



Analyse et modélisation du comportement des caissons d'épuration de l'air équipant les engins de chantier pour la protection des opérateurs contre les gaz et vapeurs

Cristian Cardenas

► To cite this version:

Cristian Cardenas. Analyse et modélisation du comportement des caissons d'épuration de l'air équipant les engins de chantier pour la protection des opérateurs contre les gaz et vapeurs. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2021. Français. <NNT : 2021LORR0090>. <tel-03356086>

HAL Id: tel-03356086

<https://hal.science/tel-03356086v1>

Submitted on 27 Sep 2021

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

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



HAL Authorization



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Analyse et modélisation du comportement des caissons d'épuration de l'air équipant les engins de chantier pour la protection des opérateurs contre les gaz et vapeurs

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 18 mai 2021

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université de Lorraine

Spécialité Génie des Procédés, des Produits et des Molécules

par

Cristian CARDENAS

Composition du jury

Rapporteurs : Mélaz Tayakout-Fayolle, Professeure, Université de Lyon 1, Villeurbanne
José Paulo Barbosa Mota, Professeur, Université nouvelle de Lisbonne, Portugal

Examineurs : Abderrazak M. Latifi, Professeur, Université de Lorraine, Nancy
Cécile Vallières, Professeure, Université de Lorraine, Nancy
Stéphanie Marsteau, Docteur-Ingénieur, INRS, Vandœuvre-lès-Nancy
Romain Chauveau, Docteur-Ingénieur, Air Liquide, Jouy-en-Josas

Invités : Bénédicte Tonnellier, Ingénieur, Carsat Sud Est, Marseille
Laurent Marchal, Ingénieur, SP Defense, Honeywell, Villers-Cotterets

Mis en page avec la classe thesul.

Remerciements

Je remercie tout d'abord Monsieur Abderrazak M. Latifi mon directeur de thèse, de m'avoir accueilli dans l'axe de recherche « Procédés, Réacteurs, Intensification, Membranes, Optimisation » au sein de l'équipe « Process Systems Engineering » pour réaliser ce travail. Je lui témoigne ma profonde gratitude pour son soutien, son expérience, sa patience, ses observations et commentaires qui m'ont aidé à comprendre les phénomènes et à établir une base solide pour le développement de cette thèse.

Je remercie également Madame Cécile Vallières, ma codirectrice de thèse, de m'avoir accueilli dans l'axe de recherche « Procédés pour l'Environnement, la Sécurité et la Valorisation des Ressources » au sein de l'équipe « Sécurité Aérosols Filtration Explosions », afin de me faire profiter de son expérience et de ses compétences d'expert en adsorption.

Je tiens à remercier Madame Stéphanie Marsteau et Madame Léa Sigot, qui ont codirigé ce travail, pour leurs précieux conseils et surtout leur chaleureuse attention.

Je voudrais remercier Madame Mélaz Tayakout-Fayolle et Monsieur José Paulo Barbosa Mota d'avoir pris le temps d'évaluer ce travail. J'adresse ma gratitude à madame Bénédicte Tonnellier et messieurs Romain Chauveau et Laurent Marchal pour avoir fait partie de mon jury de thèse. Leurs présences dans le jury m'honore. Je vous remercie pour leur relecture attentive et leurs remarques constructives, qui ont donné lieu à une discussion très intéressante lors de la soutenance.

J'adresse aussi mes remerciements à Flora Esposito, Aurélien Gerard, Jean Baptiste, Stefan Evens et Jhoan Guerrero pour leur investissement au cours de leur stage master. Leurs expériences s'inscrivent dans le cadre des travaux expérimentaux et de modélisation menés au cours de ce doctorat.

Je voudrais adresser ma gratitude à Hubert Monnier, Jean-Pierre Leclerc, Eric Silvente, Fabien Gérardin, Marie-Thérèse Leclerc, Sandrine Chazenet, Denis Bémer, Mathieu Marchal, Maria Jimenez, Nassim Khirouni, Armelle Orel, Julien Simard, Stephanie Pacault, Naima Gaudel, Florine Delachaux, Patrick Martin, Francois Brand pour l'accueil chaleureux au sein des locaux de l'INRS.

J'en arrive maintenant aux personnes avec qui j'ai passé une grande partie de cette thèse, Dr. Alexis Courtais "SC" avec qui j'ai partagé mon bureau et pour toutes les pauses café du matin, sa disponibilité et son aide notamment dans la validation statistique des modèles, Ilias Bouchkira pour ses conseils dans l'estimation des paramètres "et Oui mon gars", Fatima et Sanae pour leurs conseils sur le code Matlab, Andres, Cindy et Thomas pour les soirées, les repas, les jeux de société. Grâce à vous j'ai pu passer dans une ambiance conviviale, pleine de bonnes anecdotes et surtout de rires, je vous remercie du fond du cœur.

Je souhaite également remercier ma famille d'amis passionnés par la danse Grégory, Cindy, Fabian, Justine, Coralie, Amal, Louanne, Fanny, Ludivine, Pierre, Sylvie, Virginie, Stéphanie, Christelle, Francis, Jonathan qui m'ont soutenu et m'ont fait sentir chez moi.

J'aimerais remercier mes parents, mes grands-mères, mes deux sœurs, mon neveu pour leur amour et leur soutien durant toutes ces années.

*“Si vous ne pouvez pas modéliser votre procédé,
c’est que vous ne le comprenez pas.
Et si vous ne le comprenez pas,
vous ne pourrez pas l’améliorer.
Et si vous ne pouvez pas l’améliorer,
vous ne pourrez pas être compétitif.”*

—
A. M. Latifi

Table des matières

	Page
Table des figures	xiii
Liste des tableaux	xix
Nomenclature	xxi
Introduction générale	1
Chapitre 1 Synthèse bibliographique	7
1.1 Introduction	8
1.2 Adsorption d'ammoniac sur charbon actif	8
1.2.1 Chimie de surface des charbons actifs	10
1.2.2 Imprégnation du charbon actif	11
1.3 Adsorption d'ammoniac sur charbon actif dopé au sel de zinc	11
1.4 Adsorption - Aspects théoriques	14
1.5 Isothermes d'adsorption	15
1.5.1 Modèle de Henry	16
1.5.2 Modèle de Langmuir	16
1.5.3 Modèle de Freundlich	17

1.5.4	Modèle de Sips (Langmuir-Freundlich)	17
1.5.5	Modèle de Toth	18
1.6	Mécanismes généraux de l'adsorption	18
1.7	Cinétique de transfert de matière	21
1.7.1	Caractéristiques du transfert de matière externe	21
1.7.2	Caractéristiques du transport de matière interne dans les macropores	23
1.7.2.1	Diffusion moléculaire	24
1.7.2.2	Diffusion de Knudsen	25
1.7.2.3	L'écoulement visqueux	26
1.7.2.4	Diffusion de surface	27
1.7.2.5	Combinaison des résistances de diffusion macroporeuse	28
1.7.3	Caractéristique de transport de matière interne microporeuse	29
1.7.4	Cinétique de sorption	32
1.7.4.1	Contrôle de la cinétique par la résistance du film de fluide externe	33
1.7.4.2	Contrôle de la cinétique par la diffusion dans les micropores	34
1.7.4.3	Contrôle de la cinétique par la diffusion dans les macropores	34
1.7.4.4	Modèle de force motrice linéaire (LDF)	35
1.7.4.5	Temps caractéristiques des différents transferts	35
1.8	Dispersion axiale	36
1.9	Dynamique de l'adsorption	38
1.10	Conclusion	40
Chapitre 2 Modélisation d'un procédé d'adsorption de l'ammoniac sur charbon actif dopé		43
2.1	Introduction	44

2.2	Hypothèses des modèles	44
2.3	Modèles du procédé d'adsorption	44
2.4	Modèle à une échelle	45
2.4.1	Modèle de Fick	45
2.4.2	Modèle LDF	47
2.5	Modèles multi-échelle	50
2.5.1	Transport de matière intra-particulaire dans les macropores	52
2.5.2	Transport de matière intracristalline	55
2.6	Conclusion	57
Chapitre 3 Caractérisation des adsorbants utilisés		59
3.1	Introduction	60
3.2	Morphologie et composition chimique	60
3.3	Distribution de taille des pores	62
3.3.1	Distribution de taille macroporeuse	63
3.3.2	Distribution de taille méso et microporeuse	65
3.3.3	Détermination de la surface spécifique	68
3.3.4	Caractéristiques de la porosité	70
3.3.5	Isothermes d'adsorption de l'eau	71
3.4	Masse volumique	73
3.4.1	Masse volumique du solide	73
3.4.2	Masse volumique de la particule	75
3.4.3	Masse volumique apparente de la particule	75
3.4.4	Masse volumique réelle de la particule	76
3.5	Mesures des isothermes d'adsorption d'ammoniac	77

3.5.1	La méthode thermogravimétrique	77
3.5.2	Procédure expérimentale	79
3.6	Mesures des fronts de percée	80
3.6.1	Procédure expérimentale	82
3.6.2	Exploitation des fronts de percée	82
3.7	Conclusion	84
 Chapitre 4 Analyse de l'estimabilité des paramètres appliquée aux isothermes d'adsorption		87
4.1	Introduction	88
4.2	Méthode d'estimabilité des paramètres	88
4.2.1	Algorithme d'orthogonalisation	89
4.2.2	Valeur du seuil d'estimabilité	91
4.2.3	Avantages et limites de la méthode	92
4.2.4	Sensibilités globales des paramètres	92
4.2.4.1	Méthode de Sobol	92
4.2.4.2	Indices de Sobol	93
4.2.4.3	Estimation des indices de Sobol par Monte Carlo	95
4.3	Analyse d'estimabilité des paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption	96
4.3.1	Modèles d'adsorption d'ammoniac sur du charbon actif dopé	96
4.3.2	Estimation des indices de Sobol pour les modèles d'adsorption d'ammoniac sur charbon actif dopé	98
4.3.3	Résultats de l'analyse d'estimabilité	100
4.3.4	Valeur optimale du seuil d'estimabilité des paramètres	101
4.3.5	Identification des paramètres estimables	103
4.3.5.1	Évaluation de la précision des paramètres	103

4.3.5.2	Performance des prédictions du modèle	104
4.3.5.3	Résultats de l'identification des paramètres estimables . . .	105
4.3.6	Effet de l'équilibre sur la cinétique d'adsorption	107
4.4	Conclusions	108
 Chapitre 5 Analyse du procédé d'adsorption d'ammoniac sur charbon actif dopé : modélisation et simulation		111
5.1	Introduction	112
5.2	Mesures expérimentales des fronts de percée	112
5.3	Simulation de la colonne d'adsorption à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics®	121
5.3.1	Création de la géométrie	121
5.3.2	Définition des équations physiques	121
5.3.3	Définition des conditions initiales et aux limites	122
5.3.4	Spécification des variables de couplage	122
5.3.5	Génération du maillage	122
5.3.6	Résolution numérique	123
5.3.7	Simulations des fronts de percée d'adsorption d'ammoniac sur charbon actif dopé	123
5.4	Analyse d'estimabilité des paramètres pour les modèles d'adsorption	124
5.5	Identification des paramètres à partir des fronts de percée mesurés	125
5.5.1	Influence du modèle d'isotherme d'adsorption	129
5.5.2	Analyse des résistances aux transferts de matière	131
5.6	Validation des modèles	132
5.7	Effet du débit d'alimentation	136
5.8	Effet de la concentration d'ammoniac en entrée	137
5.9	Effet de la longueur du lit	139

5.10	Effet de la porosité du lit et de la particule	139
5.11	Conclusions	140
Chapitre 6 Simulation de l'écoulement d'un gaz dans un caisson filtrant pour engin de chantier		143
6.1	Introduction	144
6.2	Technologies des cabines pressurisées à air épuré (CPAE)	144
6.3	Hypothèses du modèle	145
6.4	Modélisation de l'écoulement	146
6.5	Modèles de turbulence	146
6.5.1	Modèles algébriques	147
6.5.2	Modèles à une équation	147
6.5.3	Modèles à deux équations	148
6.5.3.1	Modèle de turbulence ($k - \varepsilon$)	148
6.5.3.2	Modèle de turbulence ($k - \omega$)	150
6.6	Écoulement dans un milieu poreux	150
6.7	Distribution des temps de séjour dans le caisson	151
6.8	Simulation du caisson avec le logiciel COMSOL Multiphysics®	152
6.8.1	Propriétés physiques et géométrie du caisson	152
6.8.2	Définition des équations physiques	153
6.8.3	Définition des conditions initiales et aux limites	154
6.8.4	Génération du maillage	155
6.9	Résultats de la simulation du caisson d'épuration	156
6.9.1	Vérification du profil turbulent dans une conduite	156
6.9.2	Profils de vitesse et pression dans un caisson vide	157

6.9.3	Profils de vitesse et pression pour un caisson d'épuration avec un lit de charbon au milieu	159
6.9.4	Profils dans un caisson d'épuration avec un conduit de ventilation à la sortie	161
6.10	Conclusions	164
Conclusions générales & perspectives		167
Bibliographie		188
Annexes		189
Annexe A Analyse des micropores		191
A.1	La théorie de Dubinin sur le remplissage des micropores	191
A.2	La théorie de la densité fonctionnelle	193
A.3	Détermination de la surface spécifique	194
Annexe B Corrélations utilisées pour estimer les paramètres des modèles		197
B.1	Diffusion binaire ou moléculaire	197
B.2	Viscosité dynamique	198
B.3	Diffusion de Knudsen	198
B.4	Diffusion de mélange	199
B.5	Diffusion dans les pores	199
B.6	Diffusion dans la particule	199
B.7	Porosité du lit de charbon actif	199
B.8	Vitesse superficielle et interstitielle	200
B.9	Coefficient de transfert de matière externe du film	200
B.10	Coefficient de dispersion axiale	201

