{-1})$	$a_1 (\times 10^{-4} m^{3/n_f}.mol^{1-1/n_f} .K^{-2}.kg^{-1})$	$n_f$ (-)	$r^2$
	NC60	$8,12\pm0,27$	$-2,14\pm0,08$	$4,39\pm0,26$	$0,\!958$
	NC100	$14,17\pm0,38$	$-3,87\pm0,12$	$3,10\pm0,14$	$0,\!972$
Acétone	BC120	$13,17\pm0,30$	$-3,53\pm0,09$	$2,95\pm0,09$	$0,\!983$
	BPL	$9,06\pm0,26$	$-2,43\pm0,08$	$3,71\pm0,18$	$0,\!967$
	GF40	$13,66\pm0,34$	$-3,74\pm0,10$	$2,97\pm0,13$	$0,\!977$
	NC60	$8,17\pm0,25$	$-2,16\pm0,07$	$4,77\pm0,28$	$0,\!964$
Formiate	NC100	$11,65\pm0,28$	$-3,13\pm0,08$	$3,43\pm0,15$	$0,\!981$
d'éthyle	BC120	$11,78\pm0,38$	$-3,18\pm0,11$	$3,15\pm0,18$	$0,\!964$
	BPL	$7,91\pm0,29$	$-2,11\pm0,09$	$4,09\pm0,29$	$0,\!948$
	GF40	$12,43\pm0,36$	$-3,39\pm0,11$	$3,16\pm0,17$	$0,\!969$
	NC60	$10,57\pm0,24$	$-2,91\pm0,07$	$3,23\pm0,15$	$0,\!979$
Dichloro-	NC100	$12,79\pm0,36$	$-3,55\pm0,11$	$2,45\pm0,13$	$0,\!970$
méthane	BC120	$12,82\pm0,37$	$-3,58\pm0,11$	$2,22\pm0,12$	$0,\!967$
	BPL	$9,09\pm0,22$	$-2,49\pm0,07$	$3,30\pm0,17$	$0,\!974$
	GF40	$11,98\pm0,28$	$-3,36\pm0,09$	$2,05\pm0,10$	$0,\!978$

TAB. 2.13 – Paramètres ajustés pour le modèle de Freundlich

Les modèles d'isothermes (Langmuir et Langmuir-Freundlich) proposés font intervenir des enthalpies moyennes d'adsorption dans l'expression de la constante cinétique. Ces valeurs ajustées sont alors comparées aux valeurs mesurées expérimentalement par calorimétrie différentielle à balayage.



FIG. 2.27 – Comparaison des énergies d'adsorption ajustées et mesurées

Comme le montre la figure 2.27, les enthalpies d'adsorption ajustées lors de la modélisation des isothermes sont quasiment constantes (autour de 50,2  $kJ.mol^{-1}$ ) et ne suivent pas la tendance obtenues expérimentalement par calorimétrie. Cette comparaison montre les limites de l'utilisation des enthalpies d'adsorption obtenues à partir des données d'équilibre et la nécessité d'avoir des valeurs d'énergie plus pertinentes (comme celles prédites par l'équation 2.17) pour une approche de modélisation globale du procédé d'adsorption.

### Cas de mélanges de COV

Dans cette partie de l'étude, 5 systèmes (COV - Charbon actif) différents ont été étudiés en respectant un protocole et des méthodes expérimentales identiques à ceux utilisés pour les composés purs. Les isothermes d'adsorption de mélanges ont été modélisées par les formules étendues des isothermes présentées précédemment pour les composés purs. Cette extension ajoute de nombreux paramètres qui *déstabilisent* leurs ajustements. Le nombre de paramètres ajustables a ainsi dû être réduit pour assurer une précision correcte du modèle. Par exemple, pour le modèle étendu de Langmuir-Freundlich ou modèle de Sips, le nombre de paramètres ajustables passe de 4 à 7 dans le cas de mélanges binaires ; cependant, le nombre de points expérimentaux reste identique avec 40 valeurs. Un ratio de 7 paramètres à ajuster sur 40 données n'est plus pertinent. Nous avons donc décidé de réduire le nombre de variables en considérant certains paramètres fixés *a priori*. Cette hypothèse revient à considérer que certains paramètres du modèle en mélange sont égaux à ceux du modèle pour les composés purs. Le tableau 2.14 donne tous les modèles d'isothermes utilisés pour les mélanges de COV avec les paramètres ajustables et fixes qui y sont associés.

Type de modèle	Equation	Paramètres ajustables	Paramètres fixés	$r^2$
Langmuir	2.31	$q_{m_1},  k_{l_1},  k_{l_2}$	$\Delta H_1,  \Delta H_2$	0,912
Freundlich	2.32	$a_0,a_1,n_{f_1},n_{f_2}$	-	$0,\!978$
Langmuir- Freundlich	2.33	$q_{m_1},  k_{l_1},  k_{l_2},  n_{lf_1}$	$\Delta H_1, n_{lf_2}, \Delta H_2$	0,928

TAB. 2.14 – Modèles d'isothermes testés pour les mélanges de COV

Le meilleur modèle est l'adaptation du modèle de Freundlich pour les mélanges, extension du modèle déjà retenu pour les composés purs. Les résultats de la modélisation sont présentés sur la figure 2.28.



FIG. 2.28 – Résultat de la modélisation par l'isotherme de Freundlich pour les mélanges de COV

# Conclusion

Le second chapitre du présent document regroupe l'étude des énergies et des équilibres d'adsorption. Dans le but de modéliser les transferts de masse et de chaleur dans un procédé d'adsorption, ces données sont des propriétés essentielles. En effet, l'énergie d'adsorption caractérise le dégagement de chaleur engendré par l'adsorption de COV sur les particules de charbon actif et distingue ainsi les différences de comportement thermiques entre les systèmes COV-Adsorbant. Par l'équation 2.17, l'enthalpie molaire intégrale d'adsorption est prédite à partir des propriétés du COV (polarisabilité, potentiel d'ionisation, enthalpie de vaporisation et tension de surface) et de la taille moyenne des micropores du charbon actif. L'équation 2.17 est directement intégrée à la simulation globale et affranchit ainsi l'utilisateur de la mesure expérimentale de l'énergie d'adsorption.

Les équilibres d'adsorption sont représentatifs du transfert de masse et spécialement des capacités maximales d'adsorption en fonction de la concentration du COV dans la phase gaz entourant le charbon actif. Ces données ont été décrites correctement par différents modèles appliqués à l'adsorption de composés purs mais aussi à l'adsorption de mélanges de COV. Le modèle empirique de Freundlich a été choisi pour modéliser les équilibres d'adsorption.

A partir de ces deux propriétés (enthalpie d'adsorption et capacité d'adsorption à l'équilibre), une simulation globale du procédé d'adsorption est maintenant possible. La prochaine étape de ce travail de recherche a pour but de confronter les résultats de simulations aux données expérimentales obtenues sur une installation à échelle réduite.

# Chapitre 3

# ETUDE EXPÉRIMENTALE ET VALIDATION DU MODÈLE

Les phénomènes physiques qui régissent un procédé d'adsorption de COV en lit fixe de charbon actif ont été décrits dans le premier chapitre. Cette approche théorique a permis d'élaborer un modèle pour simuler le comportement dynamique du système dans différentes conditions opératoires.

L'objectif de ce troisième chapitre est la validation du modèle à partir de la confrontation des résultats de simulation aux données expérimentales obtenues sur une installation à échelle réduite. De nombreux essais ont été menés afin de mettre en évidence l'influence des paramètres opératoires sur l'évolution temporelle du système.

La première partie décrit l'ensemble des matériels et méthodes expérimentales mis en oeuvre pour générer les données utilisées dans la phase de validation du modèle. Les résultats obtenus sont présentés et commentés. Des outils statistiques sont utilisés pour mettre en évidence l'influence des paramètres opératoires.

La troisième partie est consacrée à la validation du modèle pour le procédé d'adsorption de COV sur charbon actif et confronte les données expérimentales aux résultats de simulation. Cette phase de l'étude permet de conclure quant aux limites de validité du modèle proposé. Finalement, la dernière section du chapitre analyse l'effet de chacun des termes du modèle et met en évidence les principaux mécanismes des transferts de matière et de chaleur pris en compte.

## 3.1 Matériels & méthodes

Dans cette première partie, l'ensemble des matériels et méthodes expérimentales utilisés pour la validation du modèle numérique est introduit. La mesure des capacités calorifiques des charbons actifs est tout d'abord présentée, suivie de l'estimation du comportement thermique d'un filtre de charbon actif. Le dernier point concerne la colonne d'adsorption expérimentale mise en place dans le but de valider les résultats de simulation. La conduite opérationnelle des essais est alors détaillée.

### 3.1.1 Montages expérimentaux

### 3.1.1.1 Capacités calorifiques

La capacité thermique du charbon actif est une mesure de l'énergie thermique qu'il faut fournir à l'adsorbant pour en modifier la température. Cette grandeur caractérise l'accumulation de chaleur dans le solide. Expérimentalement, nous avons déterminé cette donnée grâce au calorimètre différentiel à balayage, Setaram DSC-111, déjà utilisé pour la mesure des enthalpies d'adsorption du chapitre précédent (figure 2.4). Deux creusets en parallèle sont soumis aux mêmes conditions opératoires. Dans ce cas précis, un flux d'hélium circule de part et d'autre à un débit de 5  $L.h^{-1}$ . L'un de ces creusets sert de référence et le flux de chaleur enregistré au cours du temps correspond à la différence des chaleurs échangées indépendamment par les 2 creusets.

Le principe de la mesure des capacités calorifiques est schématisé sur la figure 3.1.



FIG. 3.1 – Mesure de la capacité calorifique des charbons actifs (adapté du manuel d'utilisateur Setaram TG-DSC 111)

Une rampe de température (T) entre 32 et  $151^{\circ}$  C est appliquée et la quantité de chaleur échangée (h), qui y est associée, est mesurée. Le premier essai, nommé *blanc*, correspond aux creusets vides. L'échantillon de charbon actif (environ 5 mg) est ensuite placé dans un de ces deux creusets et l'expérience est reconduite dans les mêmes condi-

tions opératoires. Le charbon actif a été préalablement lavé à l'eau distillée et séché à 105 °C pendant 48 heures.

La différence entre les deux signaux est proportionnelle à la chaleur spécifique de l'échantillon. Cette méthode fournit directement la capacité calorifique de l'adsorbant pour chaque température :

$$C_P(T) = \frac{h_{\acute{e}ch.} - h_{blanc}}{m_{CA} \frac{dT}{dt}}$$
(3.1)

avec

$C_P$	:	chaleur spécifique de l'échantillon $(J.g^{-1}.K^{-1})$
$h_{\acute{e}ch.}$	:	chaleur échangée par l'échantillon $(mW)$
$h_{blanc}$	:	chaleur échangée par le témoin $(mW)$
$m_{CA}$	:	masse de charbon actif $(g)$

### 3.1.1.2 Propriétés thermiques de la colonne d'adsorption

Une colonne à échelle réduite a été utilisée pour évaluer le comportement thermique d'un filtre empli de charbon actif. Cette colonne, schématisée sur la figure 3.2, est cylindrique et mesure 4,6 cm de diamètre et la hauteur du garnissage est de 20 cm. La colonne est isolée thermiquement par de la laine de verre d'1 cm d'épaisseur. Un flux d'air sec, dont le débit est contrôlé par un débitmètre massique (Brooks de type 5851E), alimente la colonne à des débits compris entre 20 et 30  $L.min^{-1}$ . Avant d'entrer dans la colonne, le flux d'air sec est chauffé à travers un échangeur de chaleur plongé dans un bain thermostaté à 80 ° C. Cet air chaud (à environ 50 ° C) circule alors dans la colonne à une vitesse superficielle fixée entre 0,2 et 0,3  $m.s^{-1}$ . La réponse thermique est enregistrée par 7 thermocouples disposés tous le 4 cm le long de la colonne. Un schéma de l'installation est présentée sur la figure 3.2.

Pour déterminer le coefficient global de pertes thermiques, les réponses de la colonne d'adsorption à un échelon de température ont été mesurées pour tous les charbons actifs. En effet, les échanges thermiques entre la colonne d'adsorption et l'extérieur sont liés au type de charbon actif. Suivant la forme et la taille des particules, les transferts de chaleur entre l'intérieur de la colonne et les parois vont changer et influencer les pertes thermiques globales. L'air sec est chauffé et entre dans la colonne, qui est initialement à une température,  $T_0$ , inférieure à la température du flux entrant. Les thermocouples mesurent la réponse du système. Un exemple de résultat est présenté sur la figure 3.3 pour le charbon actif Pica NC100.

L'air sec circule dans la colonne et est supposé être adsorbé en quantité négligeable. Par conséquent, le bilan thermique, tel que défini dans notre modèle, devient :

$$-D_H \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + u\rho_g C_{P_g} \frac{\partial T}{\partial z} + \left(\epsilon \rho_g C_{P_g} + \rho_{lit} C_{P_s}\right) \frac{\partial T}{\partial t} + 4 \frac{h_{ex}}{d_{col}} \left(T - T_{ex}\right) = 0$$
(3.2)



FIG. 3.2 – Mesure des pertes thermiques de la colonne d'adsorption



FIG. 3.3 – Réponse de la colonne d'adsorption à un échelon de température (Pica NC100)

Deux paramètres sont ajustés pour décrire au mieux les résultats expérimentaux (minimisation de la somme du carré des écarts entre les valeurs expérimentales et les résultats de simulation) : le coefficient de transfert,  $h_{ex}$ , et le coefficient de dispersion de chaleur,  $D_H$ .

### 3.1.1.3 Installation expérimentale

Des essais d'adsorption ont été menés sur une colonne d'adsorption à échelle réduite (figure 3.4). Cette colonne est la même que celle décrite dans le paragraphe précédent, la hauteur de garnissage est de 20 cm pour un diamètre interne de 4,6 cm. La colonne d'adsorption est isolée thermiquement par de la laine de verre (épaisseur de 1 cm). Le débit d'air sec entrant dans la colonne est séparé en deux voies. Le débit de la première voie est fixée par un débitmètre massique Brooks 5851E et va directement à l' entrée de colonne. Le débit de la seconde voie est contrôlé par un débitmètre massique Brooks 5850S et se charge en COV par barbotage dans une solution de COV liquide. Le barboteur de 500 mL est placé dans un bain-marie dont la température est maintenue à 20 ° C. La concentration du COV est fixée par le ratio des débits d'air sec passant par le barboteur et d'air allant directement à la colonne. Le débit total entrant dans la colonne se situe dans la gamme 13-56  $L.min^{-1}$ , ce qui équivaut à des vitesses superficielles de 0,139 à 0,556  $m.s^{-1}$ . Les expériences sont conduites à vitesse et concentration en COV en entrée de colonne constantes.



FIG. 3.4 – Schéma de l'unité expérimentale d'adsorption

Les températures au coeur du filtre sont mesurées par 7 thermocouples placés le long de la colonne, chacun distant de 4 *cm*. Pour un COV pur, aux mêmes coordonnées, la phase gaz est prélevée par aspiration (dépression de 200 *mbar*) et la concentration en COV mesurée en continu par un analyseur équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (Cosma Graphite 355), préalablement étalonné.

Pour les essais d'adsorption de mélanges de COV, un deuxième barboteur est ajouté en parallèle pour charger l'air sec du COV supplémentaire. Le détecteur utilisé précédemment (Cosma Graphite 355) pour la mesure en continu de la concentration de COV n'a pu être maintenu pour un mélange. En effet, cette mesure est globale et donne la concentration cumulée des deux COV. Un chromatographe phase gaz (Perkin-Elmer Autosystem), utilisant un détecteur à ionisation de flamme, a été utilisé pour mesurer la concentration de chacun des composés du mélange. La séparation des COV par chromatographie permet de dissocier les composés, ce qui n'est pas possible avec le détecteur Cosma Graphite 355. La phase gaz a été prélevée au cours du temps, toutes les minutes, via des fioles de 250 mL dont 100  $\mu$ L étaient injectés dans le chromatographe.

### 3.1.2 Conduite opérationnelle des essais

### 3.1.2.1 Choix des COV et des charbons actifs

Trois composés (acétone, formiate d'éthyle, dichlorométhane) issus de familles chimiques variées (respectivement : cétone, ester, composé halogéné) ont été choisis pour la réalisation des essais. De plus, cinq charbons actifs différents ont été retenus. Le nombre de charbons actifs est supérieur au nombre de COV puisque nous souhaitions définir principalement l'influence du type de charbon actif sur le comportement d'une colonne d'adsorption. La même sélection a été faite dans le chapitre précédent pour l'étude expérimentale des équilibres d'adsorption (paragraphe 2.4.1.1). Les enthalpies d'adsorption (tableau 2.6) montrent que l'acétone et le formiate d'éthyle présentent des énergies d'adsorption supérieures au dichlorométhane quel que soit le charbon actif considéré. Concernant les charbons actifs, trois charbons actifs (Pica NC60, Pica NC100, Chemviron BPL) sont activés physiquement alors que les deux autres (Pica BC120 et Norit GF40) sont issus d'une activation chimique. Leurs textures sont aussi très différentes. Par exemple, leurs surfaces spécifiques varient presque du simple au double, entre 1100 et 2000  $m^2.g^{-1}$ (tableau 2.3).

Certaines propriétés physico-chimiques des COV et des charbons actifs sont rappelées dans les tableaux 3.1 et 3.2. Les caractéristiques des COV sont tirées du recueil de Lide (1996). Pour les charbons actifs, le degré de vide extragranulaire a été déterminée par porosimétrie à mercure (Micromeritics Autopore IV 9500), alors que la masse volumique est simplement calculée en mesurant la masse d'adsorbant introduite dans la colonne d'adsorption, de volume connu. La distribution de taille des particules de charbon actif a été obtenue par granulométrie laser en voie sèche (granulomètre Coulter LS 230).

Etude Expérimentale, Validation du Modèle & Analyse Paramétrique

	Acétone	Formiate d'éthyle	${\rm Dichlorom\acute{e}thane}$
$\begin{array}{c} \text{Masse molaire} \\ (g.mol^{-1}) \end{array}$	$58,\!08$	74,08	84,93
Volume molaire $(cm^3.mol^{-1})$	66,86	72,34	$59,\!46$
Chaleur spécifique à l'état liquide à $25$ ° C $(J.g^{-1}.K^{-1})$	2,18	2,02	1,19

TAB. 3.1 – Propriétés des COV utilisés pour la réalisation des essais d'adsorption

	Pica NC60	Pica NC100	Pica BC120	Chem. BPL	Norit GF40
Degré de vide extragranulaire (-)	0,26	$0,\!27$	0,48	$0,\!27$	0,42
Masse volumique du lit $(kg.m^{-3})$	440	350	230	450	310
Diamètre moyen des particules $(mm)$	$0,\!98$	1,01	$0,\!69$	$1,\!16$	2,24

TAB. 3.2 – Propriétés des charbons actifs utilisés au cours des essais d'adsorption

# 3.1.2.2 Détermination de la vitesse des fronts de concentrations et de température

A partir des courbes de percée mesurées à plusieurs niveaux dans la colonne (à  $z = 4, 6 \ cm, z = 12, 6 \ cm$  et en sortie de colonne), nous avons déterminé la vitesse du front d'adsorption par la relation :

$$v_C = \frac{\Delta z}{t_{p(C/C_0=0,1)}}$$
(3.3)

avec

 $v_C$  : vitesse du front d'adsorption  $(m.s^{-1})$   $\Delta z$  : coordonnée du point de prélèvement (égale à la distance parcourue par le front d'adsorption) (m) $t_p$  : temps de percée (s)

La valeur  $C/C_0 = 10\%$  a été arbitrairement choisie. Pour la détermination du temps de percée, cette valeur est toutefois pertinente puisqu'elle correspond à la phase initiale de la courbe de percée et est assez élevée pour s'affranchir d'éventuelles erreurs expérimentales possibles dans les premiers instants de la mesure.