B.11 Coefficient de transfert de matière globale	201
Annexe C Estimation des erreurs de mesure expérimentale	203
C.1 Estimation d'erreur de la masse volumique du solide	203
C.2 Estimation d'erreur de la masse volumique du lit de charbon actif	204
C.3 Estimation d'erreur de la porosité du lit	205
C.4 Estimation d'erreur de la vitesse superficielle	205
C.5 Estimation d'erreur de la vitesse interstitielle	206
C.6 Estimation des erreurs pour le calcul du temps de passage	207
Annexe D Test de validation	209

Table des figures

0.1	Cabine avec caisson de purification d'air (Bémer et al., 2015).	3
1.1	Représentation des groupes fonctionnels acides (en rouge) - basiques (en vert) oxygènes à la surface des charbons actifs : (a)groupes carboxyl,(b)lactone, (c)hydroxyle, (d)carbonyl, (e)quinone, (f)éther, (g) γ -pyrone, (h) anhydride carboxylique, (i)chromene, (j)lactol et (k) π densité électronique (Bandosz et Ania, 2006).	10
1.2	Représentation de l'imprégnant sur la surface du charbon actif (Fortier, 2007).	11
1.3	Représentation schématique de la physisorption d'ammoniac sur charbon actif.	12
1.4	Représentation de l'interaction de l'ammoniac (Base de Lewis) via l'électron de pair solitaire (Feng et al., 2005).	12
1.5	Représentation schématique de la chimisorption d'ammoniac sur charbon actif.	13
1.6	Représentation schématique de la chimisorption d'ammoniac sur charbon actif imprégné du sulfate de zinc (ZnSO_4).	14
1.7	Classification IUPAC des isothermes d'adsorption (Sing et al., 1985).	16
1.8	Mécanisme d'adsorption et désorption (Scacchi et al., 2011).	19
1.9	Transfert à la surface externe d'une particule.	22
1.10	Mécanisme de diffusion moléculaire.	24
1.11	Mécanisme de diffusion de Knudsen.	25
1.12	Écoulement de Poiseuille.	26
1.13	Mécanisme de diffusion de surface.	27
1.14	Résistance équivalente de la combinaison des résistances de la diffusion macroporeuse.	28
1.15	Deux types courants d'adsorbants microporeux : (a) particule homogène avec une large gamme de distribution de taille de pores et (b) particule imprégnée par des microparticules microporeuses donnant lieu à une distribution bien définie de la taille de pores.	31

1.16 Schéma montrant la forme du profil de concentration transitoire à travers une particule adsorbante bi-poreuse (Kärger et al., 2012).	32
1.17 Front de percée (Le Cloirec, 2003).	39
2.1 Bilan de matière prenant en compte la colonne et la particule de charbon actif.	45
2.2 Bilan de matière prenant en compte trois échelles.	51
3.1 Clichés des charbons actifs obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB).	61
3.2 Clichés MEB et spectres EDX du charbon actif de type A.	61
3.3 Clichés MEB et spectres EDX du charbon actif de type K.	62
3.4 Volume poreux cumulé en fonction de la pression pour le charbon actif de type A et K.	64
3.5 Volume poreux cumulé et relatif en fonction du diamètre des pores pour le charbon actif de type A et K.	64
3.6 Principe de la manométrie d'adsorption.	65
3.7 Isothermes d'adsorption du diazote à 77 K et du dioxyde de carbone à 273 K sur charbon actif de type A (CAA) et K (CAK).	66
3.8 Volume poreux cumulé en fonction du diamètre des pores pour le charbon actif de type A et K.	67
3.9 Isothermes d'adsorption du diazote à 77K pour les charbons actifs de type A et K respectivement.	69
3.10 Linéarisation des isothermes d'adsorption et désorption de du diazote à 77K pour les charbons actifs de type A et K respectivement.	69
3.11 Cliché d'une particule de charbon actif : (1) fractures et pores ouverts, (2) pores fermés.	70
3.12 Isothermes d'adsorption de l'eau à 20 °C pour les charbons actifs de type A et K.	72
3.13 Classification des boucles d'hystérèse d'adsorption-désorption (Sing et al., 1985).	73
3.14 Pycnomètre AccuPyc 1330TC (Micromeritics, 2021) - photo et diagramme de fonctionnement simplifié.	74
3.15 Pycnométrie à eau (éthanol).	75
3.16 Représentation graphique du volume que les molécules d'eau ou d'éthanol occupent (en bleu) dans les particules de charbon actif.	75
3.17 Masse volumique réelle de la particule.	76
3.18 Analyseur thermo-gravimétrique de Setaram (2010) Instrumentation.	78

3.19	Prise en masse d'un échantillon de charbon actif en fonction du temps et reconstitution de l'isotherme d'adsorption.	79
3.20	Dispositif expérimental utilisé pour la mesure des fronts de percée.	80
3.21	Principe de fonctionnement du détecteur à photoionisation.	81
3.22	Courbe d'étalonnage du détecteur PID.	82
3.23	Exemple de front de percée obtenu à une concentration de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$	83
4.1	Schéma du modèle de Sips ou de Toth.	98
4.2	Sensibilités globales obtenues à 288, 303 et 313 K, et à une concentration d'ammoniac de $0,002$ à $0,066 \text{ mol.m}^{-3}$ – à gauche pour le modèle de Sips et à droite pour le modèle de Toth.	100
4.3	Effet du nombre de paramètres estimés sur la valeur de la fonction objectif pour l'estimation des paramètres.	102
4.4	Effet du nombre de paramètres estimés sur la valeur du critère de sélection r_{cc} .	102
4.5	Comparaison entre les mesures et les prédictions du modèle d'isotherme d'adsorption de Sips.	105
4.6	Comparaison entre les mesures et les prédictions du modèle d'isotherme d'adsorption de Toth.	106
4.7	Adsorption expérimentale de l'ammoniac dans du charbon actif à 15 et 40°C avec l'ajustement correspondant aux modèles cinétiques.	108
5.1	Effet de la concentration d'alimentation sur les fronts de percée de l'adsorption d'ammoniac sur charbon actif dopé à différents débits (a) $13,8 \text{ L.min}^{-1}$, (b) $9,0 \text{ L.min}^{-1}$, et (c) $4,4 \text{ L.min}^{-1}$	114
5.2	Effet du débit d'alimentation du gaz sur les fronts de percée d'ammoniac sur charbon actif dopé à une concentration de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$	114
5.3	Effet de la hauteur du lit sur les fronts de percée d'ammoniac sur charbon actif dopé à une concentration de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$ et un débit d'alimentation du gaz à $13,8 \text{ L.min}^{-1}$	115
5.4	Effet de la température de fonctionnement sur les fronts de percée d'ammoniac sur charbon actif dopé à une concentration de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$ et un débit d'alimentation du gaz à $13,8 \text{ L.min}^{-1}$	115
5.5	Effet du tassement du charbon actif dopé sur les fronts de percée d'ammoniac à une concentration de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$ et un débit d'alimentation du gaz à $13,8 \text{ L.min}^{-1}$	116

5.6	Effet de l'humidité relative sur les fronts de percée d'ammoniac sur charbon actif dopé à une concentration de $0,207 \text{ mol.m}^{-3}$ et un débit d'alimentation du gaz à 30 L.min^{-1}	116
5.7	Clichés MEB du charbon actif après un front en ammoniac avec une humidité de 90 %.	117
5.8	Analyse EDX des cristaux de charbon actif de type K après un front en ammoniac avec une humidité de 90 %.	117
5.9	Fronts de percée d'ammoniac sur charbon actif de type A à une concentration d'ammoniac de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$ et un débit d'alimentation du gaz de $13,8 \text{ L.min}^{-1}$	118
5.10	Cycles d'adsorption d'ammoniac sur charbon de type K à une concentration de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$ et un débit d'alimentation du gaz à 9 L.min^{-1}	118
5.11	Fronts de percée d'ammoniac sur charbon de type A, K et K modifié (saturation 2) à une concentration de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$ et un débit d'alimentation du gaz à 30 L.min^{-1}	119
5.12	Effet de la concentration d'alimentation sur les fronts de percée d'ammoniac sur charbon actif type K modifié à un débit de $13,8 \text{ L.min}^{-1}$	119
5.13	Isothermes d'adsorption expérimentales à partir des fronts de percée d'ammoniac sur charbon actif de type K et K modifié et l'isotherme obtenue par gravimétrie.	120
5.14	Géométrie et maillage de la colonne.	122
5.15	Simulation de différents modèles développés des fronts de percée d'ammoniac sur charbon actif dopé à une concentration de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$ et différents débits (a) $13,8 \text{ L.min}^{-1}$, (b) $9,0 \text{ L.min}^{-1}$ et (c) $4,4 \text{ L.min}^{-1}$	123
5.16	Comparaison des fronts de percée prédits avec les données expérimentales pour différents modèles (M1) LDF, (M2) fickien, (M3) Multi-échelles LDF, (M4) Multi-échelles fickien.	126
5.17	Profil radial de la concentration d'ammoniac dans la particule de charbon actif dopé.	128
5.18	Comparaison des fronts de percée prédits avec les données expérimentales utilisant l'isotherme de Sips dans le modèle LDF (M1S).	129
5.19	Comparaison des fronts de percée prédits et mesurés à une concentration de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$ et un débit de $13,8 \text{ L.min}^{-1}$ utilisant l'isotherme Sips dans le modèle LDF (M1S).	130
5.20	Représentation de la pente locale à différentes concentrations d'ammoniac et à différents débits d'alimentation du gaz.	130
5.21	Comparaison des fronts de percée mesurés et prédits à une concentration de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$ et un débit d'alimentation du gaz de $13,8 \text{ L.min}^{-1}$, en utilisant la pente locale dans le modèle (M1).	131

5.22	Validation des modèles en comparant les fronts de percée prédits avec des mesures expérimentales à différents débits de gaz et concentrations d'ammoniac.	133
5.23	Effet du débit d'alimentation de la colonne en utilisant le modèle multi-échelle. .	136
5.24	Effet du débit d'alimentation sur l'efficacité de la colonne à une concentration d'ammoniac de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$	137
5.25	Effet de la concentration d'ammoniac en entrée en utilisant le modèle multi-échelles.	138
5.26	Effet de la concentration d'ammoniac à l'entrée sur l'efficacité de la colonne à un débit de gaz de $13,8 \text{ L.min}^{-1}$	138
5.27	Effet de la longueur du lit sur l'efficacité de la colonne à un débit de $13,8 \text{ L.min}^{-1}$ et une concentration d'ammoniac de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$	139
5.28	Effet de la porosité du lit sur l'efficacité de la colonne à un débit de gaz de $13,8 \text{ L.min}^{-1}$ et une concentration d'ammoniac de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$	140
5.29	Effet de la porosité de la particule sur l'efficacité de la colonne à une débit de gaz de $13,8 \text{ L.min}^{-1}$ et une concentration d'ammoniac de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$	140
6.1	Caisson d'épuration Filagric K100 de l'entreprise Honeywell SP Défense	145
6.2	Concentration en traceur en entrée du système et sa réponse selon le type d'injection.	151
6.3	Géométrie du caisson d'épuration (a) Paroi externe (b) Paroi interne.	153
6.4	Domaines sélectionnées pour le calcul du nombre de Reynolds	153
6.5	Représentation des domaines d'entrée et de sortie dans le caisson d'épuration. . .	155
6.6	Représentation de la géométrie et maillage final du caisson d'épuration.	155
6.7	Représentation des lignes de coupe.	156
6.8	Profils de vitesse dans les conduites.	157
6.9	Lignes de courant de vitesse dans le caisson d'épuration vide.	158
6.10	Représentation des lignes de coupe du champ de pression dans le caisson vide. . .	158
6.11	Qualité du maillage du caisson d'épuration avec un lit de charbon à l'intérieur. .	159
6.12	Éléments de maillage avec une qualité inférieure à 0,15.	159
6.13	Représentation des lignes de courant et 5 coupes de vitesse à l'intérieur du caisson avec un lit de charbon au milieu.	160
6.14	Coupes de pression dans le caisson avec un lit de charbon au milieu.	160
6.15	Fonction de distribution des temps de séjour.	161
6.16	Qualité du maillage du caisson d'épuration avec un conduit de ventilation à la sortie.	162

6.17 Lignes de courant et flèches de magnitude de vitesse dans le caisson d'épuration avec un conduit de ventilation à la sortie.	162
6.18 Profils de vitesse à l'intérieur du lit de charbon.	163
6.19 Profils de pression	163
A.1 Représentation schématique de l'adsorption selon la théorie du potentiel de Polanyi (Yang, 1997).	192
D.1 Données expérimentales à une concentration de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$ et un débit de 17 L.min^{-1} (a) front de percé (b) distribution temporelle du front de percée.	209
D.2 Fonction de distribution normalisée et la fonction de distribution normalisés.	210
D.3 Comparaison entre la fonction de répartition normalisée cumulée et la fonction de distribution normalisée du front de percée mesure.	210

Liste des tableaux

1.1	Réactions qui ont lieu à la surface du charbon actif imprégné (Bansal et Goyal, 2005; Petit et al., 2007).	9
1.2	Différences entre la physisorption et la chimisorption (Králík, 2014).	20
1.3	Corrélations des coefficients de transfert de matière.	22
1.4	Corrélations pour l'estimation du coefficient de dispersion axiale.	38
3.1	Macroporosité et mésoporosité par porosimétrie au mercure.	64
3.2	Microporosité par mesure de l'isotherme d'adsorption d' N_2 à 77 K	68
3.3	Microporosité par mesure de l'isotherme de CO_2 à 273 K	68
3.4	Surface spécifique du charbon actif de type A et K	70
3.5	Résumé des caractéristiques des pores des charbons actifs.	71
3.6	Masse volumique du solide.	74
3.7	Masse volumique apparente du charbon actif dopé mesurée par pycnométrie à l'eau et à l'éthanol.	76
3.8	Masse volumique réelle des particules de charbon actif de type K.	77
3.9	Caractéristiques de la colonne de lit granulaire	81
4.1	Intervalles d'étude pour chaque paramètre.	98
4.2	Analyse d'estimabilité des paramètres du modèle de Sips.	101
4.3	Analyse d'estimabilité des paramètres du modèle de Toth.	101
4.4	Valeurs des paramètres identifiées du modèle de Sips.	105
4.5	Valeurs des paramètres identifiées du modèle de Toth.	106
5.1	Expériences réalisées sur la colonne pilote.	113