De la même manière, la vitesse du front de température a été calculée à partir de :

$$v_T = \frac{\Delta z}{t_{(\Delta T/\Delta T_{max}=0,1)}} \tag{3.4}$$

avec

$v_T$	:	vitesse du front de température $(m.s^{-1})$
$\Delta z$	:	$\operatorname{coordonn\acute{e}}(m)$
$\Delta T_{max}$	:	élévation maximale de température $(K)$
t	:	temps pour atteindre 10% de la hausse maximale de température $\left(s\right)$

Dans ce cas de figure, le temps correspond au temps nécessaire pour que l'élévation de température atteigne 10% de l'élévation de température maximale.

### 3.1.2.3 Essais d'adsorption

### 3.1.2.3.1 Choix des variables opératoires

L'influence des conditions opératoires sur l'échauffement thermique d'un filtre de charbon actif a été étudiée au cours de travaux de recherche antérieurs (Delage (2000)). A partir de l'analyse d'un plan d'expériences réalisé avec un charbon actif et un COV, les conclusions suivantes ont été avancées :

- les élévations de température sont influencées par la concentration du COV en entrée de colonne. Plus cette concentration est forte, plus les augmentations de température sont grandes;
- la vitesse superficielle a peu d'effet sur les élévations de température ;
- le diamètre de la colonne d'adsorption n'a pas d'influence sur les augmentations de température;
- le taux d'humidité de l'air entrant dans la colonne a une influence négligeable sur les temps de percée et les élévations de température;
- la teneur en eau initiale du charbon actif (quantité d'eau adsorbée avant la phase de séparation) agit sensiblement et tend à réduire les hausses de température lorsque cette teneur passe de 0 à 10% massique. Au delà de 10%, la teneur en eau du charbon actif n'a plus d'influence.

Pour notre étude, nous nous sommes intéressés à évaluer la généralisation de ces conclusions en évaluant l'effet des conditions opératoires telles que la concentration du ou des COV en entrée de colonne et la vitesse superficielle avec divers COV et charbons actifs. La plage de variation de la vitesse superficielle est comprise entre 0,139 et 0,556  $m.s^{-1}$  et celle de la concentration des COV en entrée de colonne entre 50 et 100  $g.m^{-3}$ .

Notre objectif étant de déterminer les comportements thermiques des adsorbeurs et les hausses maximales de température qui peuvent être engendrées, nous avons utilisé des charbons actifs secs (lavés à l'eau distillée puis séchés dans une étuve à 105 °C pendant un minimum de 48h). D'autre part, en considérant que l'humidité du flux d'air alimentant la colonne a peu d'influence, un flux d'air sec (humidité relative inférieure à 2%) a été utilisé pour tous les essais.

### 3.1.2.3.2 Conduite des essais

En tout, 44 essais ont été réalisés. Les tableaux 3.3 et 3.4 regroupent l'ensemble des conditions opératoires testées.

Les essais d'adsorption ont été conduits pour évaluer l'influence de la concentration du COV en entrée de colonne et l'effet de la vitesse superficielle de la phase gaz pour une gamme variée de COV et de charbon actif. Par exemple, les essais de 1 à 3, de 6 à 8 ou de 18 à 21 ont été réalisés à des vitesses superficielles croissantes pour différents systèmes COV - charbon actif, toutes conditions égales par ailleurs. De même, pour les essais 1-4 ou 36-37-39, l'effet de la concentration du COV en entrée de colonne a été mis en évidence.

Des essais en mélanges ont par ailleurs été réalisés. Deux mélanges de COV ont été considérés : acétone - dichlorométhane et formiate d'éthyle - dichlorométhane. Les expériences ont été menées pour 3 charbons actifs (Pica NC60 et NC100, activés physiquement et Pica BC120, activé chimiquement). Les conditions opératoires ont été fixées à 2 niveaux (tableau 3.5) :

- vitesse superficielle : 0,139 et 0,278  $m.s^{-1}$
- concentration des COV en entrée de colonne : environ 25 et 50  $g.m^{-3}$  (Notations :  $C_{0_1}$  : dichlorométhane ;  $C_{0_2}$  : acétone ou formiate d'éthyle)

COV	Numéro de l'essai	$C_0 \ (g.m^{-3})$	$u \ (m.s^{-1})$	Charbon actif
	1	$47,\!3$	$0,\!139$	
	2	48,5	$0,\!278$	
	3	$46,\!6$	$0,\!556$	Pica NC100
	4	$102,\! 6$	$0,\!139$	
	5	$81,\! 6$	$0,\!278$	
	6	$53,\!1$	$0,\!139$	
	7	47,7	$0,\!278$	
Acétone	8	$47,\!9$	$0,\!556$	Pica BC120
110000110	9	95,7	$0,\!139$	
	10	$^{88,7}$	$0,\!278$	
	11	$51,\! 6$	$0,\!139$	
	12	$51,\!0$	$0,\!278$	Chemviron BPL
	13	44,9	$0,\!556$	
	14	$107,\!4$	$0,\!139$	
	15	$51,\!9$	$0,\!139$	
	16	49,4	$0,\!278$	Norit GF40
	17	$109,\!3$	$0,\!139$	
	18	47,0	$0,\!139$	
	19	$50,\!6$	$0,\!177$	
	20	$50,\!2$	$0,\!278$	Pica NC60
	21	$53,\!0$	$0,\!556$	
	22	94,2	$0,\!139$	
Formisto d'éthyle	23	$46,\!8$	$0,\!139$	Pica NC100
Formate d'étnyle	24	$96,\! 6$	$0,\!278$	1 104 110100
	25	$46,\!3$	$0,\!139$	
	26	$52,\!2$	$0,\!278$	Pica BC120
	27	96,7	$0,\!556$	
	28	50,0	0,177	Chemviron RPI
	29	50,3	$0,\!278$	
	30	48,4	0,139	Norit GF40

TAB. 3.3 – Conditions opératoires des essais menés sur la colonne d'adsorption

COV	Numéro de l'essai	$C_0 \ (g.m^{-3})$	$u~(m.s^{-1})$	Charbon actif
	31	$43,\!8$	$0,\!139$	Pice NC60
	32	50,2	$0,\!278$	1 104 10000
	33	$35,\!9$	$0,\!139$	
	34	$75,\!6$	$0,\!139$	Pica NC100
	35	87,7	$0,\!139$	
	36	$38,\!8$	$0,\!139$	
${\rm Dichlorom}\acute{e}{ m thane}$	37	$69,\!2$	$0,\!139$	Pica BC120
	38	$75,\!9$	$0,\!278$	1100 20120
	39	$112,\!0$	$0,\!139$	
	40	$50,\!9$	$0,\!278$	
	41	$117,\!9$	$0,\!139$	Chemviron BPL
	42	$100,\!9$	$0,\!278$	
	43	45,0	$0,\!278$	Norit CE40
	44	74,8	$0,\!139$	110110 GT 40

TAB. 3.4 – Conditions opératoires des essais menés sur la colonne d'adsorption (suite)

Mélange de COV	$C_{0_1} \ (g.m^{-3})$	$C_{0_2} \ (g.m^{-3})$	$u \; (m.s^{-1})$	Charbon actif
	38,2	44,1	$0,\!139$	Dies NC60
	$48,\! 6$	$42,\!4$	$0,\!278$	r ica in COU
	61,4	49,5	$0,\!139$	
Acétone -	$33,\!5$	$44,\!5$	$0,\!278$	Pica NC100
Dichloromethane	$56,\!9$	$21,\!4$	$0,\!139$	1104 110100
	$51,\!5$	$31,\!2$	$0,\!278$	
	$62,\!9$	$50,\!2$	$0,\!139$	Pica BC120
	$50,\!3$	$39,\!9$	$0,\!278$	1104 DO120
	$50,\!2$	$50,\! 6$	$0,\!139$	
Formiste d'éthyle	$25,\!0$	$46,\! 6$	$0,\!278$	Pica NC100
Dichlorométhane	48,7	$26,\!2$	$0,\!278$	
	55,7	52,9	$0,\!139$	Pica BC120
	$50,\!4$	$50,\! 0$	$0,\!278$	1104 DO120

TAB. 3.5 – Conditions opératoires des essais d'adsorption de mélange de COV

### Reproductibilité des mesures

Plusieurs essais ont été menés indépendamment afin de vérifier la répétabilité des mesures. Les résultats de trois expériences menées sur une colonne garnie de charbon actif Chemviron BPL sur lequel s'adsorbe du dichlorométhane sont reportés dans le tableau 3.6. Les conditions opératoires sont une concentration proche de 50  $g.m^{-3}$  pour le COV en entrée de colonne et une vitesse superficielle de 0,278  $m.s^{-1}$ . Les résultats montrent que, malgré des concentrations en entrée de colonne légèrement différentes (49,7±2,8  $g.m^{-3}$ ), le temps de percée dévie au maximum de 2,3 min autour de la moyenne des résultats et les hausses maximales présentent une erreur inférieure à 1,6 ° C. Ces erreurs, exprimées en pourcentage, sont respectivement de 4,6 et de 5,6%.

		Essai 1	Essai 2	Essai 3
		$(C_0 = 46, 9$ $g.m^{-3})$	$(C_0 = 50, 9$ $g.m^{-3})$	$(C_0 = 51, 2$ $g.m^{-3})$
Temps de	$C/C_0 = 10\%$	40,8	43,3	39,7
percée en sortie de colonne ( <i>min</i> )	$C/C_0 = 50\%$	$44,\!5$	$46,\!3$	$42,\!9$
	$C/C_0 = 90\%$	$49,\!2$	$51,\!6$	$47,\!2$
Elévation de	$z{=}4,6~\mathrm{cm}$	$27,\!6$	-	29,1
température maximale $\begin{pmatrix} \circ & C \end{pmatrix}$	$z{=}8,6~\mathrm{cm}$	$27,\!3$	$27,\!5$	$29,\!4$
	$z{=}12{,}6~\mathrm{cm}$	28,7	$27,\!3$	$^{30,4}$
	$z{=}16{,}6~\mathrm{cm}$	27,7	$27,\!5$	$29,\!4$

TAB. 3.6 – Répétabilité des essais d'adsorption pour le charbon Chemviron BPL adsorbant du dichlorométhane avec une vitesse superficielle de  $0,278 \ m.s^{-1}$ 

# 3.2 Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux obtenus grâce aux installations et aux méthodes expérimentales exposées précédemment sont présentés dans cette nouvelle partie. Les propriétés thermiques (capacités calorifiques et comportement thermique du filtre) sont étudiés en fonction de la nature du charbon actif. Puis, les essais expérimentaux menés sur la colonne d'adsorption à échelle réduite sont analysés pour mettre en avant les principaux paramètres opératoires.

### 3.2.1 Propriétés thermiques des adsorbants

### 3.2.1.1 Capacités calorifiques

Les chaleurs spécifiques des 5 charbons actifs ont été déterminées en fonction de la température, entre 32 et 151 °C. Pour cette mesure, la masse de solide utilisée est faible (environ 5 mg) et ne suffit pas à masquer l'hétérogénéité du matériau. Chaque essai a été répété 2 ou 3 fois et une erreur expérimentale maximale de 100  $J.kg^{-1}.K^{-1}$  autour de la valeur moyenne a été déterminée.

Les variations avec la température des chaleurs spécifiques des charbons actifs sont représentées sur la figure 3.5.



FIG. 3.5 – Chaleurs spécifiques des 5 charbons actifs étudiés

Deux groupes se distinguent nettement. Les charbons activés physiquement (Pica NC60, NC100 et Chemviron BPL) ont des chaleurs spécifiques proches de 1050  $J.kg^{-1}.K^{-1}$ , qui varient peu avec la température. A l'inverse, les charbons activés chimiquement (Pica

BC120 et Norit GF40) ont des capacités calorifiques sensiblement plus élevées, comprises entre 1300 et 1600  $J.kg^{-1}.K^{-1}$ .

Les capacités calorifiques des charbons activés chimiquement varient notablement avec la température, et l'on observe une croissance et une décroissance sur la plage de température testée avec une valeur maximale entre 60 et 80 °C. Ces résultats semblent indiquer une modification de la structure ou de la composition des charbons activés chimiquement lorsque la température augmente. Une hypothèse est émise pour expliquer la différence entre les charbons activés chimiquement et ceux activés physiquement. En effet, les températures d'activation sont beaucoup plus faibles par la voie chimique (environ  $450 \degree$ C) que pour la voie physique (environ  $1100 \degree$ C) (Jones (1998b, 1999a,b,c)). Ainsi la volatilisation n'est pas complète pour les charbons activés chimiquement et continue à se produire lorsque le charbon subit une hausse de température.

### **3.2.1.2** Pertes thermiques

Les pertes thermiques ont été évaluées à partir de la réponse de la colonne d'adsorption à un échelon de température. Cette réponse est modélisée par un simple bilan thermique (équation 3.2) et deux paramètres ( $h_{ex}$  et  $D_H$ ) sont ajustés pour décrire au mieux les données expérimentales, sur la base du plus petit écart-type entre les données expérimentales et les résultats de simulation. Un exemple de modélisation est présenté sur la figure 3.6 pour le charbon actif Pica NC60.



FIG. 3.6 – Modélisation des pertes thermiques : Pica NC60

Les coefficients de pertes thermiques  $(h_{ex})$  calculés pour tous les charbons actifs
sont regroupés dans le tableau 3.7. Là encore, les charbons activés chimiquement (Pica BC120 et Norit GF40) se différencient de ceux activés physiquement (Pica NC60, NC100 et Chemviron BPL) avec des coefficients plus faibles.

Pica NC60	Pica NC100	Pica BC120	Chem. BPL	Norit GF40
$^{2,5}$	2,4	1,6	$^{2,3}$	$1,\!7$

TAB. 3.7 – Coefficients de transfert de chaleur global (en  $W.m^{-2}.K^{-1}$ )

Les mesures faites à différentes vitesses superficielles montrent que le coefficient de transfert de chaleur ne varie pas en fonction de ce paramètre.

En outre, il existe plusieurs relations empiriques, qui permettent de déterminer ce coefficient d'échange de chaleur. Une résistance globale au transfert de chaleur entre l'intérieur et l'extérieur de la colonne d'adsorption est approximée par la somme des résistances en série. En considérant le transfert entre la phase gaz et la paroi interne de la colonne, la conduction dans la paroi et dans l'isolant et la convection naturelle sur la paroi externe de l'isolant, le bilan global donne (Delage (2000)) :

$$\frac{1}{\pi d_{col}h_{ex}} = \frac{1}{\pi d_{col}h_p} + \frac{\ln\left(\frac{d_{col} + 2e_v}{d_{col}}\right)}{2\pi\lambda_v} + \frac{\ln\left(\frac{d_{col} + 2e_v + 2e_i}{d_{col} + e_v}\right)}{2\pi\lambda_i} + \frac{1}{\pi\left(d_{col} + e_i + 2e_v\right)h_e} \tag{3.5}$$

avec

$h_{ex}$	:	coefficient d'échange global $(W.m^{-2}.K^{-1})$
$h_p$	:	coefficient d'échange entre le gaz et la paroi interne de
		la colonne $(W.m^{-2}.K^{-1})$
$h_e$	:	coefficient d'échange entre l'extérieur de l'isolant et l'
		ambiant $(W.m^{-2}.K^{-1})$
$d_{col}$	:	diamètre interne de la colonne $(m)$
$e_v$	:	épaisseur de la paroi en verre $(3.10^{-3} m)$
$e_i$	:	épaisseur de l'isolant $(1.10^{-2} m)$
$\lambda_v$	:	conductivité de la paroi en verre $(1, 2 \ W.m^{-1}.K^{-1})$
$\lambda_i$	:	conductivité de l'isolant $(0,06 \ W.m^{-1}.K^{-1})$

Le coefficient de transfert de chaleur,  $h_p$ , entre le gaz et la paroi interne de l'adsorbeur est déterminé par diverses relations, dont les plus généralement utilisées sont :

- Leva (1949) :

$$Nu = \frac{h_p D}{\lambda_g} = 0,813 \ Re^{0,19} \ exp\left(-\frac{6d_p}{d_{col}}\right)$$
(3.6)

- Calderbank et Pogorski (1957) :

$$Nu = 3,6 \ \left(\frac{Re}{\epsilon}\right)^{0,365} \tag{3.7}$$

- Dixon (1984) :

$$Nu = \left(1 - 1, 5\left(\frac{d_{col}}{d_p}\right)^{-1,75}\right) Pr^{1/3} Re^{0,59}$$
(3.8)

- Peters et al. (1988) :

$$Nu = 1,94 \ Re^{0.5} Pr^{1/3} \tag{3.9}$$

avec

Nu	:	nombre de Nusselt (-)
$d_p$	:	diamètre moyen des particules $(m)$
$d_{col}$	:	diamètre interne de la colonne $(m)$
Re	:	nombre de Reynolds particulaire (-)
$\lambda_g$	:	conductivité du gaz $(W.m^{-1}.K^{-1})$
$\epsilon$	:	degré de vide du lit (-)
$ ho_g$	:	masse volumique du gaz $(kg.m^{-3})$
u	:	viscosité cinématique du gaz $(m^2.s^{-1})$
Pr	:	nombre de Prandtl (-)

Le coefficient de transfert de chaleur externe,  $h_e$ , est calculé, pour les échanges de chaleur par convection naturelle entre l'extérieur d'un cylindre et le milieu environnant, par la relation de Kato *et al.* (1968) :

$$Nu = 0,683 \ Gr^{0,25} \frac{Pr^{0,5}}{(0,861+Pr)^{0,25}} \qquad avec \qquad Gr = \frac{gd_{col}^3 \Delta T}{T\nu^2}$$
(3.10)

avec

Gr : nombre de Grashof (-)  $\Delta T$  : différence de température entre la paroi et le milieu environnant (K)

Le tableau 3.8 montre les résultats donnés par les cinq relations ci-dessus (équations 3.6, 3.7, 3.8, 3.9 et 3.10).

Aucune des relations ne donne des résultats parfaitement en accord avec les valeurs tirées des données expérimentales. La corrélation de Peters *et al.* (1988) donne les meilleures prédictions avec un écart relatif moyen de 17,8%.

Equation	Pica NC60	Pica NC100	Pica BC120	Chem. BPL	Norit GF40
3.6	0,6	0,6	0,6	0,6	0, 6
3.7	$^{3,0}$	$^{3,0}$	$^{2,6}$	$^{3,1}$	$^{3,2}$
3.8	$1,\!6$	$1,\!7$	$^{1,4}$	$1,\!8$	$2,\!2$
3.9	$^{2,1}$	$^{2,1}$	$1,\!9$	$^{2,2}$	$^{2,6}$
Valeurs ajustées	$^{2,5}$	$^{2,4}$	$1,\!6$	$^{2,3}$	$^{1,7}$

Etude Expérimentale, Validation du Modèle & Analyse Paramétrique

TAB. 3.8 – Coefficients de transfert de chaleur avec l'extérieur donnés par les relations empiriques (en  $W.m^{-2}.K^{-1}$ )

#### 3.2.1.3 Dispersion axiale de chaleur

Les résultats expérimentaux, dont un exemple est présenté sur la figure 3.6, montrent que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermique évolue en fonction de la hauteur du lit et varie d'un charbon actif à l'autre. Le tableau 3.9 regroupe tous les coefficients de dispersion axiale de chaleur ajustés. Deux groupes se distinguent : les charbons activés chimiquement (Pica BC120 et Norit GF40) ont un coefficient de dispersion plus fort que ceux activés physiquement (Pica NC60, NC100 et Chemviron BPL). De plus, ces valeurs sont comparées aux valeurs calculées à partir des relations empiriques présentées dans le premier chapitre de ce document. Trois corrélations sont utilisées, correspondant aux équations 1.21,1.25 et 1.28. La dispersion axiale thermique est ensuite calculée à partir de la dispersion de masse par l'équation 1.36.