5.2	Définition des équations physiques dans Comsol Multiphysics®.	122
5.3	Analyse d'estimabilité des paramètres des modèles d'adsorption.	125
5.4	Valeurs identifiées des paramètres du modèle LDF - M1.	126
5.5	Valeurs identifiées des paramètres du modèle fickien - M2.	126
5.6	Valeurs identifiées des paramètres du modèle multi-échelles LDF - M3.	127
5.7	Valeurs identifiées des paramètres du modèle multi-échelles fickien - M4.	127
5.8	Valeurs du coefficient de transfert de matière externe du film et de la dispersion axiale à différents débits.	127
5.9	Valeurs des paramètres identifiées du modèle LDF - M1S.	129
5.10	Temps caractéristiques des différentes résistances au transfert de matière.	132
5.11	Critères de performance et validation des modèles de prédiction.	135
6.1	Caractéristiques du filtre Filagric 100 K.	152
6.2	Calcul des nombres de Reynolds.	154
C.1	Mesures du volume solide.	203
C.2	Mesures du volume de lit.	204
C.3	Estimation du temps de passage pour le filtre Filagric K100 et la colonne pilote.	207
D.1	Valeur de la divergence entre la fonction de répartition normalisée cumulée et la fonction de distribution normalisée des fronts de percée mesures et prédits.	211

Nomenclature

Symboles latins

a_p	surface externe par unité de volume	($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$)
B_i	nombre adimensionnel de Biot matériel	(-)
b_∞	constante d'équilibre à une température infinie	($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)
b	constante d'équilibre	($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)
b_0	constante d'équilibre à une température de référence	($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)
B_{erg}	constante dans l'équation d'Ergun	(m^2)
C_μ	coefficient de modèle pour la viscosité turbulente	(-)
c	concentration de l'adsorbat dans la phase fluide	($\text{mol}.\text{m}^{-3}$)
$c^*, c_{pe _{r_p}}$	concentration de l'adsorbat au contact de la particule à l'équilibre	($\text{mol}.\text{m}^{-3}$)
c_0	concentration de l'adsorbat d'alimentation de la colonne	($\text{mol}.\text{m}^{-3}$)
c_{pe}	concentration de l'adsorbat dans la phase fluide à l'intérieur de la particule	($\text{mol}.\text{m}^{-3}$)
D_{ax}	dispersion axiale	($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_{col}	diamètre de la colonne	(m)
D_e	diffusion effective macroporeuse	($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
$D_{e'}$	diffusion effective globale dans le solide	($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_{ep}	diffusion de Poiseuille	($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_{fs}	surface de dimension fractale de l'adsorbant	(-)
D_{iel}	constante diélectrique	($\text{m}^{-3}.\text{kg}^{-1}.\text{s}^4.\text{A}^2$)
D_K	diffusion de Knudsen	($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
$D_{K'}$	diffusion totale dans les mesopores	($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_M	diffusion de mélange	($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_m	diffusion moléculaire ou binaire	($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_n	valeur de la divergence du test de Kolmogorov-Smirnov	(-)
D_n^*	valeur critique de la divergence du test de Kolmogorov-Smirnov	(-)
D_p	diffusion dans les pores	($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
$D_{p'}$	diffusion combinée	($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_s	diffusion de surface	($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_μ^*	coefficient de mobilité	($\text{m}.\text{mol}.\text{J}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
$D_{\mu 0}^*$	diffusion microporeuse corrigée à une température	($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_μ	diffusion microporeuse ou intracristalline	($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
$D_{\mu 0}$	diffusion microporeuse corrigée	($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
d_{mp}	diamètre des macropores	(m)
d_{pe}	diamètre moyen de la particule	(m)

d_{pore}	diamètre de pore	(m)
E_0	énergie caractéristique solide vers un adsorbat de référence	(J.mol ⁻¹)
IA	indice d'agrément	(-)
IAM	indice d'agrément modifié	(-)
J^{mse}	somme minimale des moindres carrés	(-)
k	énergie cinétique turbulente	(m ² .s ²)
k_B	constante de Boltzmann	(J.K ⁻¹)
k_f	coefficient de transfert de matière externe du film	(m.s ⁻¹)
k_{fr}	constante de Freundlich	(-)
k_H	constante de Henry	(-)
k_M	coefficient de résistance de surface globale	(m.s ⁻¹)
k_{LDF}	coefficient cinétique du transfert de matière global	(s ⁻¹)
$\hat{k}_{pe}$	pente locale d'adsorption moyennée	(-)
k_s	coefficient de résistance de surface	(m.s ⁻¹)
L	longueur de la colonne	(m)
ℓ	longueur caractéristique	(m)
L_{ES}	longueur de la zone d'équilibre	(m)
L_{UB}	longueur de la colonne inutilisée	(m)
L_{ZTM}	longueur de la zone de transfert de matière	(m)
M_A	masse molaire de l'ammoniac	(kg.mol ⁻¹)
M_B	masse molaire de l'air	(kg.mol ⁻¹)
m_{CA}	masse du charbon actif dans la colonne	(kg)
Pe	nombre adimensionnel de Péclet	(-)
p°	pression de saturation	(Pa)
p_t	pression totale	(Pa)
Q	chaleur d'adsorption	(J.mol ⁻¹)
q	quantité d'ammoniac de la phase adsorbée dans le solide	(mol.m ⁻³)
$\bar{q}$	concentration moyenne de l'ammoniac dans la phase adsorbée	(mol.m ⁻³)
$\hat{q}$	concentration locale instantanée d'ammoniac dans la phase adsorbée	(mol.m ⁻³)
$\hat{\hat{q}}$	quantité d'ammoniac adsorbée moyennée sur la particule	(mol.m ⁻³)
q_{ad}	quantité adsorbée d'ammoniac	(mol.kg ⁻¹)
q_e^*	quantité adsorbée à l'équilibre	(mol.m ⁻³)
q_e	quantité adsorbée à l'équilibre	(mol.kg ⁻¹)
q_m	quantité adsorbée maximale	(mol.kg ⁻¹)
r_m^*	rayon moléculaire du composant de référence	(m)
Re_p	nombre adimensionnel de Reynolds particulaire	(-)
R_{col}	rayon de la colonne	(m)
R_g	constante molaire des gaz parfaits	(J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
$RMSE$	fonction d'erreur quadratique moyenne	(-)
r	coefficient de corrélation de Pearson	(-)
r_c	rayon moyen du cristal	(m)
r_p	position radiale dans la particule	(m)
r_{mp}	rayon moyen des macropores	(m)
r_{pe}	rayon moyen de la particule	(m)
r_v	vecteur résiduel	(-)
r_μ	rayon moyen des micropores	(m)

s	facteur d'hétérogénéité de Sips	(-)
s_T	indice de sensibilité globale	(-)
Sc	nombre adimensionnel de Schmidt	(-)
Sh	nombre adimensionnel de Sherwood	(-)
s_0	facteur d'hétérogénéité de Sips à une température de référence	(-)
T	température	(K)
t	temps	(s)
T_0	température de référence	(K)
t_{kf}	temps caractéristique pour les résistances de transfert externe	(s)
t_{mp}	temps caractéristique de la diffusion macroporeuse	(s)
t_o	facteur d'hétérogénéité de Toth	(-)
t_{o0}	facteur d'hétérogénéité de Toth à une température de référence	(-)
t_p	temps de percée	(s)
t_s	temps de saturation	(s)
t_u	temps équivalent à la capacité utilisable	(s)
t_{st}	temps stœchiométrique	(s)
t_μ	temps caractéristique de la diffusion microporeuse	(s)
u	vitesse superficielle d'écoulement	(m.s ⁻¹)
v	vitesse interstitielle	(m.s ⁻¹)
$\bar{v}$	vitesse moléculaire moyenne	(m.s ⁻¹)
v_c	volume dans l'espace adsorbé	(m ³ .kg ⁻¹)
v_s	volume du solide	(m ³ .kg ⁻¹)
v_{pore}	volume des pores	(m ³ .kg ⁻¹)
v_{macro}	volume des macropores	(m ³ .kg ⁻¹)
v_{micro}	volume des micropores	(m ³ .kg ⁻¹)
w	fraction massique des cristaux dans la particule	(-)

Symboles grecs

α	constante dans les modèles de Sips et Toth	(-)
α_m^*	exposant caractéristique d'un composant adsorbé de référence	(-)
α_m	exposant caractéristique de la phase adsorbée	(-)
α_t	niveau de signification	(-)
β_a	coefficient d'affinité caractérisant la polarisabilité de l'adsorbat	(-)
β_{erg}	constante dans l'équation d'Ergun	(m ⁻¹)
γ_1, γ_2	constantes du coefficient de dispersion axiale	(-)
δ	épaisseur de la couche limitée	(m)
ΔF	changement d'énergie libre de l'adsorption	(J.mol ⁻¹)
Δp_t	pression différentielle à travers du lit	(Pa)
ε	taux de dissipation turbulente	(m ² .s ⁻³)
ε_b	porosité du lit	m _g ³ .m _{col} ⁻³
ε_{pe}	porosité dans la particule	m _g ³ .m _{pe} ⁻³
θ_s	taux de couverture des sites d'adsorption	(-)
μ	potentiel chimique de la phase adsorbée	(J.mol ⁻¹)
μ_f	viscosité dynamique du fluide	(Pa.s)
ρ_b	masse volumique apparente du lit	(kg.m ⁻³)
ρ_f	masse volumique du fluide	(kg.m ⁻³)
ρ_{pe}	masse volumique de la particule	(kg.m ⁻³)

ρ_s	masse volumique du squelette ou solide	(kg.m ⁻³)
σ_A	longueur caractéristique du potentiel de Lennard-Jonnes de l'ammoniac	(m)
σ_B	longueur caractéristique du potentiel de Lennard-Jonnes de l'air	(m)
τ_{pe}	facteur de tortuosité dans la particule	(-)
Φ_L	efficacité de la colonne	(-)
χ	constante dans les modèles de Sips et Toth	(-)
χ^2	test de khi deux non linéaire	(-)
Ω_{col}	section perpendiculaire au sens d'écoulement du fluid	(m ²)
Ω_D	intégrale de collision en fonction de la température	(-)

Indice

<i>col</i>	colonne
<i>g</i>	gaz
<i>i</i>	itération
<i>pe</i>	pellet ou particule
<i>mes</i>	mesures expérimentales
<i>mod</i>	prédiction du modèle

Abréviations

BDDT	Brunauer, Deming, Deming et Teller
BET	Brunauer, Emmett et Teller
CFD	mécanique des fluides numériques (computational fluid mechanics)
CPAE	cabines pressurisée à air épuré
DFT	distribution de la taille des pores
DMR	régulateurs de débit massique
DTS	distribution des temps de séjour
EDX	spectromètre à dispersion d'énergie
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
LDF	force motrice linéaire (Linear Driving Force)
MEB	microscopie électronique à balayage
MMA	méthode de déplacement des asymptotes
NTDFT	théorie fonctionnelle de la densité non-locale
PID	détecteur à photoionisation
RANS	Navier-Stokes moyennées par Reynolds
TGA	analyseur thermogravimétrique
ZTM	zone de transfert de matière

Introduction générale

Contexte de l'étude

L'ammoniac provoque des maladies respiratoires chroniques telles que l'asthme, la bronchite chronique des travailleurs lorsque l'exposition professionnelle est trop élevée. Le ministère chargé du Travail (Courtois et Cadou, 2016) a fixé une limite d'exposition professionnelle en France à l'ammoniac à 10 ppm. Les machines mécaniques utilisées dans les usines de compostage et de méthanisation fonctionnent généralement dans une atmosphère où la concentration ambiante d'ammoniac est supérieure à cette valeur limite (Dirrenberger et al., 2019). Dans de nombreux domaines d'activité, tels que le bâtiment et les travaux publics, le traitement et le recyclage des déchets et l'agriculture, des machines mécanisées équipées de cabines pressurisée à air épuré (CPAE) sont souvent utilisées, dont une représentation est schématisée sur la figure 0.1.

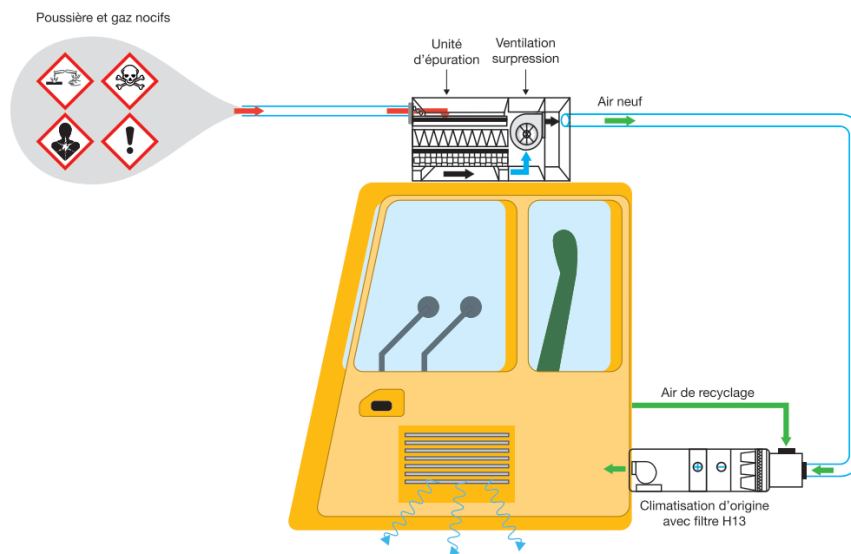


FIGURE 0.1 – Cabine avec caisson de purification d'air (Bémer et al., 2015).

L'objectif de ces cabines (voir figure 0.1) est notamment d'apporter, outre un confort de travail, une protection contre les différents risques potentiellement présents dans l'environnement d'évolution de l'engin comme les particules et/ou les gaz et vapeurs toxiques. Pour ce faire, la cabine (Bémer et al., 2015) est mise en surpression (> 100 Pa) par rapport à l'extérieur via un système de ventilation filtré et épuré. Le débit d'air introduit dans la cabine de pilotage est de l'ordre de 50 à 100 ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) selon les fabricants. Il existe plusieurs types de caissons commerciaux, certaines marques qui fabriquent ce type de matériel sont : Brotec, SP Défense, Nederman, Mann-Hummel, Baldwin, Donaldson, BMAIR, etc. Actuellement, l'installation de caisson d'épuration est très rarement proposée à l'achat de l'engin et s'effectue plutôt en retrofit. Ces caissons, lorsqu'ils sont prévus pour une protection vis-à-vis de polluants multiphasiques, sont composés d'un étage de préfiltration suivi d'un étage de filtration haute efficacité puis d'un étage d'adsorbants. Les fournisseurs proposent des configurations variées, de cartouches annulaires multicouches à une simple superposition de média plans adaptés. Si quelques études (Bémer et al., 2005; Organiscak et Schmitz, 2012) ont permis de qualifier l'efficacité des CPAE vis-à-vis de la protection contre les particules, il existe peu de données scientifiques et techniques sur les caissons d'épuration des gaz et vapeurs. Le domaine le plus riche en informations concernant l'adsorption de composés gazeux dangereux, en ce qui concerne la prévention de risques pro-

fessionnels, est celui de la protection respiratoire individuelle et ses normes associées ([Guimon, 2019](#)).

Le charbon actif est le premier matériau adsorbant utilisé à des fins de protection. Il est principalement choisi pour sa grande surface spécifique et son faible coût. Le charbon actif dopé avec du sulfate de zinc est le principal média équipant à ce jour les caissons d'épuration des engins pour épurer l'ammoniac. Ce média est le siège de réactions d'adsorption des phases gazeuses des polluants. Actuellement, les fabricants utilisent généralement des concentrations d'essai relativement élevées pour évaluer les performances des caissons d'épuration des engins. Ainsi, des exigences normatives existent comme dans le cas des engins agricoles et forestiers ([Cavallo, 2010](#)). Le problème de l'évaluation des performances des caissons installés dans les machines est principalement dû à la très longue durée de fonctionnement (plusieurs jours) et, d'autre part, il n'existe pas ou peu de contraintes en termes d'essais normatifs pour l'épuration de la phase gazeuse. Pour évaluer et améliorer les performances de la partie épuration des gaz et vapeurs, nous proposons de mener une étude expérimentale et une modélisation fine des phénomènes mis en jeu dans un caisson d'épuration pilote vis-à-vis de la capture de l'ammoniac.

Objectifs

L'objectif principal de cette thèse est de parfaire les connaissances techniques et scientifiques sur le fonctionnement des caissons adsorbants équipant les cabines pressurisées à air épuré (CPAE).

La méthodologie mise en œuvre repose sur le développement d'un modèle phénoménologique son identification et validation par l'expérience, et ensuite son exploitation pour optimiser la conception et le dimensionnement de ces caissons et maîtriser leur fonctionnement.

L'étude sera menée en s'inspirant du paradigme données-informations-connaissances-sagesse. En effet :

(i) un modèle mathématique fondé sur les phénomènes mis en jeu et décrit par des équations de bilans de matière, de chaleur, et de quantité de mouvement, de la thermodynamique et de la cinétique d'adsorption, sera développé (connaissances),

(ii) ce modèle mettra inévitablement en jeu des paramètres inconnus dont les valeurs appropriées ne sont pas toujours disponibles. La question sera alors de savoir s'ils (tous ou seulement une partie) peuvent être estimables à partir des mesures expérimentales disponibles. D'où l'intérêt de l'analyse d'estimabilité des paramètres, et de méthodes de conception d'expériences optimales pour éventuellement effectuer le minimum d'expériences (souvent très coûteuses) qui contiennent le maximum d'informations,

(iii) pour que le modèle soit validé, il doit être confronté à la réalité de l'expérience. Ainsi, les paramètres inconnus et estimables du modèle seront d'abord identifiés à partir de mesures disponibles, et ensuite les prédictions du modèle identifié seront comparées aux mesures obtenues dans des conditions opératoires différentes de celles qui ont servi pour son identification. Il est par conséquent clair que la qualité et la quantité des mesures expérimentales sont capitales pour la compréhension et la modélisation des phénomènes (données),

(iv) le modèle ainsi validé sera ensuite utilisé pour déterminer la forme et les dimensions qui optimisent les performances du caisson. Il doit en outre permettre de simuler l'influence des cycles de fonctionnement / repos réalistes pour mieux prédire les temps réels d'utilisation. Enfin, il doit permettre de proposer des améliorations des caissons existants afin d'accroître leur durée de vie (sagesse).

Plan du manuscrit

Le premier chapitre de ce manuscrit est divisé en deux parties, la première est consacrée à l'état de l'art de l'adsorption de l'ammoniac sur le charbon actif et la deuxième partie détaille plusieurs aspects théoriques fondamentaux, tels que la thermodynamique, l'hydrodynamique et la cinétique d'adsorption.

Le deuxième chapitre décrit les différents modèles mathématiques qui servent de base à la modélisation, simulation et conception du procédé d'adsorption de l'ammoniac sur charbon actif.

Le troisième chapitre décrit la morphologie, la composition chimique, la masse volumique, la surface spécifique et la distribution de la taille des macro, méso et micropores de deux charbons actifs d'origine commerciale utilisés comme adsorbants dans le caisson d'épuration. Les mesures expérimentales utilisées pour déterminer les isothermes d'adsorption et les fronts de percée de l'ammoniac sur le charbon actif sont également décrites.

Dans le quatrième chapitre, une méthode d'analyse d'estimabilité des paramètres inconnus d'un modèle en général et des isothermes d'adsorption en particulier est développée et mise en œuvre. Elle permet de déterminer les paramètres estimables et non estimables à partir des mesures disponibles, et de les classer du plus estimable au moins estimable. Les paramètres estimables sont identifiés à l'aide de méthodes d'optimisation.

Le cinquième chapitre traite de la simulation, de l'identification et de la validation des modèles d'adsorption de l'ammoniac dans une colonne pilote de charbon actif dopé décrite dans le deuxième chapitre. L'analyse de sensibilité des paramètres développée dans le quatrième chapitre est appliquée afin d'évaluer l'estimabilité et d'identifier les paramètres inconnus du modèle. Les modèles d'adsorption sont mis en œuvre et résolus à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics®. La performance des prédictions du modèle est quantifiée par des indices de performance et leur validation est confirmée par un test d'hypothèse.

Le dernier chapitre de ce manuscrit est consacré à la modélisation et simulation de l'écoulement d'un gaz dans un caisson filtrant pour les engins de chantier en développant un modèle dynamique qui prend en compte la géométrie et l'hydrodynamique. Le modèle est mis en œuvre et résolu à l'aide Comsol Multiphysics®.

Pour finir, ce manuscrit se termine par une conclusion générale sur le travail réalisé ainsi que quelques propositions de perspectives pour de futures études.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

Sommaire

1.1	Introduction	8
1.2	Adsorption d'ammoniac sur charbon actif	8
1.2.1	Chimie de surface des charbons actifs	10
1.2.2	Imprégnation du charbon actif	11
1.3	Adsorption d'ammoniac sur charbon actif dopé au sel de zinc	11
1.4	Adsorption - Aspects théoriques	14
1.5	Isothermes d'adsorption	15
1.5.1	Modèle de Henry	16
1.5.2	Modèle de Langmuir	16
1.5.3	Modèle de Freundlich	17
1.5.4	Modèle de Sips (Langmuir-Freundlich)	17
1.5.5	Modèle de Toth	18
1.6	Mécanismes généraux de l'adsorption	18
1.7	Cinétique de transfert de matière	21
1.7.1	Caractéristiques du transfert de matière externe	21
1.7.2	Caractéristiques du transport de matière interne dans les macropores	23
1.7.2.1	Diffusion moléculaire	24
1.7.2.2	Diffusion de Knudsen	25
1.7.2.3	L'écoulement visqueux	26
1.7.2.4	Diffusion de surface	27
1.7.2.5	Combinaison des résistances de diffusion macroporeuse	28
1.7.3	Caractéristique de transport de matière interne microporeuse	29
1.7.4	Cinétique de sorption	32
1.7.4.1	Contrôle de la cinétique par la résistance du film de fluide externe	33
1.7.4.2	Contrôle de la cinétique par la diffusion dans les micropores	34
1.7.4.3	Contrôle de la cinétique par la diffusion dans les macropores	34
1.7.4.4	Modèle de force motrice linéaire (LDF)	35
1.7.4.5	Temps caractéristiques des différents transferts	35
1.8	Dispersion axiale	36
1.9	Dynamique de l'adsorption	38
1.10	Conclusion	40

1.1 Introduction

Dans ce chapitre, une première partie est consacrée à l'état de l'art de l'adsorption de l'ammoniac sur charbon actif. La deuxième partie détaille plusieurs aspects théoriques fondamentaux, tels que la thermodynamique, l'hydrodynamique et la cinétique d'adsorption, qui doivent être pris en compte pour mieux comprendre le procédé d'adsorption d'ammoniac sur charbon actif.

1.2 Adsorption d'ammoniac sur charbon actif

L'augmentation de la pollution atmosphérique causée par des gaz tels que l'ammoniac a conduit de nombreux chercheurs et institutions à mener des études pour réduire ou traiter les émissions de ces gaz polluants. L'ammoniac contribue à plusieurs problèmes environnementaux, dont les effets toxiques directs sur la végétation et un dépôt d'azote atmosphérique, qui entraîne l'eutrophisation et l'acidification des écosystèmes sensibles, ainsi que la formation d'une matière particulaire secondaire dans l'atmosphère. Cette dernière a des effets sur la santé humaine, la visibilité atmosphérique et l'équilibre radiatif global (Sutton et al., 2009). Les émissions d'ammoniac en Europe sont estimées à 4 millions de tonnes par an (Backes et al., 2016). L'ammoniac peut causer des irritations à l'œil et à la gorge à faibles concentrations. Un risque significatif pour la santé peut être considéré à des concentrations supérieures à 50-100 ppm (Portejoie et al., 2002).

Plusieurs industries ont été identifiées comme émettrices d'ammoniac. Il s'agit notamment de la fabrication d'engrais, de la fabrication de coke, de la combustion de combustibles fossiles, de la gestion du bétail, de la production d'équipements de réfrigération, des industries chimiques, des industries alimentaires et principalement du compostage et de la méthanisation des déchets organiques. Il y a plusieurs techniques (Serge, 2011) qui permettent de capturer l'ammoniac des effluents industriels, comme l'absorption, la réaction chimique avec d'autres gaz, l'échange d'ions, l'utilisation de résines polymères, la séparation par membranes, le traitement thermique, la décomposition catalytique et l'adsorption sur solides poreux. Certaines de ces techniques sont économiquement viables pour des concentrations élevées. En revanche, elles ne sont pas économiquement réalisables à de faibles concentrations. Pour ces cas particuliers, l'adsorption sur solides poreux tels que l'alumine (Saha et Deng, 2010a; Sharonov et Aristov, 2005), les zéolites (Deka et al., 2003; Holland et al., 2004), l'oxyde de graphite (OG) (Peng et Li, 2013; Seredych et Bandosz, 2007), les structures métallo-organiques (MOF) (Ghosh et al., 2014; Saha et Deng, 2010b), les charbons actifs en poudre ou en granulés (Bandosz et Petit, 2009; Gonçalves et al., 2011; Saha et Deng, 2010c) a été étudié. Ces adsorbants sont des matériaux poreux couramment utilisés pour leur grande porosité et sont caractérisés par une surface spécifique supérieure à 600 m².g⁻¹. Cependant, l'adsorption d'ammoniac sur charbon actif est la technique la plus utilisée. Le charbon actif présente certains avantages par rapport à d'autres solides poreux (Ryoo et al., 1999; Xia et al., 2007), tels qu'une très grande surface spécifique, une structure poreuse très développée, un faible coût, l'abondance naturelle des composants qui permettent sa synthèse et surtout, la possibilité d'adapter sa chimie de surface. Les charbons actifs commerciaux peuvent être fabriqués à partir de matières carbonées diverses comme le charbon, le lignite, les résidus du pétrole, le bois (bambou), la paille, la tourbe, la coque de noix de coco, la coque de palmier, les matériaux synthétiques (fluorure de vinylidène,...), etc (Bansal et Goyal, 2005; Guo et al., 2005; Kwiatkowski, 2012; Li et al., 2014; Mochizuki et al., 2016; Yamashita et al., 2001).

Pour faciliter la capture de certains composés toxiques (tels que l'ammoniac) des flux gazeux, le charbon actif est utilisé comme un matériau porteur inerte et poreux dans lequel des produits chimiques peuvent être répartis sur sa grande surface interne par imprégnation. Cette imprégnation optimise les propriétés existantes du charbon actif en produisant une synergie entre les produits chimiques et le charbon, augmentant ainsi sa capacité d'adsorption par des réactions de chimisorption, de chélation ou de complexation. Il existe différentes qualités de charbon actif imprégné qui sont utilisées depuis de nombreuses années dans les domaines de la purification des gaz, de la protection des gaz et de la catalyse. Par exemple, certains charbons actifs imprégnés sont capables de catalyser l'oxydation de composés organiques et inorganiques. Il existe différents types d'agents d'imprégnation tels que l'oxyde de fer, le cuivre, le chrome, le molybdène, le zinc, l'acide phosphorique, l'acide sulfurique ou des sels comme le carbonate de potassium, le sulfate de zinc ou le chlorure de zinc (Bansal et Goyal, 2005; Guo et al., 2005; Henning et Schäfer, 1993; Kwiatkowski, 2012). Les réactions de certains des gaz toxiques (dont l'ammoniac) avec le charbon actif imprégné sont présentées dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1 – Réactions qui ont lieu à la surface du charbon actif imprégné (Bansal et Goyal, 2005; Petit et al., 2007).