		Valeurs ajustée	es	
 Pica NC60	Pica NC100	Pica BC120	Chem. BPL	Norit GF40
 7,1	8,7	$27,\!5$	7,7	11,7

	Valeurs calculées à partir des relations empiriques					
	Pica NC60	Pica NC100	Pica BC120	Chem. BPL	Norit GF40	
équation 1.21	0,04	$0,\!05$	0,04	0,06	0,34	
équation 1.25	$0,\!12$	$0,\!12$	$0,\!08$	$0,\!14$	$0,\!27$	
équation 1.28	$0,\!50$	$0,\!50$	$0,\!19$	$0,\!57$	0,71	

TAB. 3.9 – Coefficient de dispersion thermique axiale  $(W.m^{-1}.K^{-1})$  en fonction du type de charbon actif pour une vitesse superficielle de  $0,20 \ m.s^{-1}$ 

Les valeurs calculées sont entre 10 et 100 fois inférieures aux valeurs expérimentales. En effet, les corrélations ne décrivent certainement pas l'influence de la porosité interne du matériau mais rendent compte des turbulences crées par la forme et les dimensions externes des particules. Les données granulométriques montrent que le charbon Pica BC120 est constitué des particules les plus petites. Il en découle une faible dispersion thermique calculée par les corrélations de la littérature. Cependant, comme le montre le tableau 3.9, sa valeur *expérimentale* est la plus forte. Les relations empiriques ne sont donc pas appropriées dans ce cas de figure.

Des essais ont été menés à différentes vitesses superficielles et les coefficients de dispersion ajustés augmentent sensiblement lorsque la vitesse superficielle du gaz augmente (tableau 3.10).

Vitesse superficielle $(m.s^{-1})$	Coefficient de dispersion axiale de chaleur $(W.m^{-1}.K^{-1})$
0,20	$7,\!3$
$0,\!25$	8,7
$0,\!30$	12,7

TAB. 3.10 – Effet de la vitesse superficielle sur le coefficient de dispersion thermique (Pica NC100)

# 3.2.2 Description des fronts de concentration et de température expérimentaux

## 3.2.2.1 Evolution du front de concentration

## 3.2.2.1.1 Pour un composé pur

L'évolution du front de concentration dans la colonne d'adsorption est traditionnellement représentée par une courbe de percée. Une illustration de cette évolution et la courbe de percée correspondante est tracée sur la figure 3.7. Trois zones dans le filtre sont alors distinguées :

- une zone où l'adsorbant est saturé;
- une zone de transfert de masse (adsorbant partiellement saturé);
- une zone où l'adsorbant est à son état initial, la quantité adsorbée y est nulle.

Au cours du temps, la zone de transfert de masse ou front d'adsorption se déplace et la colonne d'adsorption se sature en COV. La concentration en COV en sortie de colonne est nulle jusqu'à ce que le front d'adsorption atteigne la sortie du lit. A partir de cet instant, la concentration  $C_s$  augmente et un temps de percée,  $t_p$ , fixé arbitrairement à 10% de la concentration en entrée de colonne est mesuré. La concentration en sortie croît ensuite jusqu'à atteindre la concentration en entrée de colonne, la colonne est alors entièrement saturée.



FIG. 3.7 – Evolution du front de concentration et de la courbe de percée au cours du temps (d'après Perry et Green (1997))

Expérimentalement, les courbes de percée mesurées suivent l'allure illustrée sur la figure 3.7. Cependant, ces courbes sont plus ou moins étalées suivant les conditions expérimentales, comme le montre la figure 3.8, pour deux charbons actifs différents.

## 3.2.2.1.2 Pour un mélange binaire de COV

Dans le cas d'un mélange binaire de COV, les deux composés vont entrer en compétition pour l'occupation du volume poreux. L'adsorption de l'un des deux composés sera alors thermodynamiquement plus favorable. Usuellement, le composé le plus faiblement adsorbé sera noté composé 1 alors que celui pour lequel l'adsorption est plus favorable sera noté composé 2. Vahdat (1997), Chern et Chien (2003) illustrèrent les courbes de percée généralement obtenues pour un mélange binaire de COV adsorbé par un charbon actif (figure 3.9).

L'analyse de ces courbes dégagent 5 zones :

- zone I : aucun des deux composés n'a percé, les concentrations en sortie sont nulles ;
- zone II: la zone de transfert de masse du composé 1, le moins adsorbable, atteint la sortie de la colonne et sa concentration,  $C_{s_1}$  augmente;
- zone III : la concentration du composé 1 en sortie de colonne se stabilise à un niveau supérieur à sa concentration en entrée. Cet effet provient d'une désorption partielle du composé 1, remplacé par le composé 2, dont l'adsorption est plus favorable;
- zone IV: Le composé 2 perce et cesse donc la désorption du composé 1. Les concentrations des deux composés rejoignent leurs concentrations en entrée de colonne  $(C_{0_1} \text{ et } C_{0_2})$ ;



FIG. 3.8 – Courbes de percée (à z=4,6 cm et 20,0 cm) : comparaison Norit GF40 ( $C_0 = 48,4 \ g.m^{-3}$ ) et Pica NC60 ( $C_0 = 47,0 \ g.m^{-3}$ ) pour l'adsorption de formiate d'éthyle à une vitesse superficielle de 0,139  $m.s^{-1}$ 



FIG. 3.9 – Courbes de percée pour un mélange binaire de COV (d'après Vahdat (1997), Chern et Chien (2003))

- zone V : La colonne d'adsorption est entièrement saturée, les deux composés sont à des concentrations égales à celles en entrée de filtre.

Expérimentalement, les courbes de percée respectent le plus souvent l'allure décrite précédemment comme le montre l'adsorption d'un mélange de formiate d'éthyle et de dichlorométhane par le charbon actif Pica BC120 (figure 3.10, partie gauche). Cependant, la désorption du composé moins adsorbable n'est pas toujours visible comme le montre la partie droite de la figure 3.10 pour le charbon actif BC120 adsorbant un mélange d'acétone et de dichlorométhane.



FIG. 3.10 – Courbes de percée en sortie de colonne pour le mélange formiate d'éthyle dichlorométhane (partie gauche) et pour le mélange acétone - dichlorométhane (partie droite)

Pour tous les cas de figure étudiés, c'est-à-dire pour les charbons Pica NC60, NC100 et BC120, l'adsorption du dichlorométane est toujours moins favorable que celle de l'acétone et du formiate d'éthyle. Cette conclusion concorde avec les observations faites pendant l'étude expérimentale des équilibres d'adsorption : les formes des isothermes de l'acétone et du formiate d'éthyle sont toujours plus favorable que celles du dichlorométhane.

# 3.2.2.2 Evolution du front de température

## 3.2.2.2.1 Pour un composé pur

Dans le premier chapitre, le paragraphe 1.2.1 décrit les profils de température observés dans une colonne d'adsorption. Pour un système réel, le profil ne forme pas un plateau bien défini comme ceux observés pour un système adiabatique. Toutefois, suivant les conditions opératoires, une allure proche doit se dégager. La figure 3.11 montre les profils de température en fonction du temps à deux positions dans la colonne (à 4,6 et 16,6 cm).

Ces profils sont liés à l'évolution du front d'adsorption telle que décrite précédemment (paragraphe 3.2.2.1).



FIG. 3.11 – Effet du type de charbon actif sur les profils de température (à z=4,6 cm et z=16,6 cm) : comparaison Norit GF40 ( $C_0 = 48, 4 \ g.m^{-3}$ ) et Pica NC60 ( $C_0 = 47, 0 \ g.m^{-3}$ ) pour l'adsorption de formiate d'éthyle à une vitesse superficielle de 0,139  $m.s^{-1}$ 

Les profils de température varient de façon importante suivant le charbon actif considéré (figure 3.11). Pour le charbon actif Pica NC60, les profils de température observés présentent tous un plateau correspondant aux températures maximales mesurées, quelle que soit la hauteur dans le lit. Pour un charbon actif tel que le Norit GF40, le plateau de température est observé dans les premiers centimètres après la section d'entrée du lit, mais au fur et à mesure que le front d'adsorption progresse, la longueur du plateau diminue, et l'augmentation de température est plus progressive jusqu'à atteindre un pic. Ce changement de comportement est associé à un étalement de la courbe de percée, comme montré sur la figure 3.8. Cet étalement entraîne une augmentation plus lente de la température et la disparition du plateau généralement observé, qui est alors remplacé par une hausse régulière vers un maximum de température.

# 3.2.2.2.2 Pour un mélange binaire de COV

Comme nous l'avons montré l'adsorption d'un mélange de COV est beaucoup plus complexe du fait de la compétition entre les molécules adsorbées. Compte tenu des observations faites sur le transfert de masse, 3 types de dégagement énergétique sont supposés :

- dégagement de chaleur dû à l'adsorption du composé 1, le moins adsorbable, par le charbon actif;
- dégagement de chaleur dû à l'adsorption du composé 2 par le charbon actif;
- absorption de chaleur due à la désorption du composé 1 remplacé par le composé 2 dont l'adsorption est thermodynamiquement plus favorable.

Expérimentalement, deux types de profils de température ont été observés. L'un correspond aux charbons Pica NC60 et NC100 activés physiquement (figure 3.12, partie gauche); l'autre au charbon Pica BC120 activé chimiquement (figure 3.12, partie droite).



FIG. 3.12 – Profils de température ( $z = 0, 6 \ cm, \ 8, 6 \ cm$  et 16, 6 cm) pour le mélange formiate d'éthyle - dichlorométhane

Le premier cas montre des profils de température dans la colonne dont l'allure est proche de celle observée pour l'adsorption de composés purs, caractérisée par un plateau aux températures les plus élevées. *A contrario*, les différents phénomènes thermiques sont distingués à partir de l'observation des profils de température du charbon Pica BC120. Tout d'abord, l'adsorption du dichlorométhane se produit, et une hausse initiale de température y est associée. Puis, une seconde augmentation de température correspond au dégagement énergétique engendré par l'adsorption du formiate d'éthyle. Les amplitudes de ces deux hausses sont en accord avec les valeurs d'enthalpie d'adsorption, celle du formiate d'éthyle étant plus grande que celle du dichlorométhane. Finalement, la dernière partie du profil de température présente un palier qui correspond à l'adsorption de formiate d'éthyle qui accompagne de la désorption de dichlorométhane. Cet aspect est le plus lent d'où son apparition en fin de saturation. Quand ce dernier phénomène s'achève, la colonne est entièrement saturée et la température décroît jusqu'à atteindre la température du flux entrant.

# 3.2.3 Influence des conditions opératoires

# 3.2.3.1 Effet des conditions opératoires sur les temps de percée

Deux exemples de courbes de percée sont présentés sur la figure 3.13. Le graphique de gauche illustre l'influence de la concentration du COV en entrée de colonne alors que celui de droite montre l'effet de la vitesse superficielle. Dans ces deux cas de figure, l'adsorption de formiate d'éthyle par le charbon actif Pica NC60 est considérée.



FIG. 3.13 – Effet de la concentration en COV en entrée de colonne et de la vitesse superficielle sur les temps de percée

Ces résultats expérimentaux indiquent une nette influence des conditions opératoires (concentration  $C_0$  et vitesse u) sur les temps de percée. Plus la concentration  $C_0$  et la vitesse u sont élevées, plus les temps de percée sont courts. Pour s'en assurer, des tests statistiques de corrélation entre les temps de percée et les conditions opératoires ont été menés. Les valeurs (présentées dans le tableau 3.11) représentent la probabilité de commettre une erreur en rejetant l'hypothèse d'une corrélation nulle entre les variables et la réponse étudiée (temps de percée). Si les valeurs sont supérieures à 5%, cela signifie que la corrélation entre la variable explicative et la réponse n'est pas statistiquement fiable, à un niveau de confiance de 95%. Notons cependant que cette approche ne tient pas compte des interactions entre les variables explicatives. Nous avons ainsi établi les probabilités de non-influence directe des conditions opératoires sur les temps de percée à différentes positions dans la colonne et différents niveaux de percée (10, 50 et 90% de la concentration en entrée de colonne).

Le tableau 3.11 montre que la vitesse superficielle a une influence beaucoup plus marquée que la concentration  $C_0$ .

L'effet de la concentration en COV en entrée de colonne est plus discutable. Bien que

Didde Dyperimentale, vandation du Modele & Analyse i alametriqu	Etude Expé	rimentale,	Validation	du Modèle	& Anal	yse Parame	étrique
---	------------	------------	------------	-----------	--------	------------	---------

Pro	babilités	de non-c	orrélatio	n entre v	variable e	explicativ	e et tem	ps de pe	rcée
$z{=}4.6~\mathrm{cm}$			z=12,6 cm			$z=20,0 { m cm}$			
$C/C_0 =$	= 0,1	$^{0,5}$	$0,\!9$	0,1	$0,\!5$	$0,\!9$	0,1	$^{0,5}$	$0,\!9$
$C_0$	$0,\!015$	$0,\!005$	$0,\!263$	0,004	0,018	$0,\!048$	0,008	$0,\!031$	$0,\!313$
u	0,000	$0,\!000$	0,000	0,002	$0,\!004$	$0,\!016$	0,000	0,000	0,000

TAB. 3.11 – Influence des conditions opératoires sur les temps de percée à différentes positions dans la colonne

l'influence soit prouvée à 10 et 50% de la concentration du COV en entrée de colonne, l'effet n'est plus justifié à la fin de la courbe de percée pour 90% de la concentration en entrée. Cela met en évidence le caractère non-symétrique des courbes de percée qui ont une forme sigmoïdale mais plus étalée pour les dernières étapes de l'adsorption.

#### 3.2.3.2 Effet des conditions opératoires sur les profils de température

Deux exemples distincts illustrent l'influence des conditions opératoires sur les élévations de température (figure 3.14). Le graphique de gauche, adsorption d'acétone sur Chemviron BPL, montre l'effet de la concentration en COV en entrée de colonne. Cet exemple corrobore les conclusions de Delage (2000), qui montra, par une approche de plans d'expérience, que la concentration du COV en entrée de colonne a une influence forte sur les élévations maximales de température dans le filtre. Plus cette concentration est élevée, plus les augmentations de température sont élevées. D'autre part, le graphique de droite montre que la vitesse du gaz a une influence beaucoup plus faible.



FIG. 3.14 – Effet de la concentration en COV en entrée de colonne et de la vitesse superficielle sur les élévations de température (à z = 16.6 cm)

Prol	pabilités de	non-corréla	tion entre	variable exp	licative et $\angle$	$\Delta T_{max}$
z=	0,6 cm	4,6 cm	$8,6~\mathrm{cm}$	$12,\!6~\mathrm{cm}$	$16,6~\mathrm{cm}$	$20,0~\mathrm{cm}$
$C_0$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
u	$0,\!974$	$0,\!263$	$0,\!140$	$0,\!145$	$0,\!154$	$0,\!345$
$C_0 \times u$	0,004	0,021	0,028	0,036	0,029	0,005

La même démarche statistique que pour les temps de percée est appliquée aux élévations maximales de température mesurées tout au long de la colonne d'adsorption expérimentale (tableau 3.12).

TAB. 3.12 – Influence des conditions opératoires sur les hausses maximales de température à différentes positions dans la colonne

Les résultats du tableau 3.12 montrent clairement l'influence prépondérante de la concentration du COV en entrée de colonne alors que la vitesse superficielle n'a aucun effet sur les hausses de température. Cette conclusion est en accord avec les remarques de Yun *et al.* (2000). Selon ces auteurs, plus la quantité adsorbée par les grains de charbon actif est grande, plus la quantité de chaleur dégagée (définie par mole de COV) est importante et donc plus la hausse de température est élevée; ce qui explique l'influence de la concentration en COV en entrée. De plus, Yun *et al.* (2000) établirent une influence nulle de la vitesse superficielle sur les élévations de température dans le lit.

En outre, le produit  $C_0 \times u$ , qui correspond au flux molaire entrant dans la colonne, a une influence sur les élévations de température à un seuil de confiance de 95%. Cette observation corrobore les conclusions tirées de l'influence de  $C_0$ . Plus la quantité adsorbées est grande, plus le dégagement énergétique est important et plus la température atteinte dans le filtre est élevée.

L'effet de la concentration du COV en entrée de colonne fût aussi observée par Delage et al. (2000) qui mirent en avant une relation empirique entre la hausse maximale de température ( $\Delta T_{max}$ ) et le produit de la concentration en entrée de colonne ( $C_0$ ) et l'enthalpie d'intégrale d'adsorption ( $\Delta H_{ads}^{int}$ ). La figure 3.15 montre que cette relation décrit la tendance observée pour les élévations de température mais ne prédit pas les résultats expérimentaux avec une précision satisfaisante.

#### 3.2.3.3 Vitesses des fronts de concentration et de température

Pour l'ensemble de nos essais, les vitesses de déplacement du front d'adsorption (équation 3.3) se répartissent entre  $3, 2 \times 10^{-5} m.s^{-1}$  et  $3, 5 \times 10^{-4} m.s^{-1}$ . Les vitesses du front de température (équation 3.4) sont comprises entre  $1, 6 \times 10^{-4} m.s^{-1}$  et  $7, 0 \times 10^{-3} m.s^{-1}$ ; soit dans un ordre de grandeur 10 fois supérieur à celui des vitesses du front d'adsorption.

Le graphique 3.16 montre la distribution du ratio de la vitesse du front de température par rapport à celle du front d'adsorption. Ce ratio est compris entre 2,9 et 22,7 avec une



FIG. 3.15 – Influence du produit  $C_0 \times -\Delta H_{ads}^{int}$  sur les élévations maximales de température

moyenne égale à 10,7 et un écart-type associé de 4,1.

Au vue des valeurs obtenues pour les vitesses des fronts d'adsorption et de température et de leur rapport, nous pouvons conclure que la vitesse du front de température est toujours très supérieure à celle du front d'adsorption et que des fronts distincts sont toujours obtenus expérimentalement.

A partir d'une analyse statistique semblable à celle présentée dans les paragraphes précédents. Nous avons établi les probabilités de non-influence directe des conditions opératoires sur les vitesses des fronts d'adsorption et de température, ainsi que sur le rapport de ces vitesses (tableau 3.13).

Dans la première partie du tableau 3.13, les coefficients montrent que la vitesse superficielle est corrélée aux vitesses des fronts de concentration et de température à un seuil de confiance de 95%. Plus la vitesse superficielle est forte, plus la vitesse des fronts d'adsorption et de température est élevée. Au contraire, la concentration du COV en entrée de colonne a un effet plus discutable. Cette variable semble avoir un effet sur les vitesses du front d'adsorption, excepté à z=4,6 cm. Par contre, la concentration  $C_0$  n'a aucune influence sur la vitesse du front de température.