Élément	Forme efficace d'imprégnation	Fonction de l'imprégné	Équation stœchiométrique
Cuivre	Cu ₂ O	Réactif	$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{HCN} \rightarrow 2\text{CuCN} + \text{H}_2\text{O}$
	CuO	Réactif	$\text{CuO} + \text{COCl}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{CO}_2$
	CuCl ₂	Réactif	$\text{CuCl}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Réactif	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$
Zinc	Na ₂ ZnO ₂	Catalyseur	$2\text{AsH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
	ZnO	Réactif	$\text{ZnO} + 2\text{HCN} \rightarrow \text{Zn}(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O}$
	ZnO	Réactif	$\text{ZnO} + \text{COCl}_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{CO}_2$
	ZnCl ₂	Réactif	$\text{NiCl}_2 + n\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_2$
	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Réactif	$\text{NH}_3 + \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)]\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$
Argent	Ag, Ag ₂ O	Catalyseur	$2\text{AsH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
Chrome	CuCrO ₄	Catalyseur	$\text{ClCN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$
Pyridine	C ₅ H ₅ N	Réactif	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{ClCN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CHOCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHNHCN} + \text{HCl}$
Nickel	NiCl ₂	Réactif	$\text{NiCl}_2 + n\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_2$

La nature chimique de l'imprégnant et du charbon actif, la structure poreuse et chimique de la surface du charbon, la concentration et le mode d'imprégnation peuvent créer ou modifier les fonctions acides ou basiques de la surface du charbon. L'imprégnation est responsable d'une augmentation de la réactivité des matériaux. Cependant, la composition de l'imprégnant est généralement gardée secrète et est rarement publiée. Les charbons actifs généralement utilisés sont ceux qui ont une faible capacité d'adsorption d'eau et une grande surface disponible, ce qui

permet de lier l'imprégnant. Bien que certaines substances toxiques réagissent mieux en présence d'humidité, cette dernière réduit généralement l'efficacité protectrice de l'imprégnant. Les charbons imprégnés ont des capacités de chimisorption et de physisorption, mais la chimisorption est plus prononcée pour les chlorures et les sulfates (Bansal et Goyal, 2005).

1.2.1 Chimie de surface des charbons actifs

La performance d'adsorption des matériaux poreux n'est pas seulement dominée par la structure poreuse, mais également affectée par la chimie de surface en raison de la présence de groupes fonctionnels attachés à la surface. Ces groupes déterminent l'organisation structurale, la stabilité chimique et la réactivité chimique. Des études récentes ont démontré que la capacité spécifique d'adsorption et la mouillabilité (caractère hydrophile/hydrophobe) des charbons actifs dépendent de la présence de ces groupes fonctionnels (Lozano-Castelló et al., 2003). Le charbon actif contient des hétéroatomes, tels que l'oxygène et l'hydrogène, qui auront un impact significatif sur les propriétés physico-chimiques et le mécanisme d'adsorption. La teneur en oxygène d'un charbon actif peut toutefois varier en fonction du type de matière première source et des conditions du procédé d'activation. La présence des groupes fonctionnels oxygènes est rapportée à l'adsorption d'oxygène sur la surface du charbon actif. L'adsorption physique d'oxygène sur la surface de charbon actif a lieu aux basses températures, avec un phénomène d'adsorption irréversible. Plusieurs structures oxygène-charbon actif ont été attribuées aux complexes de surface :

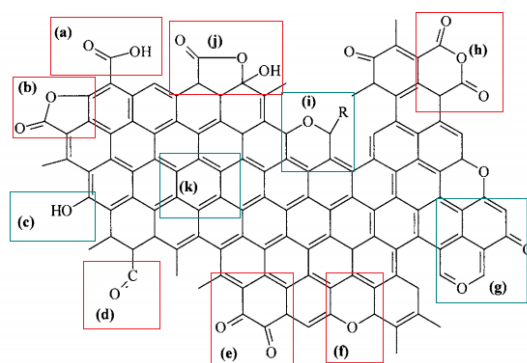


FIGURE 1.1 – Représentation des groupes fonctionnels acides (en rouge) - basiques (en vert) oxygènes à la surface des charbons actifs : (a)groupes carboxyl,(b)lactone, (c)hydroxyle, (d)carbonyle, (e)quinone, (f)éther, (g) γ -pyrone, (h) anhydride carboxylique, (i)chromène, (j)lactol et (k) π densité électronique (Bandos et Ania, 2006).

Les groupes fonctionnels oxygénés procurent à la surface des propriétés acido-basiques.

- Les groupes fonctionnels **acides** : Ils sont les principaux groupements fonctionnels oxygénés rencontrés à la surface d'un charbon actif. Ceux-ci se trouvent principalement à la périphérie des plans de graphite. : (a)groupes carboxyle, (b)lactone, (d)carbonyle, (e)quinone, (f)éther, (h) anhydride carboxylique et (j)lactol.
- Les groupes fonctionnels **basiques** : Bien que la nature du groupe fonctionnel acide soit connue, l'origine de la base n'est pas claire. Une hypothèse avancée par plusieurs auteurs pourrait être la délocalisation des électrons π (k) situés dans les plans fondamentaux.

(Garten et Weiss, 1957) ont attribué la basicité de la surface à des structures de type chrome (i). Cependant, (Boehm, 1994) montre que des groupements de type γ -pyrone (g) et hydroxyle (c) étaient plus probables.

1.2.2 Imprégnation du charbon actif

Afin de capturer l'ammoniac, le charbon actif peut être imprégné ou dopé pour augmenter ses capacités d'adsorption par des réactions de complexation. La nature chimique de l'imprégnant, sa composition chimique et le mode d'imprégnation peuvent créer ou modifier les fonctions acides ou basiques de la surface du charbon actif. Dans la plupart des cas, l'imprégnation peut être responsable d'une augmentation de la réactivité des matériaux puisque l'augmentation du nombre de groupes fonctionnels oxygènes favorisent les réactions catalytiques. Les produits chimiques peuvent être imprégnés sur la surface du charbon actif à travers deux méthodes différentes : le trempage et l'imbibition. Les deux méthodes consistent à immerger le charbon actif dans un volume de solution du produit chimique désiré. La différence se situe au niveau de la quantité de solution introduite puisque dans la méthode de trempage il y a toujours un excès de solution et dans l'imbibition, il est nécessaire de déterminer expérimentalement la quantité de solvant maximale absorbée par gramme de charbon actif (Fortier, 2007). Le charbon actif étudié dans ce travail est un charbon actif imprégné avec des sels de zinc. La méthode commune d'imprégnation est l'imbibition suivi d'un séchage à haut températures. Le produit imprégné est distribué sur la surface externe et la surface interne du poreux.

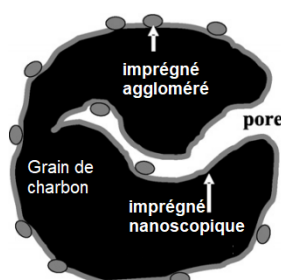


FIGURE 1.2 – Représentation de l'imprégnant sur la surface du charbon actif (Fortier, 2007).

La figure 1.2 montre la répartition de l'imprégnant aggloméré sur la surface externe des particules de charbon actif. Il y a aussi une monocouche nanoscopique de l'imprégnant dans la surface interne. Les imprégnants les plus utilisés pour traiter l'ammoniac sont les sels à base de zinc tels que le sulfate ou le chlorure.

1.3 Adsorption d'ammoniac sur charbon actif dopé au sel de zinc

Il existe peu de publications dans la littérature scientifique qui traitent de la préparation de charbon actif imprégné de sel de zinc et beaucoup moins sur l'utilisation de ces adsorbants pour la capture de l'ammoniac, en raison des problèmes de contamination de l'environnement par les composés de zinc (Zn). Cependant, il est connu que la structure poreuse du charbon actif est

l'un des facteurs les plus importants de l'adsorption physique, en particulier pour la rétention de petites molécules. La figure 1.3 illustre l'adsorption et la désorption d'ammoniac sur charbon actif.

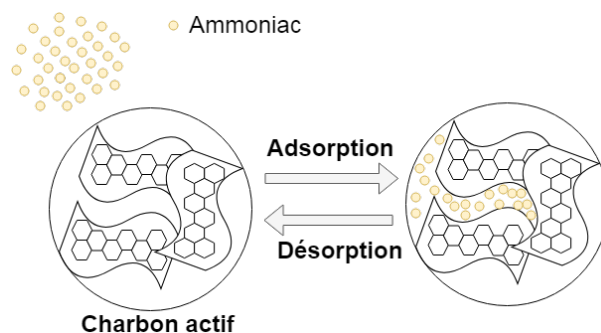


FIGURE 1.3 – Représentation schématique de la physiorption d'ammoniac sur charbon actif.

L'incorporation de groupes fonctionnels oxygènes à la surface du charbon actif peut modifier le comportement d'adsorption d'ammoniac par deux mécanismes différents :

(i) La création de sites actifs acides (Huang et al., 2008) à la périphérie de la structure chimique du plan de base, ils favorisent l'adsorption d'ammoniac via le processus acide-base de Bronsted par la formation d'ion d'ammonium (NH_4^+).



Diverses études (Petit et Bandosz, 2008; Petit et al., 2007; Samanni-Vaute et al., 1993) décrites dans la littérature ont montré que quand le processus d'adsorption est régi par le processus acide-base de Bronsted, il y a une augmentation exponentielle du phénomène d'adsorption au-dessous d'un certain pH ($\sim 4,5$).

(ii) La création de centres acides de Lewis sur les couches de graphène en raison du retrait de la densité électronique sur la périphérie, ce qui favorise ainsi l'interaction de l'ammoniac (Base de Lewis) via l'électron de paire solitaire représenté sur la figure 1.4.

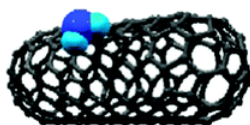


FIGURE 1.4 – Représentation de l'interaction de l'ammoniac (Base de Lewis) via l'électron de pair solitaire (Feng et al., 2005).

A cela s'ajoute une adsorption chimique due à la présence, à la surface, de certains groupes oxygénés (Kim et Park, 2007). L'ammoniac fixé sur le charbon actif est susceptible de se transformer en composés azotés oxydés (nitrites et nitrates) après contact avec le charbon actif. Ceci est représenté dans la figure 1.5.

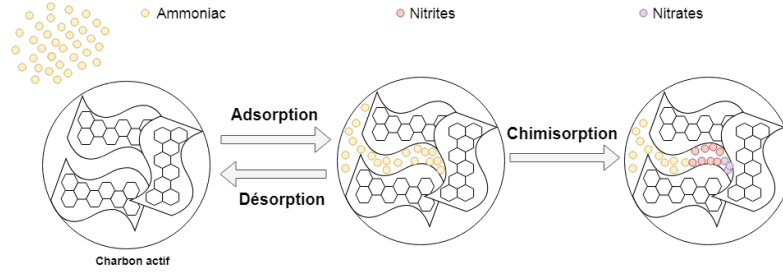
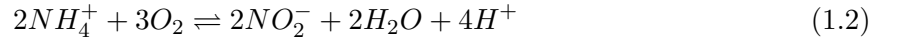


FIGURE 1.5 – Représentation schématique de la chimisorption d'ammoniac sur charbon actif.

L'ion ammonium se transforme d'abord en nitrite :



Ensuite, les nitrites en nitrates représentés dans la figure 1.5 :



L'effet de l'humidité dépend fortement de la chimie de surface du charbon actif :

- Pour le charbon actif avec une faible concentration de groupes fonctionnels oxygène, l'humidité peut améliorer l'adsorption car l'adsorption de l'ammoniac se produit préférentiellement par dissolution dans l'eau.
- Pour les charbons actifs qui ont une forte concentration de groupes fonctionnels oxygène l'humidité engendre l'augmentation de l'hydrophilie de la surface. Il faut savoir aussi qu'un film d'eau est formé sur la surface du charbon actif près des centres hydrophiles comme les groupes fonctionnels acide superficiels ou les sels métalliques (Le Leuch et Bandosz, 2007).

En effet, l'oxygène (Gonçalves et al., 2011) joue un rôle favorable dans les phénomènes d'adsorption d'ammoniac sur charbon actif, mais il faut aussi prendre en compte le fait qu'un excès de groupes fonctionnels oxygénés sur la surface a une influence négative sur leur capacité d'adsorption puisque le volume de micropore est diminué (Tamon et Okazaki, 1996). La conjugaison de ces deux phénomènes : physisorption et chimisorption, renforce la quantité maximale adsorbée d'ammoniac sur le charbon actif d'environ 85% (Samanni-Vaute et al., 1993). Pour avoir une quantité adsorbée d'ammoniac, l'adsorption peut être renforcée par fixation de sels de zinc comme le sulfate de zinc ($ZnSO_4$) ou le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) sur la structure du charbon comme le décrit la figure 1.6. Ces éléments métalliques se substituent aux fonctions de surface du charbon et réagissent avec le gaz par complexation :

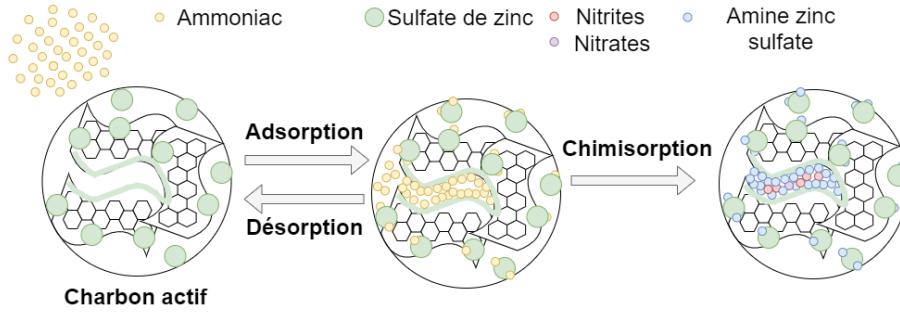
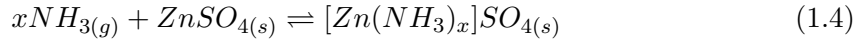


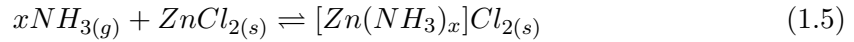
FIGURE 1.6 – Représentation schématique de la chimisorption d’ammoniac sur charbon actif imprégné du sulfate de zinc ($ZnSO_4$).

Ce phénomène de complexation (Bandosz et Petit, 2009; Petit et al., 2007) peut s’expliquer grâce à une hypothèse de réaction hétérogène entre le gaz (ammoniac) et le solide (sel de zinc) :

- réaction chimique entre l’ammoniac et le sulfate de zinc représentée par la figure 1.6, et donnée par :



- réaction chimique entre l’ammoniac et le chlorure de zinc dont l’équation s’écrit :



Les composés de zinc amine sulfate et de zinc amine dichlorure formés sont rapportés dans la littérature (Fortier et al., 2008; Liptay et al., 1991). Le point de fusion et la température de décomposition sont respectivement de $211^\circ C$ et $271^\circ C$. Selon la littérature, il est possible que la réaction ne consomme tout le sel de zinc du charbon actif qu’à des pressions d’ammoniac très élevées. Il est donc clair que la réaction entre l’ammoniac NH_3 et le sel de zinc dépend de la concentration en ammoniac. La littérature fait état d’une série de composés solides possibles de la famille des $Zn(NH_3)_x$, où x est égal à 1, 2, 3 ou 4 (Fortier et al., 2008; Petit et al., 2007). Il convient également de mentionner que les sels de zinc sont hydrophiles, ce qui permet de prévoir une capacité d’adsorption plus élevée dans des conditions humides.

1.4 Adsorption - Aspects théoriques

L’adsorption est un des procédés les plus utilisés pour la séparation de gaz. Selon Ruthven (1985), il s’agit d’un phénomène physico-chimique de transfert de matière dans lequel un ou plusieurs constituants d’un mélange gazeux ou liquide s’adsorbent sur la surface d’un solide (adsorbant), formant un film moléculaire, ionique ou atomique. Les espèces (molécules, atomes, ions) qui adhèrent à l’adsorbant sont appelées adsorbats. Le film d’adsorbat formé est généralement constitué d’une multicouche pour l’adsorption en phase gazeuse et d’une monocouche pour l’adsorption en phase liquide. L’adsorption à partir de la phase gazeuse implique très souvent la condensation de l’adsorbant dans les pores de l’adsorbant. Ceci est un mécanisme de transfert fluide-solide à l’interface. Pendant l’adsorption d’un fluide sur un solide, trois natures de phases sont identifiées :

- la phase gazeuse ou liquide (dans cette étude ammoniac-air).
- l'adsorbat (ou la phase adsorbée) est constitué de molécules adsorbées à la surface externe et interne du solide (dans cette étude ammoniac).
- la phase solide qui est le lit d'adsorbant (dans cette étude charbon actif).

L'adsorption est un processus exothermique, c'est-à-dire avec dégagement de chaleur. De ce fait, il y a un échange d'énergie thermique entre la particule et le fluide externe. L'exothermicité d'un système d'adsorption est caractérisée par des chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir des isothermes d'adsorption à différentes températures (Sun et al., 2016).

Selon la force d'interaction entre le gaz et le solide, les processus d'adsorption sont classés en deux groupes :

- Physisorption : C'est un phénomène réversible dû principalement aux forces de Van der Waals et aux liaisons hydrogènes entre les molécules d'adsorbat et les atomes qui composent la surface de l'adsorbant. En tenant compte de la structure électronique des molécules, on admet en effet que les forces de Van der Waals se composent de trois contributions différentes, dites effets d'orientation (interaction de Keesom), d'induction (interaction de Debye) et de dispersion (interaction de London).
- Chimisorption : C'est un phénomène irréversible et caractérisé principalement par des potentiels d'interaction élevés, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent des valeurs de liaison chimique. Cette observation est corroborée par d'autres méthodes (spectroscopie, résonance, susceptibilité magnétique, etc.) qui confirment que la chimisorption entraîne une véritable liaison entre le gaz et la surface du solide. Un autre facteur important en chimisorption, est que les molécules adsorbées ont une localisation précise sur la surface due à la formation d'un lien chimique entre la molécule d'adsorbat et un site spécifique sur la surface.

1.5 Isothermes d'adsorption

L'équilibre d'adsorption est une des informations importante pour la compréhension du phénomène d'adsorption. Ce phénomène est basé sur l'équilibre thermodynamique entre la phase fluide et la phase solide. L'équilibre d'adsorption est généralement décrit par une équation qui exprime la quantité de gaz adsorbée sur le solide en fonction de la pression ou la concentration du gaz, à température constante (Eq. 1.6), connue sous le nom de "isotherme d'adsorption".

$$q_e = f(p)_T = f(c)_T \quad (1.6)$$

Les isothermes d'adsorption ont été classées en 5 types par Brunauer, Deming, Deming et Teller. Il s'agit d'une classification arbitraire appelée "classification BDDT" (Brunauer et al., 1938). Une sixième isotherme a été ajoutée à cette classification par la suite. Ces 6 isothermes ont été reprises par la classification officielle de l'IUPAC et sont représentées sur la figure 1.7 (Sing et al., 1985).

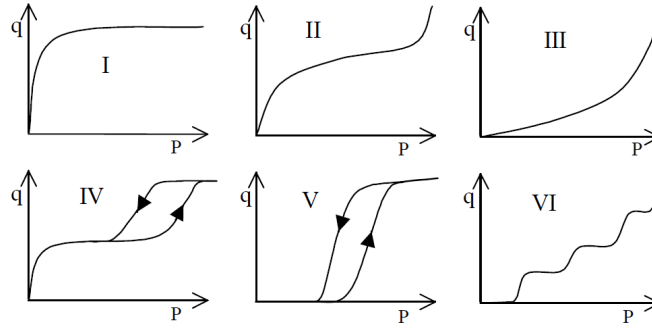


FIGURE 1.7 – Classification IUPAC des isothermes d'adsorption (Sing et al., 1985).

Les isothermes de type I et II illustrées sur la figure 1.7 sont les plus couramment rencontrées dans la séparation de gaz. La caractéristique de l'isotherme de type I est que la capacité d'adsorption augmente rapidement à basse pression, puis s'aplatit jusqu'à la pression de saturation. La quantité maximale adsorbée correspond au niveau auquel une monocouche complète est formée sur la surface solide. Le reste des types suppose la formation de multicouches. Le type II est souvent rencontré dans le cas où l'adsorption se fait sur un solide non poreux ou macroporeux. Le type III correspond au cas où l'énergie d'adsorption est très faible. Pour les types II et III, l'adsorption se produit par couche jusqu'à la condensation capillaire. Les isothermes IV et V correspondent à une adsorption multimoléculaire, le nombre de couches étant limité. Pour l'isotherme IV, l'interaction adsorbant-adsorbant est négligeable. Le type V est similaire au type I, à la différence que les effets de l'attraction intermoléculaire sont plus forts. L'isotherme de type VI est une caractéristique de l'adsorption sur une surface uniforme. L'adsorption s'effectue couche par couche, et se reflète dans la courbe par une série d'étapes dans l'évolution de l'isotherme. Depuis le début du XX^e siècle, plusieurs modèles ont été développés pour décrire mathématiquement la forme des isothermes expérimentales, les plus communs sont les suivants :

1.5.1 Modèle de Henry

Ce modèle (Eq. 1.7) est l'isotherme d'adsorption la plus simple. La capacité d'adsorption est proportionnelle à la pression partielle du gaz et elle est valable à très faibles concentrations (Van Tassel, 1999).

$$q_e^* = k_H c \quad (1.7)$$

où : q_e^* (mol.m⁻³) est la quantité adsorbée à l'équilibre , k_H (-) est la constante de Henry et c (mol.m⁻³) est la concentration en phase fluide dans les espaces inter-granulaires.

1.5.2 Modèle de Langmuir

Le modèle d'isotherme de Langmuir suppose que l'adsorption se produit d'une façon homogène. Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant, chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule puisqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Basée sur le concept d'équilibre dynamique entre le taux d'adsorption et désorption (Do, 1998), l'équation de l'isotherme est la suivante :

$$q_e = \frac{q_m bc}{1 + bc} \quad (1.8)$$

où : q_e (mol.kg⁻¹) est la quantité adsorbée à l'équilibre, q_m (mol.kg⁻¹) est la quantité d'adsorption maximale à la monocouche, b (m³.mol⁻¹) est la constante d'équilibre et c (mol.m⁻³) est la concentration de la phase fluide. La constante d'affinité et d'équilibre b est une fonction de la température, qui peut prendre la forme suivante :

$$b = b_\infty \exp\left(\frac{Q}{R_g T_\infty}\right) = b_0 \exp\left[\frac{Q}{R_g T_0} \left(\frac{T_0}{T} - 1\right)\right] \quad (1.9)$$

où : b_∞ (m³.mol⁻¹) est la constante d'équilibre à une température infinie T_∞ (K), b_0 (m³.mol⁻¹) est la constante d'équilibre à la température de référence T_0 (K), Q (J.mol⁻¹) est la chaleur d'adsorption, R_g (J.mol⁻¹.K⁻¹) est la constante molaire des gaz parfaits et T est la températures de fonctionnement.

1.5.3 Modèle de Freundlich

Le modèle d'isotherme de Freundlich représente l'adsorption sur les surfaces irrégulières de l'adsorbant, elle est constituée de plusieurs couches et les sites d'adsorption sont hétérogènes. L'équation de l'isotherme est exprimée par (Do, 1998) :

$$q_e = k_{fr} c^{m_f} \quad (1.10)$$

où : k_{fr} est la constante d'équilibre de Freundlich, m_f (-) est la constante caractéristique des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant, c (mol.m⁻³) est la concentration du gaz. m_f est généralement inférieur à 1. Plus m_f est faible plus les interactions sont faibles.

1.5.4 Modèle de Sips (Langmuir-Freundlich)

Le modèle d'isotherme de Sips est une combinaison des isothermes de Langmuir et de Freundlich. Sips (1948) a proposé une équation similaire dans sa forme à l'équation de Freundlich, mais elle a une limite finie lorsque la pression est suffisamment élevée. L'équation de l'isotherme est la suivante (Do, 1998) :

$$q_e = \frac{q_m (bc)^{\frac{1}{s}}}{1 + (bc)^{\frac{1}{s}}} \quad (1.11)$$

où : q_e (mol.kg⁻¹) est la quantité adsorbée à l'équilibre, q_m (mol.kg⁻¹) est la quantité d'adsorption maximale à la monocouche, b (m³.mol⁻¹) est la constante d'équilibre, s (-) est le facteur d'hétérogénéité de Sips et c (mol.m⁻³) est la concentration de la phase fluide. Les paramètres b , q_m , et s dépendent de la température. Le paramètre b est identique à l'équation de Langmuir (voir l'équation 1.9), tandis que les deux autres paramètres peuvent prendre la forme fonctionnelle empirique de dépendance à la température comme suit :

$$q_m = q_{m0} \exp \left[\chi \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) \right] \quad (1.12)$$

$$\frac{1}{s} = \frac{1}{s_0} + \alpha \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (1.13)$$

où : α et χ (-) sont des constantes, q_{m0} (mol.kg⁻¹) est la quantité maximale adsorbée à la température de référence T_0 (K), s_0 est le facteur d'hétérogénéité de Sips à la température de référence et T (K) est la température de fonctionnement. La forme de cette équation est similaire à celle de l'équation de Langmuir. La différence est le paramètre supplémentaire s . Si ce paramètre est égal à l'unité, alors l'équation de l'isotherme de Sips est similaire à celle de Langmuir qui s'applique aux surfaces idéales. Ainsi, le paramètre s peut être considéré comme le paramètre caractérisant l'hétérogénéité du système.

1.5.5 Modèle de Toth

Les deux équations précédentes ont leurs limites. L'équation de Freundlich n'est pas valable aux limites inférieure et supérieure de la pression ou de la concentration, et l'équation de Sips n'est pas valable à la limite inférieure de la pression ou de la concentration car leur comportement s'éloigne de la loi de Henry. L'une des équations empiriques couramment utilisées qui satisfait les deux limites extrêmes de l'isotherme est l'équation de Toth. Elle se présente de la manière suivante (Do, 1998) :

$$q_e = \frac{q_m b c}{[1 + (b c)^{t_o}]^{\frac{1}{t_o}}} \quad (1.14)$$

où : q_e (mol.kg⁻¹) est la quantité adsorbée à l'équilibre, q_m (mol.kg⁻¹) est la quantité d'adsorption maximale à la monocouche, t_o (-) est le facteur d'hétérogénéité de Toth et c (mol.m⁻³) est la concentration de la phase fluide. Comme pour Sips, les paramètres q_m , b et t_o dépendent de la température. Les paramètres b et q_m sont identiques à ceux de l'équation de Langmuir (voir l'équation 1.9) et de Sips (voir l'équation 1.12) respectivement, tandis que le paramètre t_o prend la forme fonctionnelle empirique de dépendance à la température suivante :

$$t_o = t_{o0} + \alpha \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (1.15)$$

où : α (-) est une constante, t_{o0} (-) est le facteur de hétérogénéité de Toth à la température de référence T_0 (K) et T (K) est la température de fonctionnement. Lorsque $t_o = 1$, l'isotherme de Toth se réduit à l'équation de Langmuir ; c'est pourquoi, comme dans l'équation de Sips, on dit que le paramètre t_o caractérise l'hétérogénéité du système. S'il s'écarte davantage de l'unité, on dit que le système est plus hétérogène.