La deuxième partie du tableau 3.13 traite de l'influence des conditions opératoires sur le ratio des vitesses des fronts de température et d'adsorption. Il est montré que ce ratio est uniquement influencé par la concentration du COV et non par la vitesse superficielle. Lorsque la concentration du COV en entrée de colonne augmente, le ratio diminue et tend vers 1. Les fronts d'adsorption et de température deviennent donc de



	Probabili	tés de non-co:	rrélation entre	e la variable e	explicative et	la réponse
		$v_C \ (m.s^{-1})$			$v_T \ (m.s^{-1})$	
	(z=4.6  cm)	(z=12,6  cm)	$(z{=}20,0~\mathrm{cm})$	(z=4,6 cm)	$(z{=}12{,}6~\mathrm{cm})$	(z=20,0 cm)
$C_0$	$0,\!322$	$0,\!010$	$0,\!043$	$0,\!332$	0,363	$0,\!374$
u	0,000	$0,\!003$	$0,\!000$	0,000	0,000	0,000
	$rac{v_T}{v_C}(\mathrm{z=4,6~cm})$		$rac{v_T}{v_C}( extrm{z=12,6~cm})$		$rac{v_T}{v_C}(z=z)$	$20,0~{ m cm})$
$C_0$	0,0	003	0,0	01	0,0	)00
u	0,2	276	0,7	775	$0,\!301$	

TAB. 3.13 – Influence directe des conditions opératoires (concentration du COV en entrée de colonne et vitesse superficielle) sur les vitesses des fronts d'adsorption et de température ainsi que sur le rapport de ces 2 vitesses

moins en moins distincts. D'autre part, la vitesse a le même effet sur la progression des fronts de température et d'adsorption, effets qui s'annulent pour le ratio des vitesses. En revanche, la concentration du COV en entrée de colonne a une influence sur le décalage entre les fronts d'adsorption et de température.

Une analyse statistique par Anova (*ANalysis Of VAriance*) a aussi été menée pour mettre en avant l'influence de la nature du COV et du charbon actif. Cependant, aucune influence n'a pu être statistiquement vérifiée. L'interaction entre variables n'a pas été prise en compte du fait de l'asymétrie de la base de données (5 charbons actifs pour seulement 3 COV) qui ne permet pas une analyse statistique globale.

# 3.2.4 Influence de la nature du couple COV - charbon actif

### 3.2.4.1 Effet de la nature du COV

La figure 3.17 montre, sur la partie gauche, les courbes de percée des 3 COV (acétone, formiate d'éthyle et dichlorométhane) adsorbés par le charbon actif Chemviron BPL. Sur la partie droite, l'ensemble des temps de percée en sortie de colonne à 10% de la concentration en entrée ( $C_0$ ) est reporté en fonction du COV. L'exemple particulier montre des courbes de percée aux allures semblables mais des temps de percée beaucoup plus longs pour le dichlorométhane que pour les 2 autres composés, qui ont des courbes de percée presque confondues. Cependant, le deuxième graphique, qui regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur les différents charbons actifs, montre que la dispersion des temps de percée empêche de conclure sur l'effet de la nature du COV. Pour chaque COV pris indépendamment, le temps de percée moyen est noté  $\overline{t_p}$  et l'écarttype associé  $\sigma$ .



FIG. 3.17 – Effet de la nature du COV sur les temps de percée

Concernant les élévations de température, la même approche est appliquée (figure 3.18). Les profils de température montrent des élévations de température plus grandes pour l'acétone que pour le formiate d'éthyle et que pour le dichlorométhane. Au vue des enthalpies d'adsorption, l'enthalpie molaire intégrale d'adsorption du dichlorométhane ( $\Delta H_{ads}^{int} = -46, 3 \ kJ.mol^{-1}$ ), mesurée sur le charbon actif Chemviron BPL, est plus faible en valeur absolue que celle des deux autres composés (acétone :  $\Delta H_{ads}^{int} = -50, 8 \ kJ.mol^{-1}$ ; formiate d'éthyle :  $\Delta H_{ads}^{int} = -52, 4 \ kJ.mol^{-1}$ ). Les résultats expérimentaux sont en accord avec ces valeurs. Par contre, l'acétone, malgré une enthalpie molaire intégrale plus faible que le formiate d'éthyle, montre une élévation de température plus forte. Pour expliquer cette contradiction, nous mettons en avant l'hypothèse qu'une énergie d'adsorption moyenne n'est pas appropriée et que les enthalpies d'adsorption différentielles (en fonction de la quantité adsorbée) seraient plus adéquates pour rendre compte des dégagements énergétiques dus à l'adsorption des COV. Delage (2000) a montré que l'introduction des enthalpies différentielles dans la modélisation du procédé avait significativement augmenté la prédiction des élévations de température.



FIG. 3.18 – Effet de la nature du COV sur les élévations de température

D'autre part, le graphique de droite (figure 3.18) montre que l'ordre acétone > formiate d'éthyle > dichlorométhane, en terme d'élévations de température, se distingue; et ce malgré la dispersion des données.

Une analyse de variance a été réalisée pour déterminer l'influence de la nature du COV sur les temps de percée et les hausses de température mesurés à différents niveaux de la colonne. Ces résultats sont exprimés en probabilité pour que la variable explicative ne soit pas influente. L'ensemble des résultat est présenté dans le tableau 3.14.

Il est statistiquement difficile d'affirmer l'influence de la nature du COV sur les temps

Erado Enperimentale, randation da niodole & rinarjbe i arametriqu	Etude Exp	érimentale,	Validation	du Modèle	& Analy	yse Paramétr	ique
---	-----------	-------------	------------	-----------	---------	--------------	------

Prob	abilités	de non-i	nfluence	de la na	ture du (	COV sur	les temp	ps de per	cée
		z=4,6 cm		z=12,6 cm			Z	=20,0 cr	n
$C/C_0 =$	0, 1	$^{0,5}$	$0,\!9$	0,1	$^{0,5}$	$0,\!9$	0,1	$^{0,5}$	$0,\!9$
	$0,\!015$	0,020	-	0,116	0,109	-	0,009	$0,\!017$	$0,\!042$

Probabilités de non-influence de la nature du COV sur les hausses de température

z=	$0,6~\mathrm{cm}$	$4,6~\mathrm{cm}$	$8,6~\mathrm{cm}$	$12,\!6~\mathrm{cm}$	$16,6~\mathrm{cm}$	$20,0~\mathrm{cm}$	
	$0,\!205$	$0,\!009$	$0,\!057$	0,012	$0,\!019$	$0,\!023$	

TAB. 3.14 – Influence de la nature du COV sur les temps de percée et les hausses de température à différents niveaux dans la colonne

de percée de façon définitive. Toutefois, la majorité des coefficients sont inférieurs à 5%, une influence est donc suspectée.

Concernant les élévations de température, une influence du type du COV est statistiquement prouvée excepté pour la section d'entrée du filtre.

## 3.2.4.2 Effet du type de charbon actif

Pendant l'étude des courbes de percée et des profils de température, l'influence du type de charbon actif a déjà été mis en avant (figures 3.8 et 3.11). Pour tous les essais réalisés, nous avons observé que pour les charbons Pica BC120 et Norit GF40 (activés chimiquement), les zones de transfert de masse étaient beaucoup plus étendues que pour les autres charbons actifs (Pica NC60, NC100 et Chemviron BPL) activés physiquement. Il en résulte des courbes de percée beaucoup plus étalées. De même, concernant les profils de température, pour les charbons activés physiquement, les températures s'élèvent et atteignent un maximum pour former un *plateau* caractéristique de conditions quasi-adiabatiques. Au contraire, la dispersion de la zone de transfert de masse pour les charbons activés chimiquement entraîne une augmentation plus lente de la température et le maximum est atteint pendant un temps limité. La forme globale se différencie donc par un pic plutôt qu'un plateau.

L'analyse de variance (Anova) a de nouveau été appliquée à l'influence du type d'adsorbant sur les temps de percée et les hausses de température (tableau 3.15).

L'influence sur les temps de percée n'est toujours pas validée statistiquement mais il semble pourtant qu'à un niveau de confiance de 10%, l'effet du type d'adsorbant ne soit pas nul. A l'opposé, le type de charbon actif n'a aucun effet direct sur les élévations maximales de température. L'effet du type de charbon actif est moindre que celui de la nature du COV (probabilités de non-influence plus élevées). Cette observation concorde avec l'analyse des enthalpies d'adsorption et le modèle établi dans le second chapitre. En effet, nous avons montré que le COV avait plus d'influence sur les enthalpies d'adsorption

Etude .	Expérimental	e, Validation	du Modèle	& Anal	yse Paramétric	que
---------	--------------	---------------	-----------	--------	----------------	-----

Proba	bilités	de non-in	fluence d	lu type d	e charbo	on actif s	ur les ter	mps de p	ercée
		z=4,6 cm	1	z=12,6 cm			Z	z=20,0 cr	n
$C/C_0 =$	0, 1	$^{0,5}$	$0,\!9$	0,1	$0,\!5$	$0,\!9$	0,1	$^{0,5}$	$0,\!9$
	0,066	$0,\!231$	$0,\!031$	0,060	$0,\!003$	$0,\!390$	0,098	$0,\!066$	$0,\!149$

Probabilités de non-influence du type de charbon actif sur les hausses de température

z =	$0,6~\mathrm{cm}$	4,6 cm	8,6 cm	12,6  cm	$16,6~\mathrm{cm}$	20,0 cm
	$0,\!236$	0,893	0,826	0,879	$0,\!857$	0,872

TAB. 3.15 – Influence de la nature du charbon actif sur les temps de percée et les hausses de température à différents niveaux dans la colonne

que le charbon actif ; 4 propriétés physico-chimiques du COV sont présentes dans l'équation 2.17 alors que seul le diamètre moyen des micropores intervient pour les adsorbants. De plus, les diamètres moyens microporeux sont assez proches, compris entre 0,93 et 1,15  $\mu m$ , soit une plage de variation relative de 21%. Cela peut expliquer la faible influence du type de charbon actif sur les élévations de température, son effet étant faible sur les enthalpies d'adsorption.

# 3.2.5 Cas des mélanges

Deux types de mélange ont été considérés : acétone / dichlorométhane et formiate d'éthyle / dichlorométhane. Un exemple des résultats obtenus pour chacun de ces mélanges a été présenté sur la figures 3.10. Quelques soient les conditions opératoires, le dichlorométhane est le premier composé à percer. Nous en avons déduit que l'adsorption de ce COV est moins favorable que celle de l'acétone et du formiate d'éthyle. En outre, nous avons déjà remarqué qu'une partie du dichlorométhane adsorbé était le plus souvent désorbé et remplacé par l'autre composé, phénomène visible sur les courbes de percée et sur certains profils de température.

## 3.2.5.1 Courbes de percée

Les analyses statistiques ont été menées sur l'ensemble des résultats expérimentaux. Nous avons procédé à un test pour juger de la corrélation entre les temps de percée, d'une part, et les hausses de température, d'autre part, avec la concentration du COV et la vitesse de la phase gaz; et une analyse de variance entre ces réponses et le type de COV et de charbon actif.

Concernant les temps de percée, le seul facteur influent à un niveau de confiance de 95% est la vitesse superficielle de la phase gaz. Ce paramètre avait déjà été discriminé pour l'adsorption de COV purs. C'est donc en toute logique que nous le retrouvons pour l'adsorption de mélanges binaires de COV.

Nous pouvons noter que la nature des COV dans le mélange, ainsi que celle de l'adsorbant n'ont pas d'influence statistiquement prouvée.

#### 3.2.5.2 Profils de température

Concernant les profils de température, l'analyse statistique donne les résultats présentés dans le tableau 3.16.

Probabilités de	non-corréla	tion entre v	variable expl	licative et $\Delta$	$\Delta T_{max}$
z=	$4,6~\mathrm{cm}$	$8,6~\mathrm{cm}$	$12,\!6~\mathrm{cm}$	$16,6~\mathrm{cm}$	$20,0~\mathrm{cm}$
$C_{0_2}$ (Acétone ou Formiate d'éthyle)	0,006	0,004	0,007	$0,\!003$	0,009
$C_{0_1}$ (Dichlorométhane)	$0,\!132$	0,283	0,190	$0,\!192$	$0,\!504$
u	$0,\!023$	0,035	$0,\!033$	$0,\!070$	$0,\!146$
COV	0,221	$0,\!211$	0,183	$0,\!252$	$0,\!147$
Charbon actif	$0,\!108$	$0,\!060$	$0,\!060$	0,70	$0,\!025$

TAB. 3.16 – Influence des paramètres opératoires sur les hausses maximales de température à différentes positions dans la colonne

Les tests statistiques montrent que le paramètre le plus influent est la concentration en composé le plus adsorbable. Cette concentration est donc la condition opératoire de choix pour contrôler l'élévation de température au coeur de la colonne. Par contre, la concentration en composé le moins adsorbable (dichlorométhane) n'influence pas la hausse maximale de température.

L'acétone et le formiate d'éthyle ont des enthalpies d'adsorption proches, ce qui explique que la nature des COV en mélange ne soit pas discriminée. Si les composés avaient eu des énergies d'adsorption très différentes, il est fort probable que la nature des COV ait influencé les hausses maximales de température, d'autant plus que la hausse de température est liée au COV le plus adsorbable.

Pour conclure, il semble que la vitesse superficielle et le type de charbon actif aient aussi un effet (à un seuil de confiance de 90%).

#### 3.2.6 Comparaisons de l'adsorption de composés purs et en mélange

Les résultats expérimentaux obtenus pour les mélanges ont été comparés aux essais menés pour les COV purs. Pour comparer, nous avons sélectionné des essais réalisés dans des conditions proches. En effet, la concentration des COV en entrée de colonne varie d'un essai à l'autre et ne peut être fixée dans la pratique à une valeur pré-définie. La comparaison des temps de percée pour les différents COV est donc exprimée en fonction du ratio des concentrations du COV en entrée de filtre. Le rapport des temps de percée (à 10% de la concentration en entrée) entre composés purs et en mélange est présenté sur la figure 3.19.



FIG. 3.19 – Rapport des temps de percée des composés purs et en mélange en fonction du rapport des concentrations du COV en entrée de colonne

Les temps de percée du dichlorométhane sont fortement affectés par la présence d'un autre composé et sont divisés entre 1,5 et 3,5 fois. Par contre, les temps de percée de l'acétone et du formiate d'éthyle sont faiblement influencés par la présence du dichlorométhane. Ceci est en désaccord avec les capacités d'adsorption à l'équilibre qui étaient sensiblement réduites pour les mélanges.

Le même type de graphique est tracé pour les élévations maximales de température (figure 3.20). Pour cette variable, les résultats sont plus cohérents puisque les élévations de température sont toujours plus fortes pour les mélanges que pour les composés seuls. En effet, les dégagement énergétiques liés à l'adsorption des deux composés s'additionnent.

Lorsque le ratio des concentrations en entrée de colonne est proche de 1, l'élévation maximale de température pour un composé pur est compris entre 0,5 et 0,7 fois celle de ce COV en mélange. Les risques d'inflammation du lit de charbon actif sont donc beaucoup plus élevés dans le cas de l'adsorption d'un mélange de COV. Par exemple, pour le mélange acétone - dichlorométhane adsorbé par le charbon Pica BC120, la température atteint 90 °C pendant l'essai. Dans les mêmes conditions opératoires, la température n'atteint que 47 °C pour le dichlorométhane pur et 78 °C pour l'acétone pur.



FIG. 3.20 – Rapport des élévations maximales de température des composés purs et en mélange en fonction du rapport des concentrations du COV en entrée de colonne

## 3.2.7 Récapitulatif des résultats

L'ensemble des observations faites dans ce chapitre sur l'influence des différents paramètres est rassemblé dans le tableau 3.17.

Le tableau récapitulatif montre que les 4 paramètres opératoires considérés ont une influence sur l'évolution temporelle des courbes de percée et/ou des profils de température expérimentaux. L'enjeu pour le modèle que nous avons établi dans le premier chapitre de ce document est de prédire correctement ces influences. La confrontation des données expérimentales aux résultats de simulation fait l'objet de la partie suivante, l'objectif étant de déterminer la capacité de prédiction du modèle.

	$C_0$	u	COV	Charbon actif
Vitesse du front d'adsorption	(-)	*		
Vitesse du front de température		*		
Ratio de ces 2 vitesses	*			
Temps de percée	*	*	(-)	(-)
$\Delta T_{max}$	*		*	
Forme des courbes de percée et des profils de température				(-)
temps de percée des COV en mélange		*		
$\Delta T_{max}$ des COV en mélange	*	(-)		*
Forme des courbes de percée et des profils de température des COV en mélange				(-)

TAB. 3.17 – Récapitulatif des principales variables influentes ; celles justifiées statistiquement à un seuil de confiance de 95% sont indiquées par \*, celles supposées sans appui statistique par (-)

# 3.3 Limites et validation du modèle

# 3.3.1 Adsorption de COV purs

#### 3.3.1.1 Choix de l'isotherme

Les premiers essais de modélisation ont montré que la résolution du système d'équations différentielles partielles n'était possible que pour certaines formes d'isothermes. En effet, au cours des calculs, dans les premiers instants du cycle, la concentration de la phase gaz peut devenir négative, du fait d'une adsorption plus forte que la quantité de matière réellement disponible dans la phase gaz. Ces déviations se stabilisent après quelques itérations pour donner ensuite des valeurs pertinentes. Toutefois pour certaines formes d'isothermes, lorsque la concentration est négative, la quantité adsorbée tend très rapidement vers  $-\infty$ . Si tel est le cas, le système va diverger et ne donner aucun résultat.

Par conséquent, toutes les formes d'isothermes que nous avions retenues dans le chapitre précédent ont été testées. Parmi les isothermes de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, seule l'isotherme de Langmuir est capable d'assurer la convergence de la résolution globale du système d'équations. En effet,

$$\lim_{C \to -\infty} \frac{q_m k_l C_e}{1 + k_l C_e} = q_m \tag{3.11}$$

Bien que le modèle de Langmuir ne soit pas le meilleur pour décrire les données expérimentales, ce modèle a l'avantage d'être établi à partir d'hypothèses basées sur un mécanisme d'adsorption explicite et de présenter un coefficient de détermination moyen sur toutes les données d'équilibre de 93,7%, ce qui justifie son utilisation.

#### 3.3.1.2 Ajustement de paramètres

Dans le modèle, tel que défini dans le premier chapitre, le principal paramètre ajustable est le coefficient de transfert de masse par adsorption,  $k_g$ . Dans le cas du charbon actif Pica NC60, Delage (2000) a montré que ce paramètre pouvait s'exprimer sous la forme :

$$k_g = \gamma \, exp\left(\frac{0, 45\Delta H_{ads}^{int}}{RT}\right) \tag{3.12}$$

Cette équation est établie pour un transfert intraparticulaire par diffusion de surface. Le paramètre  $\gamma$  est ajusté pour décrire au mieux les données expérimentales. En outre, les coefficients de dispersion thermique calculés à partir des relations empiriques ont d'ores et déjà montré qu'ils n'étaient pas appropriés. En décrivant la réponse d'un filtre à un échelon de température, nous avons obtenu des coefficients de dispersion de chaleur beaucoup plus élevés que ceux donnés par les relations empiriques. Afin de confirmer ou d'infirmer cette tendance, les coefficients de dispersion sont considérés en tant que paramètres ajustables.

La démarche d'ajustement se base sur le meilleur coefficient de détermination, dont l'expression est rappelée ci-dessous :

$$r^{2} = \frac{\sum_{j=1}^{n} (\widehat{y}_{j} - \overline{y})^{2}}{\sum_{j=1}^{n} (y_{j} - \overline{y})^{2}}$$
(3.13)

avec

$r^2$	:	coefficient de détermination
n	:	taille de l'échantillon
$\widehat{y}_j$	:	variable expliquée prédite
$\overline{y}$	:	moyenne des $y_j$
$y_j$	:	j-ème variable expliquée observée, $j \in [1,n]$

Le coefficient de transfert,  $k_g$  et le coefficient de dispersion de masse,  $D_L$ , ont été ajustés par rapport au coefficient de détermination des courbes de percée  $(r_C^2)$ . L'ajustement du coefficient de dispersion axiale de chaleur,  $D_H$ , a été établi par rapport au coefficient de détermination des profils de température  $(r_T^2)$ .

# 3.3.1.3 Comparaison de la simulation et des données expérimentales

#### 3.3.1.3.1 Approche générale de la simulation

Le tableau 3.18 regroupe l'ensemble des résultats de simulation. Les 3 paramètres ajustés  $(k_g, D_L \text{ et } D_H)$  sont donnés ainsi que les coefficients de détermination pour les courbes de percée  $(r_C^2)$  et les profils de température  $(r_T^2)$ . Ces coefficients sont moyennés sur l'ensemble des mesures réalisées pour plusieurs sections de la colonne d'adsorption.

La description des courbes de percée est toujours meilleure que celle des profils de température. En terme de description des données, les coefficients  $r_C^2$  vont de 70 à plus de 99% alors que  $r_T^2$  est compris entre 56 et 72%. De plus, dans la majorité des cas, les coefficients de détermination des courbes de percée sont supérieurs à 90%.

Les coefficients de transfert  $k_g$  varient sensiblement en fonction des coefficients de dispersion. Lorsque l'un des coefficients de dispersion ( $D_L$  et/ou  $D_H$ ) est non-nul,  $k_g$ augmente significativement. Il est donc difficile de comparer directement les coefficients de transfert d'un essai à l'autre. Excepté pour l'adsorption de dichlorométhane, les résultats de simulation sont souvent meilleurs en présence d'un coefficient de dispersion de matière et/ou de chaleur. De plus, il a déjà été conclu que l'introduction d'un coefficient de dispersion rend le calcul plus rapide et plus précis (sans oscillation).

Des diagrammes de parité sont présentés sur les figures 3.21 et 3.22, respectivement,

	$\begin{array}{ll} \text{Charbon} & C_{0} \\ \text{actif} & C_{0} \end{array}$	$(g.m^{-3})$	$\binom{u}{(m.s^{-1})}$	$\begin{array}{c} D_{H} \\ (W.m^{-1}.K^{-1}) \end{array}$	$\frac{D_L}{(m^2.s^{-1})}$	$\gamma (s^{-1})$	$r_{C}^{2}$ (%)	$r_T^2$ (%)
Pica NC100 4	T	17,3	0,139	0,54	0	69, 69	95,8	70,3
Pica BC120	ш.)	53,2	0,139	0	0	75,0	72,5	67,8
Chem. BPL	-	51,6	0,139	0	$1,\!3\!\times\!10^{-3}$	312,0	91, 9	67,0
Norit GF40		51,9	0,139	$3,7{\times}10^{-2}$	0	59,5	94,4	70,2
Pica NC60	7	17,0	0,139	0,17	$1,9{ imes}10^{-6}$	99, 9	99,1	68, 6
Pica NC60		50,6	0,177	1,0	$1,9{ imes}10^{-3}$	574, 5	98, 3	71,0
Pica NC60	L.)	50,2	0,278	0	$6,8{ imes}10^{-4}$	430	98, 4	64,2
Pica NC60	0.	94,2	0,139	0	$4 \times 10^{-6}$	151	93,2	75,5
Pica NC100	1.	16,8	0,139	0,28	$2,\!1\!\times\!10^{-3}$	1125	95,1	65,4
Pica BC120	7	46,3	0,139	0	0	74,4	77,1	65, 3
Chem. BPL		50,0	0,177	0,86	0	804,3	94,9	63, 5
Chem. BPL		50,3	0,278	1,1	0	448,0	98, 8	60,8
Norit GF40		48,4	0,139	0	0	38,7	90,2	67,1
Pica NC60	Ţ	3,8	0,139	$9,1\!\times\!10^{-2}$	0	195,0	81,6	61,2
Pica NC100	6.5	35,9	0,139	0	0	36,8	97, 4	56,6
Chem. BPL		47,1	0,278	0	0	78,3	97,2	61, 4
Norit GF40		45,0	0,278	0	0	32,4	98, 3	56,9

Etude Expérimentale, Validation du Modèle & Analyse Paramétrique

TAB. 3.18 – Résultats de simulation

pour les temps de percée et les élévations maximales de température. Les données regroupent les temps de percée et les élévations maximales de température prédits et mesurés à plusieurs étages dans la colonne (pour les temps de percée : z=4,6; 12,6 et 20,0 cm; pour les profils de température : z=4,6; 8,6; 12,6; 16,6 et 20,0 cm).



FIG. 3.21 – Courbe de parité - prédiction des temps de percée

Ces diagrammes confirment les observations précédentes, à savoir une meilleure prédiction des temps de percée par rapport aux élévations de température. Généralement, les températures maximales prédites sont inférieures à celles mesurées. Un seul cas de figure se distingue nettement. Ce sont les 5 points relatifs à l'adsorption d'acétone sur le charbon actif Chemviron BPL avec des élévations de température calculées de l'ordre de 65 ° C. Cette déviation est engendrée par l'ajustement du coefficient de dispersion axiale de masse. En effet, pour ce cas particulier, un coefficient  $D_L$  élevé  $(1, 3 \times 10^{-3} m^2.s^{-1})$ est calculé pour décrire au mieux les courbes de percée. Ce coefficient a une répercussion sur les profils de température et provoque un pic de température au cours des premiers instants du cycle d'adsorption. Les élévations maximales de température sont alors légèrement faussées par rapport aux valeurs calculées durant la fin du cycle d'adsorption. Ce phénomène est illustré sur un autre exemple (pour lequel l'amplitude du pic initial de température est atténuée par un fort coefficient de dispersion axiale de chaleur) sur la figure 3.24 pour l'adsorption de formiate d'éthyle par le charbon Pica NC100. Dans ce cas,  $D_L = 2, 1 \times 10^{-3} m^2.s^{-1}$ .



FIG. 3.22 – Courbe de parité - prédiction des élévations maximales de température

## 3.3.1.3.2 Effet de la nature du charbon actif

Les essais d'adsorption du formiate d'éthyle sur les 5 charbons actifs ont été modélisés. Les résultats sont présentés sur les figures 3.23, 3.24, 3.25, 3.26 et 3.27 pour les charbons actifs Pica NC60, NC100, BC120, Chemviron BPL et Norit GF40, respectivement.

La courbe de percée du charbon actif Pica BC120 est ajusté pour atteindre un coefficient de détermination moyen de 77,1% alors que tous les autres charbons actifs ont des coefficients de détermination moyen supérieur à 90%, jusqu'à 99,1% pour le Pica NC60.

Concernant les profils de température, la description est moins bonne et les coefficients de détermination sont compris entre 63 et 69% sur l'ensemble des 5 charbons actifs. Les allures de profils de température ne sont généralement pas bien décrits par la simulation. En effet, un palier est généralement observé après une hausse initiale de température. Cet effet n'est pas représenté par le modèle et induit une baisse significative des coefficients de détermination. Le tableau 3.19 rapporte la température de ce palier est fonction du type de charbon actif.

	Pica NC60	Pica NC100	Pica BC120	Chem. BPL	Norit GF40
Température du palier	entre 35 et $40$ ° C	entre 35 et $45~^\circ\mathrm{C}$	$\begin{array}{c} \text{entre 50 et} \\ 70 \ ^{\circ}\text{C} \end{array}$	entre 35 et $45$ ° C	aucun palier

TAB. 3.19 – Température du palier généralement observé lors de la montée en température



FIG. 3.23 – Courbes de percée et profils de température pour l'adsorption de formiate d'éthyle par Pica NC60



FIG. 3.24 – Courbes de percée et profils de température pour l'adsorption de formiate d'éthyle par Pica NC100



FIG. 3.25 – Courbes de percée et profils de température pour l'adsorption de formiate d'éthyle par Pica BC120



FIG. 3.26 – Courbes de percée et profils de température pour l'adsorption de formiate d'éthyle par Chemviron BPL



FIG. 3.27 – Courbes de percée et profils de température pour l'adsorption de formiate d'éthyle par Norit GF40

L'ensemble des résultats montrent que les courbes de percée sont les mieux décrites dans le cas des charbons actifs Pica NC60 et Chemviron BPL. Pour les autres adsorbants, la prédiction est moins bonne et n'est pas toujours fidèle à l'allure des courbes de percée expérimentales. Les caractéristiques physiques de ces charbons actifs (tableau 2.3) montrent que les charbons Pica NC60 et Chemviron BPL sont ceux ayant les porosités les moins développées. En terme de surface spécifique, ces 2 charbons ont des surfaces comprises entre 1100 et 1200  $m^2.g^{-1}$  alors que celles des 3 autres charbons (Pica NC100, BC120 et Norit GF40) sont plus grandes, entre 1700 et 2000  $m^2.g^{-1}$ .

A partir de cette observation, nous avons émis l'hypothèse que l'expression du coefficient de transfert par adsorption (basée sur la diffusion de surface) était certainement appropriée aux charbons les moins poreux mais qu'une meilleure expression pouvait être trouvée pour les autres charbons. Le coefficient de transfert a été modifié pour prendre en compte une diffusion poreuse du type Knudsen :

$$k_g = \gamma \left(\frac{T}{M_W}\right)^{0.5} \tag{3.14}$$

Les résultats obtenus grâce à cette nouvelle relation sont comparés à ceux obtenus précédemment (figure 3.28 et tableau 3.20).

L'expression du coefficient  $k_g$  basée sur la diffusion poreuse de Knudsen n'améliore pas vraiment la modélisation et surtout ne permet pas de décrire l'allure des courbes de percée de façon plus significative.



FIG. 3.28 – Comparaison des résultats de simulation obtenus suivant que le mécanisme limitant considéré est la diffusion de surface ou la diffusion de Knudsen

		Diffusion	de surface	Diffusion of	le Knudsen
COV	Charbon actif	$r_C^2$ (%)	$r_T^2$ (%)	$r_{C}^{2}$ (%)	$r_T^2$ (%)
Acétone	Pica BC120	72,5	67,8	$65,\!8$	68,0
Acétone	Norit GF40	$94,\!4$	$70,\!2$	$95,\! 6$	70,8
Dichloro- méthane	Norit GF40	$_{98,3}$	$56,\!9$	98,4	$57,\! 6$

TAB. 3.20 – Comparaisons des performances du modèle décrivant le transfert de matière par la diffusion de surface et par la diffusion de Knudsen

## 3.3.1.3.3 Effet de la nature du COV

L'influence de la nature du COV est présentée pour l'adsorption des 3 COV (acétone, formiate d'éthyle et dichlorométhane) sur le charbon actif Pica NC100 à  $0,139 \ m.s^{-1}$ . Dans le paragraphe précédent, la figure 3.24 montrait l'adsorption de formiate d'éthyle. Les figures 3.29 et 3.30 rapportent l'adsorption d'acétone et de dichlorométhane pour des conditions opératoires semblables.



FIG. 3.29 – Courbes de percée et profils de température pour l'adsorption d'acétone par Pica NC100

Le dichlorométhane présente des temps de percée beaucoup plus longs que les 2 autres composés. Le modèle permet de reproduire correctement les différences observées sur les temps de percée et l'allure des profils de température mesurés même si des écarts subsistent.

#### 3.3.1.3.4 Effet de la vitesse superficielle

Un exemple de simulation d'adsorption de formiate d'éthyle par le charbon Chemviron BPL est présenté sur la figure 3.31 pour 2 vitesses superficielles, 0,177 et 0,278  $m.s^{-1}$ .

Les courbes de percée sont bien décrites pour les deux vitesses considérées. Les coefficients de détermination pour ces 2 courbes sont de 97,5 et 99,1% (respectivement, pour 0,177 et 0,278  $m.s^{-1}$ ). De même, les profils de température sont correctement simulés même si les élévations maximales de température prédites sont légèrement inférieures à celle mesurées, et que le palier de température observé pendant la montée initial en température n'est pas pris en compte.



FIG. 3.30 – Courbes de percée et profils de température pour l'adsorption de dichlorométhane par Pica $\rm NC100$ 



FIG. 3.31 – Effet de la vitesse superficielle sur les courbes de percée et les profils de température, adsorption de formiate d'éthyle par Chemviron BPL

## 3.3.1.3.5 Effet de la concentration en COV en entrée de colonne

L'influence de la concentration en entrée de colonne,  $C_0$ , est illustrée par la figure 3.32 et l'adsorption de formiate d'éthyle sur le charbon Pica NC60 à 47,0 et 94,2  $g.m^{-3}$  de COV en entrée de colonne.



FIG. 3.32 – Effet de la concentration du COV en entrée de colonne sur les courbes de percée et les profils de température, adsorption de formiate d'éthyle par Pica NC60

La simulation des courbes de percée est modifiée par l'augmentation de la concentration du COV en entrée de colonne. Pour la concentration la plus élevée, le modèle calcule une percée trop rapide. Par contre, la modélisation est bonne pour la phase finale de la courbe de percée (à partir de  $C/C_0 = 0, 4$ ). De même, la montée en température modélisée pour  $C_0 = 94, 2 \ g.m^{-3}$  est trop rapide par rapport aux données expérimentales. Bien que les élévations de température calculées soit plus élevées quand la concentration augmente, les températures expérimentales sont supérieures.

#### 3.3.1.4 Validité et limites du modèle

Même si l'allure des courbes de percée obtenues par modélisation s'écartent dans certains cas des données expérimentales, le diagramme de parité montre que les temps de percée mesurés tout au long de la colonne expérimentale sont généralement correctement prédits. Un coefficient de détermination supérieur à 98% entre les mesures et le modèle est calculé.

Concernant les profils de température, les résultats présentés montrent que les courbes simulées et expérimentales ne coïncident pas exactement. Les écarts les plus importants sont observés sur la première partie de la courbe durant la phase de montée en température, alors qu'un palier apparaît. Après ce palier, la température augmente de nouveau pour atteindre la valeur maximale. La simulation des profils mesurés à  $z = 4, 6 \ cm$ montrent toutefois de meilleures performances en terme d'allure que celle des profils à  $z = 16, 6 \ cm$ . Une simulation correcte de l'évolution temporelle de la température au fur et à mesure du déplacement du front d'adsorption nécessiterait certainement une meilleure prise en compte des phénomènes et un bilan thermique plus élaboré. En effet, physiquement, l'augmentation initiale de la température suivie d'un palier résulte du transfert par convection - conduction de la chaleur dégagée par l'adsorption dans les sections inférieures de la colonne. Lorsque le front d'adsorption atteint la zone concernée, la température augmente à nouveau en raison de l'exothermicité du processus. Nous avons montré que la température de ce palier était liée au type de charbon actif utilisé. Il est vraisemblable que la conduction entre les grains d'adsorbant, caractéristique propre au matériau, intervienne. Dans notre approche, un coefficient de dispersion de chaleur global a été considéré.

Néanmoins, si on considère que l'enjeu principal de la simulation est l'estimation du maximum de température atteint dans le filtre, alors de ce point de vue, la capacité prédictive du modèle est bien meilleure. Dans la majorité des cas, les élévations maximales de température sont correctement approchées par le modèle comme l'a montré le diagramme de parité (figure 3.22) avec un coefficient de détermination global de 90,1%. La détermination des élévations maximales pourrait encore être améliorée en considérant les enthalpies différentielles d'adsorption qui dépendent de la quantité adsorbée sur les particules de charbon actif.

## 3.3.2 Adsorption de COV en mélange

### 3.3.2.1 Extension du modèle

Le modèle a été étendu à l'adsorption d'un mélange binaire de COV. Le système d'équations partielles différentielles se compose de 2 bilans massiques, un pour chaque composé du mélange et d'un bilan enthalpique général :

– Bilans massiques

$$-\epsilon D_{L_i}\frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + u\frac{\partial C_i}{\partial z} + \epsilon\frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_{lit}\frac{\partial \overline{q_i}}{\partial t} = 0$$
(3.15)

avec

- Bilan énergétique

$$-D_{H}\frac{\partial^{2}T}{\partial z^{2}} + u\rho_{g}C_{P_{g}}\frac{\partial T}{\partial z} + \left(\epsilon\rho_{g}C_{P_{g}} + \rho_{lit}C_{P_{s}} + \rho_{lit}\sum_{i}C_{P_{a_{i}}}\overline{q}_{i}\right)\frac{\partial T}{\partial t} = (3.16)$$

$$\rho_{lit}\sum_{i}\left(-\Delta H_{ads_{i}}^{int}\right)\frac{\partial\overline{q}_{i}}{\partial t} - 4\frac{h_{ex}}{d_{col}}\left(T - T_{ex}\right)$$

avec

 $\begin{array}{lll} C_{P_{a_i}} & : & \text{capacité calorifique de la phase adsorbée du composé } i \ (J.mol^{-1}.K^{-1}) \\ \Delta H_{ads_i}^{int} & : & \text{enthalpie d'adsorption du composé } i \ (J.mol^{-1}) \\ \overline{q}_i & : & \text{quantité adsorbée du composé } i \ (mol.kg^{-1}) \end{array}$ 

- Transfert de matière par adsorption

$$\frac{\partial \overline{q}_i}{\partial t} = k_{g_i} \left( \overline{q}_{e_i} - \overline{q}_i \right) \tag{3.17}$$

avec

$\overline{q}_i$	:	quantité adsorbée du composé $i \ (mol.kg^{-1})$
$k_{g_i}$	:	coefficient de transfert de masse du composé $i \ (s^{-1})$
$\overline{q}_{e_i}$	:	quantité adsorbée à l'équilibre du composé $i \ (mol.kg^{-1})$

- Relation d'équilibre : modèle de Langmuir étendu

$$q_{e_i} = \frac{q_{m_i} \ C_{e_i} \ k_{0_i} exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT}\right)}{1 + \sum_j \ C_{e_j} \ k_{0_j} exp\left(\frac{-\Delta H_j}{RT}\right)}$$
(3.18)

1.

avec

# 3.3.2.2 Résultats de simulation

Dans une première approche, l'adsorption du mélange acétone - dichlorométhane a été modélisée à partir de l'expression du transfert de masse déterminée par Delage (2000) :

$$k_{g_i} = \frac{7,38.10^{-8} \ u}{d_p^2} exp\left(\Delta H_{ads}^{int}\left(\frac{0,45}{RT} - 1,694.10^{-4}\right)\right)$$
(3.19)

Pour l'adsorption du mélange acétone - dichlorométhane par le charbon Pica NC60, l'expression ci-dessus équivaut à  $\gamma_1 = 38, 6 \ s^{-1}$  pour le dichlorométhane et  $\gamma_2 = 91, 4 \ s^{-1}$
pour l'acétone. Les résultats sont illustrés sur la figure 3.33. Concernant les courbes de percée, le pic dû à la désorption de dichlorométhane est présent dans la simulation mais en de trop grandes proportions, ce qui explique un coefficient de détermination faible de 76,6% pour ce composé. Par contre, la courbe de percée du composé le plus adsorbable, l'acétone, est beaucoup mieux décrite par le modèle avec un coefficient de détermination de 95,8%. Les profils de température sont modélisés avec les mêmes erreurs que pour les composés purs et montrent un coefficient de détermination moyen de 72,0%. Les élévations maximales prédites sont toutefois assez proches de celles mesurées pendant l'essai.