1.6 Mécanismes généraux de l'adsorption

D'une manière générale, l'adsorption est un phénomène de transfert d'une phase gazeuse (adsorbat) vers une phase solide (adsorbant). Ce phénomène est lié à l'équilibre entre la concen-

tration du composé en phase gazeuse et la concentration à la surface du matériau adsorbant. Le mécanisme d'adsorption est représenté par la figure 1.8 (Bouzaza et al., 2003; Scacchi et al., 2011; Weber et Smith, 1987).

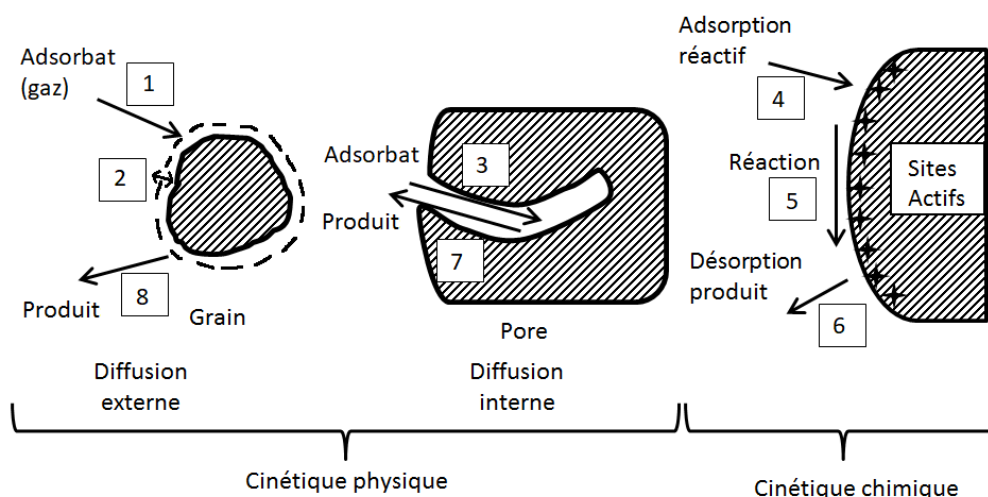


FIGURE 1.8 – Mécanisme d'adsorption et désorption (Scacchi et al., 2011).

La cinétique physique se décompose en plusieurs étapes :

- 1 Transport de la molécule d'adsorbant du cœur du fluide vers la couche limite gazeuse entourant le matériau poreux. Il s'agit d'une étape de convection généralement rapide.
- 2 Transport de matière externe : les molécules doivent traverser la couche limite autour des grains d'adsorbants pour arriver à la surface. Cette étape est caractérisée par un coefficient de transfert de matière k_f .
- 3 Transport de matière interne : il s'agit de la diffusion de la molécule à l'intérieur de la porosité, appelée diffusion interne. Cette diffusion peut être effectuée de deux manières :
 - Le transport de matière interne dans les macropores : les molécules se déplacent de la surface des grains vers le centre à travers les macropores dans les particules. Ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide jusqu'à un site d'adsorption. Il est caractérisé par un coefficient de diffusion dans les pores D_p .
 - Le transfert de matière interne dans les micropores : les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores avec un mécanisme de processus activé (saut des molécules adsorbées entre les sites d'adsorption). Il est caractérisé par un coefficient de diffusion microporeux D_u .
- 4 Physisorption : Adsorption des adsorbats ou réactifs due aux interactions physiques à la surface du solide. Le phénomène est basé sur des attractions-répulsions de type électrostatique, les énergies mises en jeu varient de 5 kJ.mol^{-1} (interaction dipôle – dipôle) à 40 kJ.mol^{-1} (liaisons de type Van Der Waals). La cinétique d'adsorption est très rapide pour les systèmes d'adsorption physique et elle est considérée comme un phénomène réversible.

Pour certains adsorbats, tels que l'ammoniac, le sulfure d'hydrogène, l'hydrogène ou le méthanol, une réaction chimique peut accompagner l'adsorption. L'adsorbant joue le rôle d'un catalyseur

qui permet d'augmenter l'efficacité d'adsorption puisqu'elle est sélective. Les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie, ce phénomène correspondant à un système de plus basse énergie est caractérisé par des interactions adsorbat-adsorbant.

- [5] Chimisorption : interactions chimiques à la surface du solide ou considérées comme proches des liaisons covalentes, les énergies mises en jeu sont supérieures à 40 kJ.mol^{-1} .
- [6] Désorption des adsorbats ou des produits de réactions.
- [7] Diffusion interne des adsorbats ou des produits.
- [8] Transfert externe des adsorbats ou des produits.

D'une manière générale, les étapes physiques sont très rapides par rapport aux étapes chimiques. La chimisorption est un phénomène réversible au même titre que la physisorption mais avec des liaisons plus fortes que dans le cas de la physisorption puis qu'elles sont covalentes. Elle est représentée à ce titre (réversibilité) par des isothermes d'adsorption qui sont des équilibres thermodynamiques. En plus de la chimisorption, il peut y avoir des réactions chimiques à la surface qui donnent des produits différents mais dans ce cas elles ne peuvent en aucun cas être représentées par des isothermes. La vitesse de réaction est normalement l'étape la plus limitante, c'est la raison pour laquelle différentes théories ont été développées pour expliquer le phénomène de physisorption/chimisorption avec réaction chimique. Le mécanisme de Langmuir Hinshelwood est le mécanisme le plus fréquemment utilisé en raison de sa simplicité ([Kumar et al., 2008](#)). Les différences entre la physisorption et la chimisorption sont énumérées dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2 – Différences entre la physisorption et la chimisorption ([Králik, 2014](#)).

Propriété	Adsorption physique	Chimisorption
Types de forces de liaison	Van der Waals	Similaire à une liaison chimique
Chaleur d'adsorption	Modérée, $10 - 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$	Élevée, $20 - 400 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Modification chimique de l'adsorbant	Aucune	Formation d'un composant à la surface
Énergie d'activation	Très faible (proche de zéro)	Élevée, similaire à une réaction chimique
Spécificité des interactions adsorbat-adsorbant	Très faible	Élevée
Formation de multicouches	Oui, en phase gazeuse, l'adsorption s'accompagne généralement d'une liquéfaction dans les micro et mésopores	Non

1.7 Cinétique de transfert de matière

À l'exception des méthodes basées sur la sélectivité cinétique (Reid et Thomas, 1999), l'effet de la cinétique de transfert de matière sur les performances du procédé d'adsorption n'est généralement pas aussi important que les propriétés thermodynamiques. Cependant, l'étude de la cinétique du transfert de matière est essentielle pour la conception, le dimensionnement et le contrôle du fonctionnement des caissons d'épuration d'air. Par ailleurs, le changement de température locale influence l'isotherme d'adsorption à l'équilibre ainsi que la cinétique de transfert de matière. Cependant, les conductivités thermiques effectives des particules d'adsorbant commerciaux sont relativement élevées, et la résistance au transfert externe domine le processus de transfert de chaleur. Dans un grand nombre de composés, il a été démontré que le gradient de température à l'intérieur des grains pendant l'adsorption est faible et peut être négligé (Rouhani et Bahrami, 2018; Wakao et Kato, 1969; Wang et al., 2011). Par conséquent, la discussion dans cette section se concentrera principalement sur la cinétique de transfert de matière. Dans les caissons d'épuration, deux échelles peuvent être distinguées : l'échelle de la particule (pour les particules solides poreuses, il peut exister un profil de concentration au sein de la particule) et l'échelle du lit (la dispersion de l'adsorbat dans le lit de particules). Le flux de matière dans un adsorbant poreux est donné par la somme des flux individuels suivants :

$$J_{mp} = -D_e \nabla c - D_\mu \nabla q - \frac{B}{\mu_f} c \nabla p_t \quad (1.16)$$

Flux de matière = Diffusion gazeuse + Flux de surface + Flux convectif

Le transport de matière à travers le matériau poreux peut se faire par convection et/ou par diffusion, en fonction du gradient de pression totale, de la taille du pore, de la concentration de l'adsorbat et d'autres conditions. Les flux gazeux et de surface suivent la première loi de diffusion de Fick.

1.7.1 Caractéristiques du transfert de matière externe

Le transfert de matière externe représente la résistance que doivent subir les molécules pour traverser la couche limite autour de l'adsorbant depuis la phase fluide. Il dépend des conditions hydrodynamiques, de la géométrie et des propriétés physico-chimiques. Lorsque l'équilibre n'est pas atteint, la concentration à la surface du solide (adsorbant), $c_{pe}(t)$, est inférieure à celle au sein de la phase fluide, $c(t)$. Il en résulte un gradient de concentration qui est la force motrice du transfert à travers la couche limite. Le profil de concentration dans le film et le flux de matière, J_f , qui traverse la couche limite sont représentés sur la figure 1.9.

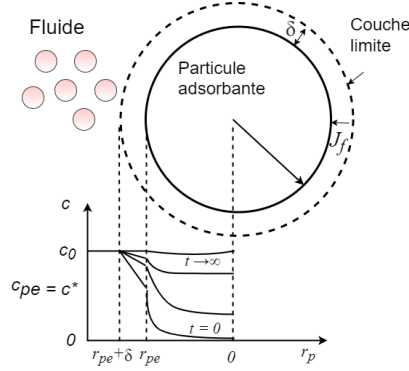


FIGURE 1.9 – Transfert à la surface externe d'une particule.

Plus précisément, si on désigne par $c(t)$ (mol.m^{-3}) la concentration de l'adsorbat dans le fluide loin de la particule, $c^*(t)$ (mol.m^{-3}) la concentration de l'adsorbat dans le fluide en équilibre avec la concentration à la surface, le flux de transfert de matière J_f ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) entre le fluide et la particule est égal à :

$$J_f = k_f [c(t) - c^*(t)] \quad (1.17)$$

où k_f (m.s^{-1}) est le coefficient de transfert de matière externe du film. À l'exception de l'écoulement laminaire, pour lequel le coefficient de transfert de matière du film peut être calculé théoriquement (voir le tableau 1.3), dans tous les autres cas, il est estimé à l'aide de corrélations établies à partir de mesures expérimentales.

Tableau 1.3 – Corrélations des coefficients de transfert de matière.

	Corrélation	Domaines	Référence
(A1) :	$Sh = 2 + 1,1Re_p^{0,6}Sc^{1/3}$	$3 < Re_p < 10^4$	Wakao et Funazkri (1978)
(A2) :	$Sh = 2 + 0,55Re_p^{1/2}Sc^{1/3}$	$2 < Re_p < 1300$	Frossling (1938)
(A3) :	$Sh = 2 + 0,6Re_p^{1/2}Sc^{1/3}$	$2 < Re_p < 200$	Ranz et Marshall (1952)
(A4) :	$Sh = 0,7Re_p^{0,39}Sc^{1/2}$	$Re_p < 100$	Kasaoka et Nitta (1969)
(A5) :	$Sh = 0,054Re_p^{0,8}Sc^{0,4}$	$Re_p < 500$	Thoenes et Kramers (1958)
(A6) :	$Sh = 1,85 \left(\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right)^{1/3} Re_p^{1/3} Sc^{1/3}$	$Re_p [\varepsilon_b / (1 - \varepsilon_b)] < 100$	Kataoka et al. (1972)
(A7) :	$Sh = 2\varepsilon_b + 0,89Re_p^{1/2}Sc^{1/3}$	$Re_p > 0,062$ $0,02 < d_{pe}(\text{mm}) < 2$	Zevenhoven et Järvinen (2001)
(A8) :	$Sh = \frac{1,09}{\varepsilon_b} Re_p^{0,69} Sc^{1/3}$ $Sh = \frac{0,69}{\varepsilon_b} Re_p^{0,69} Sc^{1/3}$	$0,0015 < Re_p < 55$ $55 < Re_p < 1550$	Wilson et Geankoplis (1966)
(A9) :	$Sh = \frac{1,13}{\varepsilon_b} Re_p^{0,21} Sc^{1/3}$	$Re_p < 10$	Ko et al. (2003)

1.7.2 Caractéristiques du transport de matière interne dans les macropores

Le transport interne consiste en un mouvement des molécules à l'intérieur de la particule. Il prend en compte le mouvement à travers des pores et le mouvement des molécules sur la surface interne des macro et mésopores. Ces transferts sont généralement décrits par le coefficient de diffusion effectif (D_e) qui regroupe l'ensemble des phénomènes de transport de matière dans la phase fluide dans une particule (Weissberg, 1963). Quatre mécanismes distincts de transport ont été identifiés : la diffusion moléculaire, la diffusion de Knudsen, l'écoulement visqueux et la diffusion de surface. La diffusion effective (D_e) est reliée à la diffusivité dans les pores (D_p) par l'équation suivant :

$$D_e = \varepsilon_{pe} D_p \quad (1.18)$$

où D_p ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) est la diffusion dans les pores, ε_{pe} (-) est la porosité interne de la particule. Le terme de diffusion dans les pores (D_p) peut être exprimé en fonction de la diffusion de mélange via l'utilisation du facteur de tortuosité (τ_{pe}) pour tenir compte des orientations aléatoires des pores :

$$D_p = \frac{D_M}{\tau_{pe}} \quad (1.19)$$

Le facteur de tortuosité τ_{pe} (-), est une propriété de l'adsorbant indépendante de l'espèce diffusante ; il est supposé prendre en compte l'augmentation de la longueur du trajet, les effets de la connectivité et la variation du diamètre des pores. Il est à noter que cette définition du facteur de tortuosité est acceptée de manière large mais non universelle. Sa valeur expérimentale se situe généralement entre 2 et 5. Il existe une corrélation générale entre la tortuosité et la porosité, la tortuosité augmentant lorsque la porosité diminue, de sorte que les facteurs de tortuosité élevés soient généralement associés à des particules à faible porosité (Matyka et al., 2008). Une corrélation similaire peut être établie en considérant la tortuosité et le désordre du réseau de pores (Russ, 2009). Dullien (1979) a montré que si la structure des pores est caractérisée de manière suffisamment détaillée, une prédiction raisonnablement précise du facteur de tortuosité peut être faite. Le facteur de tortuosité a été introduit à l'origine pour décrire la diffusion dans les macropores où le transport se fait principalement par la diffusion de mélange (D_M) qui peut être exprimée en termes de coefficients de la diffusion moléculaire (D_m) et de la diffusion de Knudsen (D_K) avec des contributions minimales de la diffusion de surface et de l'écoulement visqueux. Selon la relation de Bosanquet décrite par Mason et Malinauskas (1983) dans le contexte de la diffusion du mélange gazeux à travers des milieux poreux, cette équation peut être écrite comme suit :

$$\frac{1}{D_M} = \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_K} \quad (1.20)$$

Évidemment, c'est toujours une bonne approximation lorsque la concentration de l'adsorbant est faible.