FIG. 3.33 – Résultats de simulation basées sur l'expression des coefficients de transferts déterminés par Delage (2000)

Dans le but d'améliorer la prédiction, nous avons introduit les coefficients de dispersion massiques (pour chaque composé) et un coefficient de dispersion de chaleur. L'ensemble de ces paramètres a été ajustés pour avoir les meilleurs coefficients de détermination, par une procédure identique à celle établie pour l'adsorption de composés purs. Les coefficients ajustés sont :

$$\gamma_1 = 80 \ s^{-1}$$
 et  $D_{L_1} = 1 \times 10^{-3} \ m.s^{-2}$  (Dichlorométhane)  
 $\gamma_2 = 115 \ s^{-1}$  et  $D_{L_2} = 6 \times 10^{-6} \ m.s^{-2}$  (Acétone)  
 $D_H = 0, 63 \ W.m^{-1}.K^{-1}$ 

La figure 3.34 ne montre pas de changement significatif. Concernant la courbe de percée du dichlorométhane, l'étalement est moindre mais le dépassement dû à la désorption est plus élevé. Les deux effets sont liés, lorsque l'étalement de la courbe de percée est mini-





FIG. 3.34 – Résultats de simulation pour l'adsorption du mélange binaire acétone - dichlorométane par le charbon actif Pica NC60

misé, la désorption du dichlorométhane se produit sur une durée plus courte et provoque un dépassement plus grand. L'optimisation par l'ajustement des paramètres atteint le point d'équilibre entre ces deux tendances mais ne permet pas de décrire convenablement les données expérimentales. Pour la courbe de percée de l'acétone, le coefficient de détermination passe de 95,8 à 98,4%.

De plus, l'ajout d'un terme de diffusion axiale de chaleur améliore la description des profils de température. L'allure de ces profils est plus proche des données expérimentales par une atténuation de la montée en température.

Les mêmes comportements ont été observées pour l'adsorption des mélanges d'acétone - dichlorométhane et de formiate d'éthyle - dichlorométhane par le charbon Pica NC100.

Comme l'a montré l'ensemble des exemples présentés ci-dessus, la modélisation doit être optimisée pour mieux décrire les mécanismes compétitifs de l'adsorption de mélanges, particulièrement du composé le moins adsorbable. L'hypothèse d'une meilleure modélisation des données d'équilibre pour les mélanges d'adsorption est avancée. En effet, le modèle étendu de Langmuir ne décrit pas les données d'adsorption avec une précision suffisante (coefficient de détermination de 91,2%). L'évolution de l'adsorption dépend de la description de ces données d'équilibre. Une forme d'isotherme plus performante influencerait la quantité de dichlorométhane désorbé et donc la courbe de percée de ce composé. Néanmoins, la forme de l'isotherme doit être compatible avec la convergence de la résolution numérique.

## 3.4 Résultats de simulation - Analyse paramétrique

Le modèle que nous avons établi pour représenter le comportement d'une colonne d'adsorption a été détaillé dans le premier chapitre et les résultats de la simulation présentés dans la partie précédente. Une analyse paramétrique est menée pour quantifier l'effet de chacun des termes des bilans massique et thermique sur les courbes de percée et les profils de température modélisés. Pour cette partie de l'étude, un cas spécifique a été choisi : l'adsorption de formiate d'éthyle par le charbon actif Pica NC60. Cet essai est celui qui a été le mieux modélisé avec un coefficient de détermination moyen de 99,1% pour les courbes de percée et de 68,6% pour les profils de température. Les influences des termes du bilan massique sont d'abord introduites puis celles des termes du bilan enthapique. L'objectif est de retrouver les observations tirées de l'analyse des essais d'adsorption et de rapporter le comportement du modèle aux phénomènes physiques qu'il simule.

Dans cette partie, les profils de température et les courbes de percée présentées ne sont que les résultats du modèle. Les points sur les graphiques ont pour but de rendre les figures plus lisibles. Ce ne sont en aucun cas des points expérimentaux.

## 3.4.1 Bilan de matière

## 3.4.1.1 Effet de la dispersion axiale massique

Les coefficients de dispersion axiale donnés précédemment lors de l'ajustement du modèle sont approximativement compris entre  $10^{-5}$  et  $10^{-3}$   $m^2 s^{-1}$ . Afin d'en étudier l'influence sur les courbes de percée et les profils de température, la variation du temps de percée en sortie de colonne pour 10% de la concentration en entrée est donnée sur la partie gauche de la figure 3.35 alors que la partie droite montre les profils de température pour des coefficients de  $10^{-4}$  et  $10^{-3}$   $m^2 s^{-1}$ .

Les temps de percée diminuent lorsque le coefficient de dispersion axiale de masse,  $D_L$ , augmente. Sur la plage de variation étudiée, cet effet est surtout important entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2} m^2 s^{-1}$ . Nous pouvons l'expliquer par un étalement de la courbe de percée pendant sa phase initiale. Les temps de percée à des niveaux plus élevés de la concentration en entrée de colonne (50 et 90%) sont largement moins affectés et restent indépendants du coefficient de dispersion axiale.

Concernant les profils de température, dans la plage de variation étudiée, le coefficient de dispersion axiale a une influence limitée. Toutefois, la montée en température est plus rapide lorsque ce coefficient augmente. De plus, les élévations maximales de température sont légèrement plus faibles lorsque la dispersion augmente. Mais cette diminution est minime par rapport aux températures atteintes dans le filtre.



FIG. 3.35 – Effet de la diffusion axiale sur les temps de percée et les profils de température

## 3.4.1.2 Effet de la convection

L'effet du terme convectif des bilans massique et enthalpique est caractérisé par l'influence de la vitesse superficielle qui est comprise, pour notre étude, entre 0, 139 et 0, 556  $m.s^{-1}$ . Les courbes de percée et les profils de température à différentes vitesses superficielle sont présentés sur la figure 3.36.

Les courbes de percée et les profils de température associés ont une allure identique pour toutes les vitesses superficielles. Seuls diminuent les temps de percée et la durée des élévations de température. Les températures maximales ne sont pas affectées par l'augmentation de la vitesse superficielle. Nous retrouvons ici les conclusions tirées des essais expérimentaux. En effet, la vitesse superficielle était statistiquement corrélée aux temps de percée mais n'avait aucune influence sur les élévations de température à un seuil de confiance de 95%.

### 3.4.1.3 Effet du transfert de masse par adsorption

Le coefficient de transfert,  $k_g$  dans l'équation 1.14, caractérise la cinétique d'adsorption. Pour l'adsorption de formiate d'éthyle par le charbon NC60, nous avons déterminé l'expression :

$$k_g = 99,9 \ exp\left(\frac{0,45 \ \Delta H_{ads}^{int}}{RT}\right) \tag{3.20}$$

Pour l'analyse paramétrique, 4 coefficients pré-exponentiel,  $\gamma$ , ont été fixés : 25 ; 50 ; 100 et 150  $s^{-1}$ . La partie gauche sur la figure 3.37 tracent les courbes de percée correspondantes alors que la partie gauche montre les élévations maximales de température en fonction du coefficient pré-exponentiel.



FIG. 3.36 – Effet de la vites se superficielle sur les courbes de percée et les profils de température



FIG. 3.37 – Effet du taux d'adsorption sur les courbes de percée et les élévations maximales de température

Les résultats montrent que le taux d'adsorption influence l'étalement de la courbe de percée et sur les augmentations maximales de température. Les courbes de percée, d'une part, sont de moins en moins étalées lorsque le coefficient augmente et les temps de percée (pour  $C/C_0 = 10\%$ ) sont, par conséquent, de plus en plus longs. Cet effet est explicable, puisque ce coefficient caractérise la cinétique d'adsorption et plus le COV va diffuser rapidement dans la particule de charbon actif, plus la courbe de percée aura la forme d'un palier, la diffusion n'étant plus une étape limitante. Une allure proche de celle d'un écoulement piston est alors trouvée.

D'autre part, lorsque les molécules diffusent rapidement, le dégagement énergétique associé à l'adsorption se déroulera sur un temps plus court et les hausses de température seront plus élevées. En effet, la colonne est refroidie par la phase gaz provenant des étages supérieurs, refroidissement moins efficace lorsque la hausse de température se déroule sur une courte durée. Les profils de température conservent néanmoins des allures similaires.

## 3.4.2 Bilan énergétiques

## 3.4.2.1 Effet de la dispersion axiale de chaleur

Dans la partie précédente, pour la simulation des essais d'adsorption, les coefficients de dispersion axiale de chaleur ont été ajustés entre 0 et 1  $W.m^{-1}.K^{-1}$ . Sur la figure 3.38, la partie droite montre l'évolution du temps de percée en sortie de colonne à 10% de la concentration en entrée. La partie gauche compare les profils de température obtenus pour les cas extrêmes : 0 et 1  $W.m^{-1}.K^{-1}$ .



FIG. 3.38 – Effet de la diffusion axiale de chaleur sur les temps de percée et les profils de température

Le coefficient de diffusion axiale de chaleur a une influence faible, voire négligeable,

dans la gamme étudiée, sur les temps de percée. Par contre, un étalement des profils de température est observé pendant la montée en température. Les élévations maximales de température ne sont pas affectées.

## 3.4.2.2 Effet de l'accumulation de chaleur

L'accumulation de chaleur dépend des trois phases en présence : gaz, solide et adsorbée. Trois analyses ont été menées séparément pour chacune des capacités calorifiques correspondantes. La capacité calorifique du gaz est égale à celle de l'air, soit 1009  $J.kg^{-1}.K^{-1}$ . La plage de variation considérée est alors 800-1200  $J.kg^{-1}.K^{-1}$ . Les résultats sont présentés sur la figure 3.39.



FIG. 3.39 – Effet de la capacité calorifique de la phase gaz sur les temps de percée et les profils de température

La chaleur spécifique de la phase gaz a un effet opposé à celle des phases solide et adsorbée. En effet, plus la phase gaz a une chaleur spécifique élevée, plus la chaleur dissipée par convection à travers la colonne est forte et donc plus l'élévation de température est faible. Cela se répercute sur les temps de percée. En effet lorsque la température diminue, la colonne d'adsorption se rapproche d'un fonctionnement isotherme. Finalement, lorsque la capacité calorifique du gaz augmente, les temps de percée s'allongent. Un plateau semble toutefois apparaître à partir de 1200  $J.kg^{-1}.K^{-1}$ . Au delà de cette valeur, le gain sur les temps de percée est assez faible.

Concernant les chaleurs spécifiques des charbons actifs, les mesures présentées dans la première partie de ce chapitre font état de chaleurs spécifiques allant de 1000 à 1500  $J.kg^{-1}.K^{-1}$  suivant la nature de l'adsorbant. L'effet de ce paramètre est illustré sur la figure 3.40.



FIG. 3.40 – Effet de la capacité calorifique de la phase solide sur les temps de percée et les profils de température

La capacité des COV à l'état liquide sont 126  $J.mol^{-1}.K^{-1}$  pour l'acétone, 149,6  $J.mol^{-1}.K^{-1}$  pour le formiate d'éthyle et 101,1  $J.mol^{-1}.K^{-1}$  pour le dichlorométhane. Pour l'analyse paramétrique, la capacité calorifique de la phase adsorbée évolue entre 50 et 200  $J.mol^{-1}.K^{-1}$ . Les résultats sont présentés sur la figure 3.41.

L'augmentation des chaleurs spécifiques du solide ou de l'adsorbat entraîne des élévations de température de plus en plus fortes, grâce à une accumulation de chaleur plus grande dans la phase immobile du système. Ces effets sur les profils de température se répercutent peu sur les temps de percée qui restent quasi-constants même si une faible diminution est observée pour les capacités calorifiques les plus fortes du charbon actif ou de l'adsorbat.

#### 3.4.2.3 Effet des pertes thermiques

Les pertes thermiques sont symbolisées par le coefficient  $h_{ex}$  dans le bilan 1.43. D'après les mesures réalisées (cf. tableau 3.7), le coefficient de pertes thermiques est égal à 2,5  $W.m^{-2}.K^{-1}$  pour le charbon actif Pica NC60. Pour les charbons activés chimiquement cette valeur est plus proche de 1,5 alors que pour les charbons activés physiquement les coefficients sont compris entre 2,3 et 2,5  $W.m^{-2}.K^{-1}$ . Nous avons opté pour faire varier  $h_{ex}$  entre 0 et 3  $W.m^{-2}.K^{-1}$ .

La figure 3.42 montre que les pertes thermiques influencent surtout les profils de température et très peu les temps de percée, qui restent quasi-constants sur la plage de variation considérée. Pour un coefficient nul, nous retrouvons le plateau caractéristique d'un fonctionnnement adiabatique. Quand les pertes thermiques augmentent, les tempé-



FIG. 3.41 – Effet de la capacité calorifique de la phase adsorbée sur les temps de percée et les profils de température



FIG. 3.42 – Effet des pertes thermiques sur les temps de percée et les profils de température

ratures maximales atteintes chutent et la pente qui caractérise la hausse des températures augmente.

Pour conclure, même avec un coefficient supérieur aux valeurs déterminées expérimentalement, la colonne d'adsorption ne se comporte pas de façon isotherme et les transferts thermiques au coeur de l'adsorbeur doivent toujours être pris en compte pour une description pertinente des phénomènes.

## Conclusion

L'étude expérimentale présentée au début de ce chapitre a montré l'influence des conditions opératoires sur les courbes de percée et les profils de température d'un ensemble de 44 essais d'adsorption de COV purs, auquel s'ajoutent 15 essais d'adsorption de mélange de COV. L'étude porte sur 5 charbons actifs et 3 COV avec 2 conditions opératoires supplémentaires : la concentration du COV en entrée de colonne et la vitesse superficielle de la phase gaz.

Une analyse des données expérimentales a permis de conclure sur les principales influences de chacun des paramètres opératoires :

- la vitesse superficielle de la phase gaz a une influence sur les vitesses des fronts d'adsorption et de température et par voie de conséquence sur les temps de percée;
- la concentration du COV en entrée de colonne agit principalement sur les élévations maximales de température, qui augmentent sensiblement pour de fortes teneurs en COV;
- la nature du COV modifie les températures atteintes dans le filtre, observation en accord avec l'influence prépondérante de ce paramètre sur les enthalpies d'adsorption mesurées dans le chapitre précédent ;
- le type de charbon actif a une influence sur les allures des courbes de percée et des profils de température associés.

Les essais d'adsorption ont ensuite été confrontés aux résultats du modèle. De cette confrontation, 3 paramètres sont ajustés : le coefficient de transfert par adsorption  $(k_g)$ et les coefficients de dispersion axiale de masse  $(D_L)$  et de chaleur  $(D_H)$ . Les résultats obtenus montrent une bonne prédiction des temps de percée tout au long de la colonne d'adsorption expérimentale, à hauteur d'un coefficient de détermination de 98,8%. La simulation donne des élévations de température maximales généralement inférieures à celles mesurées. Cependant, une corrélation entre les résultats expérimentaux et ceux de la modélisation avec un coefficient de détermination de 90,1% est déterminée. La description des profils de température par le modèle peut être améliorée. Dans cette perspective, une meilleure compréhension des mécanismes de transfert est nécessaire au cours de la montée initiale en température, étape qui semble dépendre de la nature du charbon actif. Un palier de température inhérent au type d'adsorbant utilisé est mis en évidence, phénomène dont doit tenir compte le bilan thermique. En outre, il a été conclu que l'utilisation d'une enthalpie d'adsorption différentielle, fonction de la quantité adsorbée, pourrait améliorer l'efficacité de la simulation.

Dans le cas de l'adsorption de mélanges binaires, les observations sur les profils de température sont les mêmes que celles faites ci-dessus pour les composés purs. Concernant les courbes de percée, le composé le plus adsorbable présente une courbe de percée correctement modélisée. Par contre, la simulation des courbes de percée du composé le moins adsorbable s'écarte notablement des données expérimentales. Un modèle d'isotherme plus performant devrait pallier cet effet.

Enfin, une analyse paramétrique donne les influences de chacun des termes du bilan massique et du bilan enthalpique. Ces influences permettent d'une part, de confirmer les conclusions avancées suite à l'étude expérimentale, vis-à-vis de l'influence des paramètres opératoires. D'autre part, l'analyse paramétrique permet de distinguer les paramètres opératoires et les caractéristiques du système COV - charbon actif qui peuvent conduire à de meilleures performances du procédé et une réduction des élévations de température engendrées par l'adsorption du COV. Parmi ces paramètres, les capacités calorifiques, le coefficient de pertes thermiques ou la vitesse superficielle ont un effet sur les temps de percée et/ou les augmentations de température.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

La récupération des COV par adsorption sur lit fixe de charbon actif est un procédé industriel courant, le plus souvent utilisé avec une phase de régénération par chauffage (procédé d'adsorption modulé en température). L'exothermicité de l'adsorption entraîne une augmentation de la température qui doit être prise en compte dans la prédiction des performances du procédé. L'étude s'inscrit dans la perspective d'élaborer un modèle pour ce procédé qui puisse s'appliquer à l'adsorption de COV, purs ou en mélange, sur différents types de charbons actifs.

Ce modèle a pour but de servir d'outil d'aide à la conception des intallations d'adsorption de COV sur des lits de charbon actif. La simulation permet d'orienter, par exemple, le choix du matériau adsorbant. De plus, les limites opératoires sécuritaires des filtres sont déterminées par les élévations maximales de température au coeur du lit qui sont prédites par le modèle. Dans le but de réduire les effets thermiques, un matériau composite à changement de phase constitue un adsorbant innovant.

Pour atteindre cet objectif, le modèle a tout d'abord été établi et associé à une méthode de résolution numérique stable et rapide. Certaines données (les enthalpies et les données d'équilibre d'adsorption) sont nécessaires pour appliquer la simulation. Finalement, la confrontation des résultats de simulation aux données expérimentales définit les limites et la validité du modèle.

## Modélisation de l'adsorption de COV sur lits fixes de charbon actif

La construction de l'outil de simulation est basée sur une analyse détaillée des mécanismes de transfert de matière et de chaleur qui interviennent lors de la phase d'adsorption. Deux échelles ont été considérées, l'une au niveau de la particule adsorbante et l'autre au niveau du lit de charbon actif.

A l'échelle granulaire, l'adsorption du composé organique peut être expliquée par plusieurs mécanismes de diffusion : diffusion externe, diffusion poreuse et diffusion de surface, pour laquelle les molécules adsorbées migrent sur les parois des pores de l'adsorbant vers des sites énergétiquement plus favorables. Des modèles généraux, tel que le modèle de force motrice linéaire, permettent de rendre compte de l'intégralité de ces mécanismes. Les transferts thermiques au niveau particulaire sont rarement considérés et ont une influence négligeable par rapport aux transferts par convection et conduction dans l'intégralité du filtre.

A l'échelle du lit, les transferts de matière et de chaleur résultent de la combinaison de différents mécanismes. Le flux convectif de la phase mobile (phase gazeuse) est le mécanisme de transport prépondérant. Néanmoins, des phénomènes de dispersion du flux par diffusion moléculaire ou du fait des turbulences crées par le garnissage peuvent avoir un effet non-négligeable.

La prise en compte des mécanismes de transfert prépondérants couplés aux bilans de matière et de chaleur a conduit à l'établissement d'un système d'équations différentielles partielles. Le bilan massique, d'une part, rend compte des principaux mécanismes de transfert : convection, dispersion, accumulation et du terme source représentant la cinétique d'adsorption de COV sur les particules de charbons actifs. Un bilan enthalpique, d'autre part, inclut les échanges thermiques par convection et dispersion, l'accumulation de chaleur dans les 3 phases en présence (solide, gaz et adsorbée) et un terme source représentant le dégagement énergétique engendré par l'adsorption du COV.

Les deux bilans sont couplés par leur terme source. Le modèle général de force motrice linéaire a été choisi.

Afin de résoudre le système d'équations différentielles partielles qui composent le modèle, différentes méthodes numériques ont été comparées pour l'approximation de la solution. Les résultats présentés montrent que la méthode numérique de lignes (NUMOL) avec un maillage qui s'adapte au gradient spatial de l'inconnue est le plus rapide, le plus stable et le plus précis.

## Modélisation des données physiques dépendantes du système COV - charbon actif

Pour appliquer le modèle, un certain nombre de données physiques sont requises, qui dépendent des propriétés moléculaires des composés organiques traités et des caractéristiques de texture de l'adsorbant employé. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à élaborer des modèles statistiques qui puissent prédire les enthalpies et les équilibres d'adsorption, et affranchir l'utilisateur de valeurs tirées de la littérature ou de valeurs expérimentales.

Une base de données expérimentales d'enthalpies intégrales d'adsorption a été générée pour 8 charbons actifs et 15 COV. Les mesures ont été réalisées grâce à un calorimètre différentiel à balayage couplé à une microbalance. Les charbons actifs et les COV ont été attentivement choisis pour représenter un panel de propriétés le plus vaste possible. Les données expérimentales d'énergies d'adsorption s'étendent ainsi sur une large plage de variation entre -40 et -80  $kJ.mol^{-1}$ .

Sur cette base de données, deux outils d'analyse statistique ont été testés pour prédire les enthalpies d'adsorption à partir des propriétés moléculaires des COV et des caractéristiques de structure des charbons actifs. La régression linéaire multiple (RLM) aboutit à l'établissement d'une corrélation avec un coefficient de détermination entre les valeurs expérimentales et prédites de 88,1%. La capacité prédictive de ce modèle a été prouvée par un coefficient de détermination proche (74,4%) lorsque celui-ci est appliqué à une base de données indépendante. Les enthalpies d'adsorption sont calculées à partir d'une relation incluant la polarisabilité, la tension de surface, le potentiel d'ionisation et l'enthalpie de condensation du COV et le diamètre moyen microporeux du charbon actif. Ces propriétés mettent en évidence le rôle de la physisorption et de la condensation capillaire comme principaux mécanismes d'adsorption.

Les réseaux de neurones, d'autre part, sont un outil statistique capable de décrire des relations non-linéaires. Les résultats de modélisation ne montrent toutefois pas d'amélioration notable par rapport à la RLM.

Les équilibres d'adsorption de COV sur charbon actif ont été déterminés pour 3 COV et 5 charbons actifs; les isothermes correspondantes mesurées à 4 températures (20, 40, 60 et 80 °C). Le type de charbon actif utilisé a une influence sur la forme des isothermes d'adsorption (plus ou moins favorable) et sur les capacités d'adsorption à l'équilibre. Les charbons actifs qui développent les plus grandes surfaces spécifiques ont des capacités d'adsorption plus grandes.

Plusieurs modèles d'isothermes (théoriques et empiriques) ont été testés pour décrire ces données d'équilibre. Des coefficients de détermination globaux de 93 à 97% ont été obtenus, le meilleur modèle étant une expression du modèle empirique de Freundlich. L'extension de ce modèle à la description des données d'équilibre d'adsorption de mélange est appropriée avec une corrélation à 97,8%.

## Réultats de simulation et validation expérimentale

Le modèle construit pour décrire le procédé d'adsorption de COV sur lit fixe de charbon actif a été évalué grâce à la confrontation des résultats de simulation aux données expérimentales fournies à partir d'essais conduits sur une colonne d'adsorption à échelle réduite.

44 essais d'adsorption ont été réalisés pour 5 charbons actifs, 3 COV, en faisant varier la vitesse superficielle du gaz et la concentration du COV en entrée de colonne. 15 essais d'adsorption de mélanges binaires de COV complètent cette étude expérimentale.

L'analyse des résultats a mis en évidence l'influence des paramètres opératoires sur les courbes de percée et/ou sur les profils de température. Les températures maximales au coeur du filtre de charbon actif dépendent de la concentration du COV en entrée de colonne alors que les temps de percée sont largement influencés par la vitesse superficielle de la phase gaz. Le type de charbon actif mis en oeuvre a une influence sur les allures des courbes de percée et des profils de températures, alors que la nature du ou des COV à traiter va agir sur les élévations maximales de température.

Les résultats expérimentaux des essais d'adsorption ont permis de tester la validité du modèle. La pertinence des résultats de simulation a été jugée en fonction de la description des temps de percée et des élévations maximales de température. Les hausses maximales de température sont parfois sous-évaluées par le modèle mais restent corrélées aux valeurs expérimentales avec un coefficient de détermination de 90,1%. Pour les temps de percée, la description des données expérimentales est très bonne avec un coefficient de 98,8%.

### Perspectives

L'étude paramétrique a présenté l'influence de chacun des termes qui composent le modèle sur l'évolution temporelle de la température et de la concentration du COV au fur et à mesure du déplacement du front d'adsorption dans le lit. Plusieurs perspectives se dessinent à partir des résultats obtenus au cours de cette étude. Celles-ci visent à améliorer la modélisation du procédé d'adsorption de COV sur lit fixe de charbon actif. Suite à la validation expérimentale du modèle, concernant la description des courbes de percée, une expression du coefficient de transfert par adsorption peut être optimisée en tenant compte d'autres mécanismes de diffusion intraparticulaire, fonction du type de charbon actif.

Il serait aussi intéressant de corréler les coefficients de transfert de matière et de chaleur aux propriétés moléculaires des COV traités et aux caractéristiques de texture des charbons actifs employés. Une approche statistique similaire à celle développée pour prédire les enthapies intégrales d'adsorption serait considérée.

La principale perspective reste toutefois une meilleure description des profils de température, qui passe par le développement d'un bilan enthalpique plus élaboré. L'influence de la nature du charbon actif sur l'allure des profils des température doit être intégrée dans le modèle par une prise en compte de certaines propriétés du matériau. L'enjeu principal est alors de décrire les paliers de température qui se développent au fur et à mesure que le front de température se déplace dans la colonne d'adsorption.

Concernant la modélisation de l'adsorption d'un mélange de COV, les résultats ont montré que l'adsorption du composé le moins adsorbable était critique. Le modèle d'isotherme qui rend compte des données d'équilibre pour l'adsorption de ce mélange doit être modifié afin de mieux décrire les résultats expérimentaux. L'adsorption compétitive entre les deux composés du mélange sera alors plus pertinente dans la modélisation globale du procédé. Finalement, l'application du modèle à des essais d'adsorption réalisés sur une colonne à échelle industrielle peut être envisagée pour vérifier la validité du modèle et tester ses capacités de prédiction sur les performances du procédé et sur sa sécurité, via le calcul des températures maximales atteintes au coeur du filtre.

## **Références Bibliographiques**

- E. ACHENBACH : Heat and flow characteristics of packed beds. Experimental Thermal and Fluid Science, 10:17–27, 1995.
- H. AHN et S. BRANDANI : A new numerical method for accurate simulation of fast cyclic adsorption processes. *Adsorption*, 11:113–22, 2005.
- N. BALÉO, B. BOURGES, Ph. COURCOUX, C. FAUR-BRASQUET et P. LE CLOIREC : Méthodologie expérimentale, méthodes et outils pour les expérimentations scientifiques. Tec & Doc, Lavoisier : Paris, France, 2003.
- R.C. BANSAL, J.B. DONNET et F. STOECKLI : Active carbon. Marcel Dekker : New-York, USA, 1988.
- H.J. BART, R. GERMERDONK et P. NING : Two dimensional non-isothermal model for toluene adsorption in a fixed-bed adsorber. *Chemical Engineering and Processing*, 35:57–64, 1996.
- L.A. BASHEER, Y.M. NAJJAR et M.N. HAJMER : Neuronet modeling of VOC adsorption by GAC. *Environmental Technology*, 17:795–806, 1996.
- S. BASU, P.F. HENSHAW, N. BISWAS et H.K. KWAN : Prediction of gas-phase adsorption isotherms using neural nets. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 80:1–7, 2002.
- J. BENKHEDDA, J-N. JAUBERT, D. BARTH, L. PERRIN et M. BAILLY : Adsorption isotherms of m-xylene on activated carbon : measurements and correlation with different models. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 32:401–11, 2000.
- B.P. BERING, O.N. KABANOVA, V.V. SERVINSKII, S.I. SURINOVA et T.S. YABUKOV : A new method of calculation of the adsorption of binary mixtures of vapors on microporous adsorbents. *Izv Akad Nauk SSSR Ser Khim, English Translation*, 12:2641–8, 1971.
- B.P. BERING, V.V. SERVINSKII et S.I. SURINOVA : Adsorption of a gas mixture. communication 7. joint adsorption of a binary mixture of vapors on activated charcoal. *Izv Akad Nauk SSSR Ser Khim, English Translation*, 5:769–76, 1965.
- O. BEY et G. EIGENBERGER : Gas flow and heat transfer through catalyst filled tubes. International Journal of Thermal Science, 40:152–64, 2001.
- H.P. BOEHM : Chemical identification of surface groups. *Advanced Catalysis*, 16:179–225, 1966.

- J. BONJOUR, J.B. CHALFEN et F. MEUNIER : Temperature swing adsorption process with indirect cooling and heating. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, 41:5802-11, 2002.
- M. BONNISSEL, L. LUO et D. TONDEUR : Fast thermal swing adsorption using thermoelectric devices and new adsorbent. In F. MEUNIER, éditeur : Fundamentals of Adsorption 6<sup>th</sup>, pages 1065–70, Amsterdam, Pays-Bas, 1998.
- P.C. BOWES : Self-heating : evaluating and controlling the hazards. Elsevier : Amsterdam, Pays-Bas, 1984.
- R.H. BRADLEY et B. RAND : On the physical adsorption of vapors by microporous carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 169:168-76, 1995.
- C. BRASQUET et P. LE CLOIREC : QSAR for organics adsorption onto activated carbon in water : What about the use of neural networks? *Water Research*, 33:3603-8, 1999.
- S. BRUNAUER, L.S. DEMING, W.E DEMING et E. TELLER : On a theory of the van der waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, page 1723, 1940.
- P.H. CALDERBANK et L.A. POGORSKI : Heat transfer in packed beds. Chemical Engineering Research and Design, 35:195-207, 1957.
- M. CARSKY et D.D. Do : Neural network modeling of adsorption of binary vapour mixtures. *Adsorption*, 5:183–92, 1999.
- M.H. CHAHBANI et D. TONDEUR : Pressure drop in fixed-bed adsorbers. *Chemical Engineering Journal*, 81:23–34, 2001.
- T. CHENG, Y. JIANG, Y. ZHANG et S. LIU : Prediction of breakthrough curves for adsorption on activated carbon fibers in a fixed bed. *Carbon*, 42:3081–5, 2004.
- M. CHENU, A. BOUZAZA, D. WOLBERT et A. LAPLANCHE : Adsorption of volatile organic compounds (VOCs) mixtures onto activated carbon. experimental study and simulation of multi-component adsorption. *Environmental Technology*, 19:1029–38, 1998.
- J.M. CHERN et Y.W. CHIEN : Competitive adsorption of benzoic and p-nitrophenol onto activated carbon : isotherm and breakthrough curves. *Water Research*, 37:2347–56, 2003.
- H.L. CHIANG, C.P. HUANG et P.C. CHIANG : The adsorption of benzene and methylethylketone onto activated carbon. *Chemosphere*, 46:143–52, 2002.
- Y.C. CHIANG, P.C. CHIANG et C.P. HUANG : Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon. *Carbon*, 39:523–34, 2001.
- C.L. CHUANG, P.C. CHIANG et E.E. CHANG : Modeling VOCs adsorption onto activated carbon. *Chemosphere*, 53:17–27, 2003.
- M. CLAUSSE, J. BONJOUR et F. MEUNIER : Adsorption of gas mixtures in TSA adsorbers under various heat removal conditions. *Chemical Engineering Science*, 59:3657–70, 2004.

- R.A. CRANE et R.I. VACHON : A prediction of the bounds on the effective thermal conductivity of granular materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 20:711–23, 1977.
- R.E. CRITOPH et L. TURNER : Heat transfer in granular activated carbon beds in the presence of adsordable gases. *International Journal Heat and Mass Transfer*, 38:1577–85, 1995.
- J.C. CRITTENDEN, P. LUFT, D.W. HAND, J.L. ORAVITZ, S.W. LOPER et M. ARL : Prediction of multicomponent adsorption equilibria using ideal adsorbed solution theory. *Environmental Science and Technology*, 19:1037–43, 1985.
- P. CRUZ, A. MENDES et F.D. MAGALHAES : High-order approximations for intra-particle mass transfer. *Chemical Engineering Science*, 59:4393–9, 2004.
- M.S. DA ROCHA, K. IHA, A.C. FALEIROS, E.J. CORAT et M.E. VAZQUEZ SUAREZ-IHA: The influence of the temperature on the parameters of the extended Freundlich's isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*, 200:126–30, 1998.
- D. DAS, V. GAUR et N. VERMA : Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber. *Carbon*, 42:2949–62, 2004.
- F. DELAGE : Echauffement des lits de charbon actif lors de l'adsorption de composés organiques volatils : étude expérimentale et modélisation. Thèse de doctorat, Université de Nantes Ecole des Mines de Nantes, France, 2000.
- F. DELAGE, P. PRÉ et P. LE CLOIREC : Effects of moisture on warming of activated carbon bed during VOC adsorption. *Journal of Environmental Engineering*, 125:1160-7, 1999.
- F. DELAGE, P. PRÉ et P. LE CLOIREC : Mass transfer and warming during adsorption of high concentrations of VOCs on an activated carbon bed : experimental and theoretical analysis. *Environmental Science and Technology*, 34:4816–21, 2000.
- A.G. DIXON : Thermal resistance models of packed-bed effective heat transfer parameters. American Institute of Chemical Engineers, 31:826–34, 1984.
- D.D. DO: Adsorption analysis : equilibria and kinetics. Imperial College Press : Londres, Angleterre, 1998.
- D.D. DO: Adsorption science and technology. In Second Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology, pages 174–88, Singapour, 2000.
- V.K. DOBRUSKIN : Correlation between two- and three-dimensional condensations in cylindrical mesopores of active carbons. *Carbon*, 39:583–91, 2001.
- V.K. DOBRUSKIN : Contribution of the edge effect to physical adsorption in micropores of activated carbons. *Carbon*, 40:659–66, 2002a.
- V.K. DOBRUSKIN : Micropore structure of activated carbons and predictions of adsorption equilibrium. *Carbon*, 40:1003–10, 2002b.

- R.J. DOMBROVSKI, C.M. LASTOSKIE et D.R. HYDUKE : The Horvath-Kawazoe method revisited. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 187–8:23–39, 2001.
- G. DREYFUS, J.M. MARTINEZ, M. SAMUELIDES, M.B. GORDON, F. BADRAN, S. THIRIA et L. HÉRAULT : *Réseaux de neurones, méthodologie et applications*. Eyrolles : Paris, France, 2002.
- E.R.G. ECKERT et R.J. GOLDSTEIN : *Measurements in heat transfer*. Hemisphere Publishing Corporation, 1976.
- V.S. ENGLEMAN : Updates on choices of appropriate technology for control of VOC emissions. *Metal Finishing*, 98:433-45, 2000.
- E. FIANI, L. PERIER-CAMBRY et G. THOMAS : Non-isothermal modelling of hydrocarbon adsorption on a granulated active carbon. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 60:557–70, 2000.
- G. FU et H. ZHU: Neural network modeling of supercritical adsorption of methane on activated carbon. *Carbon*, 41:2653–89, 2003.
- L. GALES, A. MENDES et C. COSTA : Recovery of acetone, ethyl acetate and ethanol by thermal pressure swing adsorption. *Chemical Engineering Science*, 58:5279–89, 2003.
- C.J. GEANKOPLIS: Transport processes momentum heat and mass. Allyn & Bac, 1983.
- E. GLUECKAUF: Theory of chromatography. part 10 formulae for diffusion into spheres and their application to chromatography. *Transactions of the Faraday Society*, 51:1540–51, 1955.
- S.J. GREGG et K.S.W. SING : Adsorption, surface area and porosity. Academic Press : Londres, Angleterre, 2<sup>ème</sup> édition, 1982.
- J. GU et H.J. BART : Heat and mass transfer in steam desorption of an activated carbon adsorber. International Communications in Heat and Mass Transfer, 32:296–304, 2005.
- J.J. GUILLEMINOT, F. MEUNIER et J. PAKLEZA : Heat and mass transfer in a nonisothermal fixed bed solid adsorbent reactor : a uniform pressure non-uniform temperature case. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 30:1595–1606, 1987.
- J.M. GURGEL et P. GRENIER : Mesure de la conductivité thermique du charbon actif AC-35 en présence de gaz. The Chemical Engineering Journal, 44:43–50, 1990.
- J.S. HARDMAN, C.J. LAWN et P.J. STREET : Further studies of the spontaneous ignition behaviour of activated carbon. *Fuel*, 62:632–8, 1983.
- S. HAYASHI, K. KUBOTA, H. MASAKI, Y. SHIBATA et K. TAKAHASHI : A theoretical model for the estimation of the effective thermal conductivity of a packed bed of fine particles. *The Chemical Engineering Journal*, 35:51–60, 1987.
- Y. HE, J.H. YUN et N.A. SEATON : Adsorption equilibrium of binary methane/ethane mixtures in BPL activated carbon : isotherms and calorimetric heats of adsorption. *Langmuir*, 20:6668–78, 2004.

- C. HERRY, M. BAUDU et D. RAVEAU : Estimation of the influence of structural elements of activated carbons on the energetic components of adsorption. *Carbon*, 39:1879–89, 2001.
- T.C. HOFELICH, B.S. LABARGE et D.A. DROTT : Prevention of thermal runaways in carbon beds. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 12:517–23, 1999.
- C.W. HUI, B. CHEN et G. MCKAY : Pore surface diffusion model for batch adsorption processes. *Langmuir*, 19:4188–96, 2003.
- K.S. HWANG, D.K. CHOI, S.Y. GONG et S.Y. CHO: Adsorption and thermal regeneration of methylene chloride vapor on an activated carbon bed. *Chemical Engineering Science*, 52:1111–23, 1997.
- K.S. HWANG, J.H. JUN et W.K. LEE : Fixed-bed adsorption for bulk component system. non-equilibrium, non-isothermal and non-adiabatic model. *Chemical Engineering Science*, 50:813–25, 1995.
- J.C. JONES : Indirect evidence of relatively high thermal conductivities in powdered activated carbon. *Fuel*, 77:1679-81, 1998a.
- J.C. JONES : Towards an alternative criterion for the shipping safety of activated carbons. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 11:407–11, 1998b.
- J.C. JONES: Towards an alternative criterion for the shipping safety of activated carbons. Part 2. Further data analysis and extension to other substrates. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 12:183–5, 1999a.
- J.C. JONES: Towards an alternative criterion for the shipping safety of activated carbons. Part 3. A case study. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 12:331–2, 1999b.
- J.C. JONES: Towards an alternative criterion for the shipping safety of activated carbons. Part 4. The role of times to ignition. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 12:183-5, 1999c.
- H. KATO, N. NISHIWAKI, M. HIRATA et M. MASARU : On the turbulent heat transfer by free convection from a vertical plate. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 11:1117–25, 1968.
- D. KO, M. KIM, I. MOON et D. CHOI : Novel thermal swing adsorption process with a cooling jacket for benzene-toluene-p-xylene purification. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, 40:4973–82, 2001.
- R. KRISHNA : A unified approach to the modelling of intraparticle diffusion in adsorption processes. *Gas Separation and Purification*, 7:91–104, 1993.
- G. LANGER, A. ROETHE, K.P. ROETHE et D. GELBIN : Heat and mass transfer in packed beds - III. axial mass dispersion. International Journal of Heat and Mass Transfer, 21:1573-79, 1978.
- A. LAVANCHY et F. STOECKLI : Dynamic adsorption of vapour mixtures in active carbon beds described by the Myers-Prausnitz and Dubinin theories. *Carbon*, 35:1573–79, 1997.

- A. LAVANCHY et F. STOECKLI : Dynamic adsorption, in active carbon beds, of vapour mixtures corresponding to miscible and immiscible liquids. *Carbon*, 37:315–21, 1999.
- P. LE CLOIREC : Adsorption en traitement de l'air. Techniques de l'Ingénieur, G1770, a.
- P. LE CLOIREC : COV (composés organiques volatils). Techniques de l'Ingénieur, G1835, b.
- P. LE CLOIREC, éditeur. Les composés organiques dans l'environnement. Tec & Doc, Lavoisier : Paris, France, 1998.
- A. LECLOUX : Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude des textures des solides poreux. Tome I, Fascicule 4 :169-209, Sociétés des Sciences de Liège, Belgique, 1971.
- D. LEINEKUGEL-LE-COCQ : Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.). Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, France, 2004.
- M. LEVA : Fluid flow through packed beds. Chemical Engineers, 56:115, 1949.
- K. LEVENBERG : A method for the solution of certain problems in least squares. *Quaterly* of Applied Mathematics, 2:164–8, 1944.
- D.R. LIDE, éditeur. Handbook of physics and chemistry. CRC Press Inc., 77<sup>ème</sup> édition, 1996.
- L. LIN : Numerical simulation of pressure-swing adsorption process. Thèse de doctorat, Simon Fraser University, Canada, 1997.
- S.H. LIN, F.M. HSU et H.J. HO : Gas-phase adsorption of VOC by GAC and activated carbon fiber. *Environmental Technology*, 16:253–61, 1995.
- M. LINDERS : Prediction of breakthrough curves of activated carbon based sorption systems, from elementary steps to process design. Thèse de doctorat, University of Delft, Pays-Bas, 1999.
- F. LONDON : Zür theorie und systematik der molecularkrafte. Zeitung Physik, 636:245, 1930.
- M. LORDGOOEI, M.J. ROOD et M. ROSTAM-ABADI : Modeling effective diffusivity of volatile organic compounds in activated carbon fiber. *Environmental Science and Technology*, 35:613–19, 2001.
- Q. LU et G.A. SORIAL : The role of the adsorbent pore size distribution in multicomponent adsorption on activated carbon. *Carbon*, 42:3133–42, 2004.
- L. LUO et M. BAILLY : Gestion de la thermique dans les procédés d'adsorption de gaz. Revue Générale de Thermique, 35:693-97, 1996.
- A. MALEK et S. FAROOQ : Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon. *AIChE Journal*, 42:3191–201, 1996.

- D. MARQUARDT : An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. SIAM Journal of Applied Mathematics, 11:431-41, 1963.
- D. MENARD, X. PY et N. MAZET : Development of thermally conductive packing for gas separation. *Carbon*, 41:1715–27, 2003.
- O.A. MEYER et T.W. WEBER : Nonisothermal adsorption in fixed beds. *AIChE Journal*, 13:457–65, 1967.
- E. MORETTI: Comparative cost studies. In Volatile Organic Compounds (VOC) recovery seminar, pages 5-9, Cincinnati, OH, USA, 1998. EPA.
- J. MUGGE, H. BOSCH et T. REITH : Measuring and modelling gas adsorption kinetics in single porous. *Chemical Engineering Science*, 56:5351–60, 2001.
- K. NIESZPOREK : The theoretical study of the effects accompanying mixed-gas adsorption by using the non-ideal adsorbed solution theory and the Flory-Huggins activity coefficient equation. *Applied Surface Science*, 227:205–14, 2004.
- K. NIESZPOREK et W. RUDZINSKI : On the enthalpic effect accompanying the mixedgas adsorption on heterogeneous solid surfaces : a theoretical description based on the integral equation approach. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 196:51-61, 2002.
- K. NIEZPOREK : Theoretical description of the calorimetric effects accompanying the mixed-gas adsorption equilibria by using the ideal adsorbed solution theory. *Langmuir*, 18:9334-41, 2002.
- J.P. OLIVIER : The determination of surface energetic heterogeneity using model isotherms calculated by density functional theory. 5<sup>th</sup> international conference on the fundamentals of adsorption, Pacific Grove, CA, USA, 1995a.
- J.P. OLIVIER : Modeling physical adsorption on porous and nonporous solids using density functional theory. *Journal of Porous Materials*, 2:9–17, 1995b.
- C.Y. PAN et D. BASMADJIAN : An analysis of adiabatic sorption of single solutes in fixed beds : pure thermal wave formation and its practical implications. *Chemical Engineering Science*, 25:1653-64, 1970.
- H. PAN, J.A. RITTER et P.B. BALBUENA : Examination of the approximations used in determining the isosteric heat of adsorption from the Clausius-Clapeyron equation. *Langmuir*, 14:6323-7, 1998.
- J.H. PARK, J.N. KIM, S.H. CHO, J.D. KIM et Yang R.T. : Adsorber dynamics and optimal design of layered beds for multicomponent gas adsorption. *Chemical Engineering Science*, 53:3951–63, 1998.
- R.H. PERRY et D.W. GREEN, éditeurs. Perry's chemical engineers' handbook. McGraw-Hill : New-York, USA, 7<sup>ème</sup> édition, 1997.
- P.E. PETERS, R.S. SCHIFFINO et P. HARRIOT : Heat transfer in packed-tube reactor. Industrial & Engineering Chemistry Research, 27:226-33, 1988.

- L.J. PETROVIC et G. THODOS : Mass transfer in the flow of gases through packed beds. Industrial Engineering Chemistry Fundamentals, 7:274, 1968.
- S. POLESEK-KARCZEWSKA : Effective thermal conductivity of packed beds of spheres in transient heat transfer. *Heat and Mass Transfer*, 39:375–80, 2003.
- V. PONEC, Z. KNOR et S. CERNY : Adsorption on solids, English translation. Butterworth : Londres, Angleterre, 1974.
- P. PRÉ, F. DELAGE, C. FAUR-BRASQUET et P. LE CLOIREC : Quantitative structure activity relationships (QSAR) for the prediction of VOCs adsorption and desorption energies onto activated carbon. *Fuel Processing Technology*, 77:345–51, 2002a.
- P. PRÉ, F. DELAGE et P. LE CLOIREC : Modeling the exothermal nature of VOC adsorption to prevent activated carbon bed ignition. In K. HANETO et Y. HANZAWA, éditeurs : Fundamentals of adsorption 7, pages 700-7, Chiba, Japan, 2001.
- P. PRÉ, F. DELAGE et P. LE CLOIREC : A model to predict the adsorber thermal behavior during treatment of volatile organic compounds onto wet activated carbon. *Environmental Science and Technology*, 36:4681–8, 2002b.
- M.J. PRAKASH, M. PRASAD et K. SRINIVASAN : Modeling of thermal conductivity of charcoal-nitrogen adsorption beds. *Carbon*, 38:907–13, 2000.
- I. PRASETYO, H.D. DO et D.D. DO : Surface diffusion of strong adsorbing vapours on porous carbon. *Chemical Engineering Science*, 57:133-41, 2002.
- M. REMESIKOVA : Solution of convection-diffusion problems with nonequilibrium adsorption. Journal of Computational and Applied Mathematics, 169:101–16, 2004.
- P.J. REUCROFT et D. RIVIN : Gas/vapor flow microcalorimetry on porous carbons I. heat of adsorption of toluene on microporous carbon. *Carbon*, 35:1067-71, 1997.
- P.J. REUCROFT et D. RIVIN : Gas/vapor flow microcalorimetry on porous carbons II. heat of adsorption of toluene on microporous/mesoporous carbons. *Thermochimica* Acta, 328:19–24, 1999.
- S.P. RIGBY : Predicting surface diffusivities of molecules from equilibrium adsorption isotherms. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical Engineering Aspects*, 262:139–49, 2005.
- F. ROUQUEROL, J. ROUQUEROL et K. SING : Adsorption by powders and porous solids, principles, methodology and applications. Academic Press : London, Angleterre, 1999.
- D.M. RUTHVEN : Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley and Sons : New-York, USA, 1984.
- D.M. RUTHVEN, S. FAROOQ et K.S. KNAEBEL : *Pressure swing adsorption*. John Wiley and Sons : New-York, USA, 1994.
- D.M. RUTHVEN, H.F. TEZEL, J.S. DEVGUN et T.S. SRIDHAR : Adsorptive separation of Kr from N<sub>2</sub> part I. adsorbent screening studies. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 62:526–34, 1984.

- G. RYCHLICKI et A.P. TERZYK : Energetics of methane adsorption on microporous activated carbons. *Journal of Thermal Analysis*, 45:1183–7, 1995.
- A. SERBEZOV et S.V. SOTIRCHOS : Mathematical modeling of multicomponent nonisothermal adsorption in sorbent particles under pressure swing conditions. Adsorption, 4:93-111, 1998.
- T.K. SHERWOOD, R.L. PIGFORD et C.R. WILKE : Mass transfer. McGraw-Hill : New-York, USA, 1975.
- F. SIPERSTEIN, R.J. GORTE et A.L. MYERS : A new calorimeter for simultaneous measurements of loading and heats of adsorption from gaseous mixtures. *Langmuir*, 15:1570–6, 1999.
- S. SIRCAR et D.V. CAO: Heat of adsorption. *Chemical Engineering Technology*, 25:945–8, 2002.
- S. SIRCAR et J.R. HUFTON : Why does the linear driving force model for adsorption kinetic work? *Adsorption*, 6:137–47, 2000.
- K. SIRKAR : Overview of VOC recovery technologies. In Volatile Organic Compounds (VOC) recovery seminar, pages 5–9, Cincinnati, OH, USA, 1998. EPA.
- N. SOLTYS : Procédés de traitements des COV ou composés organiques volatils. Techniques de l'Ingénieur, J3928.
- J.E.J. STAAGS : Estimating the thermal conductivity of chars and porous residues using thermal resistor networks. *Fire Safety Journal*, 37:107–19, 2002.
- H.F. STOECKLI : Microporous carbons and their characterization : the present state of the art. Carbon, 28:1-6, 1990.
- L.M. SUN, F. MEUNIER et G. BARON : Adsorption, procédés et application. Techniques de l'Ingénieur, J2731.
- Y. SUZIN, L.C. BUETTNER et C.A. LEDUC : Characterizing the ignition process of activted carbon. *Carbon*, 37:335-46, 1999.
- C. TIEN : Adsorption calculations and modeling. Series in Chemical Engineering. Butterworth-Heinemann : New-York, USA, 1994.
- A.M. TOLMACHEV et O.I. TRUBNIKOV : Molecular models for vapor adsorption on microporous adsorbents. *Carbon*, 40:1401–7, 2002.
- J. TOTH : Adsorption theory, modeling and analysis, volume 107 de Surfactant Science Series. Marcel Dekker : New-York, USA, 2002.
- E. TSOTAS et H. MARTIN : Thermal conductivity of packed beds : a review. *Chemical Engineering and Processing*, 22:19–37, 1987.
- USEPA : Fire hazard from carbon adsorption deodorizing systems. Office of Solid Waste and Emergency Response, EPA 550-F-97-002e, 1997.
- USEPA : Choosing an adsorption system for VOC : carbon, zeolite or polymers? Office of Air Quality, EPA 456-F-99-004, 1999.

- N. VAHDAT : Theoretical study of the performance of activated carbon in the presence of binary vapor mixtures. *Carbon*, 35:1545–57, 1997.
- H.K. VERSTEEG et W. MALALASEKERA : An introduction to computational fluid dynamics, the finite volume method. Pearson Prentice Hall : Harlow, USA, 1995.
- N. WAKAO et T. FUNAZKRI : Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds. *Chemical Engineering Science*, 33:1375–84, 1978.
- K. WANG, Q. SHIZHANG et X. HU: Study of isosteric heat of adsorption and activation energy for surface diffusion of gases on activated carbon using equilibrium and kinetics information. *Separation and Purification Technology*, 34:165–76, 2004.
- R.P. WESOLOWSKI, P.A. GAUDEN, A.P. TERZYK et S. FURMANIAK : The applicability of the numerical algorithm for the evaluation of isosteric heat of adsorption. *Carbon*, 42:53–8, 2004.
- G.O. WOOD : Affinity coefficients of the Polanyi/Dubinin adsorption isotherm equations. a review with compilations and correlations. *Carbon*, 39:343–56, 2001.
- G.O. WOOD : Review and comparison of D/R models of equilibrium adsorption of binary mixtures of organic vapors on activated carbons. *Carbon*, 40:231–9, 2002a.
- G.O. WOOD : A review of the effects of covapors on adsorption rate coefficients of organic vapors adsorbed onto activated carbon from flowing gases. *Carbon*, 40:685–94, 2002b.
- J. WU, L.G. HAMMARSTRÖM, O. CLAESSON et I. FANGMARK : Modeling the influence of physico-chemical properties of volatile organic compounds on activated carbon adsorption capacity. *Carbon*, 41:1309–28, 2003.
- J. WU, M.E. STRÖMQVIST, O. CLAESSON, I. FÄNGMARK et L.G. HAMMARSTRÖM : A systematic approach for modelling the affinity coefficient in the Dubinin-Radushkevich equation. *Carbon*, 40:2587–96, 2002.
- R.T. YANG : Gas separation by adsorption processes. Imperial College Press : Londres, Angleterre, 1997.
- C. YAO: Extended and improved Langmuir equation for correlating adsorption equilibrium data. Separation and Purification Technology, 19:237-42, 2000.
- L. YONG et K. SUMATHY : Comparison between heat transfer and heat mass transfer models for transportation process in an adsorbent bed. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47:1587–98, 2004.
- H. YOSHIDA et D.M. RUTHVEN : Dynamic behaviour of an adiabatic adsorption column - I. Chemical Engineering Science, 38:877-84, 1983.
- J.H. YUN, D.K. CHOI et H. MOON : Benzene adsorption and hot purge regeneration in activated carbon beds. *Chemical Engineering Science*, 55:5857–72, 2000.
- R.A. ZERBONIA, C.M. BROCKMANN, P.R. PETERSON et D. HOUSLEY : Carbon bed fires and the use of carbon canisters for air emissions control on fixed-roof tanks. *Journal* of Air & Waste Management Association, 51:1617–27, 2001.

H. ZHANG et D. CHENG : Mathematical model for a fixed bed adsorptive reactor. *Carbon*, 38:877–80, 2000.

## <u>Résumé :</u> Exothermicité de l'adsorption des composés organiques volatils en lit fixe de charbon actif : modélisation et validation expérimentale

Les Composés Organiques Volatils (COV) sont une large famille de polluants, dont une majorité a un effet direct ou indirect sur la santé humaine et l'environnement. Plusieurs procédés industriels ont été développés pour récupérer ou détruire ces polluants dans l'air, dont l'adsorption par des filtres de charbon actif. Pour de fortes concentrations en COV, l'énergie dégagée par l'adsorption peut engendrer des hausses de température au sein du filtre, qui occasionnent, d'une part, une diminution des capacités d'élimination mais peuvent aussi, d'autre part, entraîner l'inflammation de la colonne d'adsorption. Dans ce contexte, l'objectif de l'étude consiste à créer un outil de simulation numérique capable d'indiquer les meilleures conditions opératoires tout en respectant la sécurité, c'est-à-dire en évitant les risques d'inflammation du lit de charbon actif.

Afin de réaliser ce modèle, les dégagements énergétiques engendrés par l'adsorption ont été caractérisés par des mesures d'énergies d'adsorption pour de nombreux couples charbon actif - COV. L'analyse statistique des données a conduit à l'élaboration d'une corrélation pour prédire les énergies d'adsorption à partir des propriétés moléculaires et de texture du charbon actif employé. Suivant une approche similaire, l'influence de la température sur les capacités d'adsorption a été déterminée et modélisée pour un panel représentatif de charbons actifs et de COV, purs ou en mélange.

Un modèle pour simuler le procédé a été développé à partir de l'établissement des bilans massiques et enthalpiques ainsi que des équations de transfert de matière et d'équilibre d'adsorption. Les méthodes numériques requises pour résoudre le système d'équations différentielles partielles à traiter sont testées et comparées. La méthode numérique de lignes donne les résultats les plus rapides, les plus stables et les plus précis.

Les profils de concentration et de température au cours du temps sont directement confrontés aux mesures déterminées sur une unité expérimentale simulant les conditions réelles. Les temps de percée et les élévations maximales de température au cœur du filtre sont convenablement modélisés. Une analyse paramétrique propose une étude séparée de chaque terme du modèle et permet de distinguer les principaux paramètres opératoires et leurs influences sur les courbes de percée ainsi que sur les profils de température.

**Mots-clés :** Adsorption – Charbon Actif – Composé Organique Volatil – Exothermicité – Modélisation – Energie d'adsorption – Isotherme – Adsorbeur – Risques et Sécurité

# <u>Abstract:</u> Exothermicity of the adsorption of volatile organic compounds onto activated carbon beds: modeling and experimental study

Adsorption on fixed activated carbon bed is a common process applied for volatile organic compound (VOC) recovery. Its high efficiency is interesting for industrial air treatment units. However, adsorption of VOC by activated carbon is an exothermic process, which may bring about ignition risks when high levels of pollutants have to be treated. The objective of this study is therefore to set up a numerical model to predict the best operating conditions for efficient VOC removal by activated carbon filters in a process safety.

In order to build that model, adsorption energies were measured for a wide range of VOC and several types of activated carbons. A statistical analysis was then conducted on the experimental database. The model enabled to compute adsorption energies from the molecular properties of VOC and the physical characteristics of activated carbons. Likewise, adsorption capacities were determined for a variety of VOC, pure or in mixtures.

The numerical model was developed taking into account mass and heat balances as well as adsorption kinetics and equilibria. Various numerical methods were used in order to solve this set of partial differential equations. From the comparison, numerical method of lines was shown to be the quickest and most accurate method.

The profiles and breakthrough curves measured in a lab-scale adsorption column, representative of industrial conditions, were compared to simulation results. Good correlations were found between experimental data and simulation results. A parametric study was performed to determine the weight of operating conditions on the temperature and on the capacity of the filter.

**Keywords:** Adsorption – Activated Carbon – Organic Volatile Compound – Exothermicity – Modeling – Adsorption Energies – Isotherm – Adsorber – Process safety

Discipline : Sciences pour l'Ingénieur (Génie des Procédés)