1.7.2.1 Diffusion moléculaire

Lorsque le gaz diffusant contient deux ou plusieurs molécules différentes, l'effet de collisions intermoléculaires doit être pris en compte. L'importance de ces collisions dépend du rapport entre le diamètre des pores et le libre parcours moyen comme l'illustre la figure 1.10.

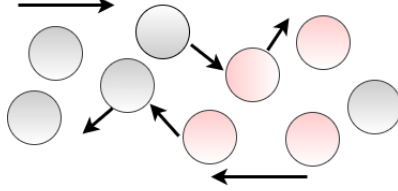


FIGURE 1.10 – Mécanisme de diffusion moléculaire.

Lorsque le diamètre des pores est suffisamment grand, l'effet des collisions entre molécules et parois devient négligeable et la diffusion (pour un pore cylindrique droit) se rapproche de la diffusion moléculaire. Pour un mélange gazeux binaire AB non polaire, le coefficient de diffusion moléculaire D_m est prédictible par la théorie cinétique des gaz avec une marge d'environ 5 %. Les résultats les plus exacts sont donnés par l'équation de Chapman et Cowling (1995) :

$$D_m = 2,6628 \times 10^{-22} \frac{\sqrt{T^3 \frac{M_A + M_B}{2 \times 10^3 M_A M_B}}}{p_t \sigma_A \sigma_B} \Omega_D^{-1} \quad (1.21)$$

Nous utiliserons la notation suivante : A pour l'ammoniac et B pour l'air. D_m ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est la diffusion moléculaire, σ_A , σ_B (m) sont les longueurs caractéristiques du potentiel de Lennard-Jones. A et B sont des constantes disponibles par exemple dans Bird et al. (2002); Cussler (2009), T (K) est la température, p_t (Pa) est la pression totale, M_A et M_B ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) sont les masses molaires de A et B respectivement et Ω_D est l'intégrale de collision, donnée par l'équation empirique de Neufeld et al. (1972).

$$\Omega_D = b_1 \left(\frac{T}{\varepsilon_k} \right)^{-b_2} + b_3 \exp \left(\frac{-b_4 T}{\varepsilon_k} \right) + b_5 \exp \left(\frac{-b_6 T}{\varepsilon_k} \right) + b_7 \exp \left(\frac{-b_8 T}{\varepsilon_k} \right) \quad (1.22)$$

avec : $b_1 = 1,0604$; $b_2 = 0,1561$; $b_3 = 0,1930$; $b_4 = 0,4764$; $b_5 = 1,0359$; $b_6 = 1,5299$; $b_7 = 1,7647$; $b_8 = 3,8941$. L'intégrale de collision résultante varie avec la température T (K) et l'énergie d'interaction ε_k (J) qui est une moyenne géométrique des contributions des deux espèces :

$$\varepsilon_k = \sqrt{\frac{\varepsilon_A \varepsilon_B}{k_B^2}} \quad (1.23)$$

ε_A/k_B , ε_B/k_B ($\text{J}^2 \cdot \text{K}^{-1}$) sont les valeurs minimales de l'énergie potentielle divisée par la constante de Boltzmann k_B ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$). Les valeurs de ε_A/k_B et ε_B/k_B sont aussi disponibles dans la littérature par exemple dans Bird et al. (2002) ou Cussler (2009). Il convient de noter que les expressions prédéfinies pour la diffusion binaire ne concernent que les mélanges de gaz idéaux. Par conséquent, elles ne sont applicables que pour les gaz à pression modérée dans les modèles de transport diffusif à plusieurs composants.

1.7.2.2 Diffusion de Knudsen

Dans les petits pores ou à basse pression, le libre parcours moyen peut être comparable ou même supérieur au diamètre du macropore, de sorte que les collisions entre une molécule et la paroi du macropore se produisent plus souvent que les collisions intermoléculaires. Une molécule qui frappe la paroi échange de l'énergie avec les atomes ou les molécules à la surface d'une manière diffuse, c'est-à-dire que la vitesse de la molécule qui quitte la surface n'est pas liée à la vitesse de la molécule incidente et que sa direction est purement aléatoire comme le montre la figure 1.11.

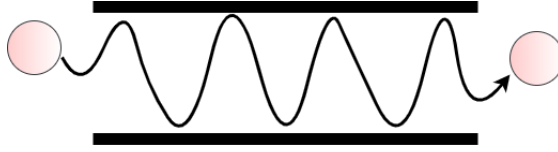


FIGURE 1.11 – Mécanisme de diffusion de Knudsen.

La nature stochastique de ce procédé donne lieu à une expression fickienne du flux dans laquelle la diffusivité ne dépend que de la taille des pores et de la vitesse moléculaire moyenne. Cette expression est connue sous le nom de diffusion de Knudsen. Dans le régime de Knudsen, la vitesse à laquelle la quantité de mouvement est transférée aux parois des pores dépasse largement le transfert de la quantité de mouvement entre les molécules diffusantes, de sorte que ce dernier peut être négligé. Une expression de la diffusivité de Knudsen dans un pore cylindrique droit peut donc être obtenue directement à partir de la théorie cinétique. La vitesse à laquelle les molécules entrent en collision avec une unité de surface de la paroi du pore est donnée par $c\bar{v}/4$ où c est la concentration moléculaire et $\bar{v}$ la vitesse moléculaire moyenne. Si la vitesse moyenne unidimensionnelle dans la direction z est $\bar{v}_z$, le flux de quantité de mouvement vers un élément de la paroi d'un pore cylindrique est donné par $(c\bar{v}/4)(m_A\bar{v}_z)(2\pi\partial z)$. Un équilibre des forces donne donc le bilan suivant :

$$-\pi r_{mp}^2 \partial p = \frac{c\bar{v}}{4} m_A \bar{v}_z 2\pi r_{mp} \partial z \quad (1.24)$$

ou bien :

$$\bar{v}_z = \frac{-2r_{mp}}{m_A \bar{v} c} \frac{\partial p}{\partial z} \quad (1.25)$$

Le flux de matière (J_{DK}) est donné par :

$$D_K = c\bar{v}_z = -D_K \frac{\partial c}{\partial z} \quad (1.26)$$

où D_K est la diffusion de Knudsen. Étant donné $p = ck_B T$, d'après la théorie cinétique, la vitesse moyenne est donnée par :

$$\bar{v} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m_A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.27)$$

il ressort des équations (1.24) et (1.25) ci-dessus que :

$$D_K = \frac{2r_{mAp} k_B T}{m_A \bar{v}} \quad (1.28)$$

Une application plus rigoureuse de la théorie cinétique, tenant compte de la distribution des vitesses moléculaires, donne l'expression suivante qui est généralement citée ([Schirmer, 1994](#)) :

$$D_K = \frac{4r_{mp}}{3} \sqrt{\frac{2R_g T}{\pi M_A}} \quad (1.29)$$

où D_K ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) est le coefficient de diffusion de Knudsen, R_g ($\text{J}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) est la constante des gaz parfaits, T (K) est la température, r_{mp} (m) est le rayon moyen des macropores, M_A ($\text{kg}.\text{mol}^{-1}$) est la masse molaire de l'ammoniac. La diffusion de Knudsen ne varie que faiblement avec la température et elle est indépendante de la pression, puisque le mécanisme ne dépend pas des collisions intermoléculaires. La dépendance de la racine carrée inverse de la masse molaire est la même que pour la diffusion moléculaire. Les différents mécanismes de diffusion évoqués précédemment sont les facteurs qui limitent le mécanisme de diffusion dans la particule. Dans certains cas, il est possible que deux autres mécanismes de transport s'ajoutent aux mécanismes de diffusion : l'écoulement visqueux et la diffusion de surface.

1.7.2.3 L'écoulement visqueux

Lorsqu'il existe un gradient important de pression totale autour d'une particule (dans les étapes de pressurisation, dépressurisation et d'équilibrage dans les procédés d'adsorption par exemple) ou lorsque les particules d'adsorbant ont des pores de grandes tailles bien connectés, les flux de convection dans les macropores peuvent contribuer de façon significative aux flux totaux où les molécules se déplacent sous l'effet d'un gradient de pression entre l'entrée (p_1) et la sortie (p_2) du capillaire comme le représente la figure 1.12.

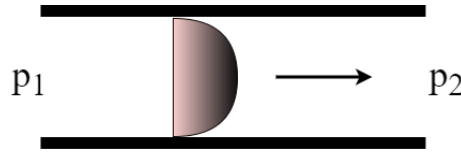


FIGURE 1.12 – Écoulement de Poiseuille.

Ceci est formellement équivalent à une diffusivité fickienne donnée par [Ruthven \(1985\)](#) :

$$D_{ep} = \frac{p_t r_{mp}^2}{8\mu_f} \quad (1.30)$$

où D_{ep} ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) est le coefficient de diffusion de Poiseuille, r_{mp} (m) est le rayon moyen des macropores, p_t (Pa) est la pression totale. Dans cette situation le transport est imposé par un gradient de pression totale. et μ_f (Pa.s) est la viscosité dynamique du fluide. Étant donné que tout flux forcé de ce type fonctionne en parallèle avec le flux diffusif, il est raisonnable de supposer, au moins en première approximation, que cette contribution est additive. La diffusion totale dans les pores ($D_{K'}$) (dans un système à un seul composant) est donc donnée par :

$$D_{K'} = D_K + D_{ep} = \frac{4r_{mp}}{3} \sqrt{\frac{2R_g T}{\pi M_A}} + \frac{p_t r_{mp}^2}{8\mu_f} \quad (1.31)$$

Aux pressions usuelles, la viscosité est approximativement indépendante de la pression, de sorte que l'équation (1.31) prédit une augmentation linéaire de la diffusion avec la pression, avec un point d'interception qui correspond à la diffusivité de Knudsen.

1.7.2.4 Diffusion de surface

Les trois mécanismes de transport considérés jusqu'à présent impliquent tous une phase de diffusion à travers la phase fluide dans la région centrale du pore. S'il y a une adsorption importante sur la paroi du pore, il y a la possibilité d'un flux supplémentaire dû à la diffusion par la phase adsorbée. Cette diffusion est appelée diffusion de surface (Ruthven, 1985). Les molécules physiquement adsorbées sont relativement mobiles et, bien que la mobilité soit sensiblement plus faible qu'en phase gazeuse, si l'équilibre d'adsorption est favorable, la densité moléculaire dans la couche adsorbée peut être relativement élevée. Il s'agit d'un mécanisme activé dans lequel les molécules adsorbées sur un site (région de basse énergie) sont déplacées vers un site voisin, comme le montre la figure 1.13.

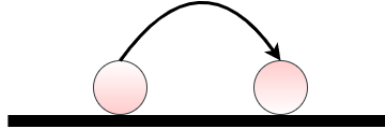


FIGURE 1.13 – Mécanisme de diffusion de surface.

La vitesse de transfert de matière dans la phase adsorbée sera généralement beaucoup plus faible que celle de la phase gazeuse libre, mais les concentrations sont beaucoup plus élevées, de sorte qu'une contribution au flux global soit significative. Ces effets ne peuvent être observés que lorsque l'épaisseur de la phase adsorbée est importante et donc seulement lorsque la température n'est que légèrement supérieure au point de saturation de l'adsorbat. Les flux à travers la phase gazeuse et la phase adsorbée sont, en première approximation, indépendants et donc additifs, de sorte que la diffusion soit donnée par la somme des contributions de diffusion dans les pores et sur la surface. Si la diffusion est définie sur la base de la concentration globale de la molécule dans l'espace des pores, la diffusion combinée $D_{p'}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est donnée simplement par :

$$D_{p'} = D_p + \frac{(1 - \varepsilon_{pe})}{\varepsilon_{pe}} D_s \quad (1.32)$$

où $D_{p'}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est la diffusion combinée, D_s ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est la diffusion de surface, D_p ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) désigne les contributions de la diffusion de Knudsen et de la diffusion moléculaire, ainsi que le flux de Poiseuille (s'il est significatif), ε_{pe} et $(1 - \varepsilon_{pe})$ désignent les fractions de molécules dans le volume des pores et à la surface des pores, respectivement. Cependant, si la diffusivité combinée se réfère au gradient de concentration dans la phase gazeuse (à l'intérieur du pore), comme il est habituel dans les mesures macroscopiques, la différence de densité moléculaire entre les deux phases doit être prise en compte. En considérant un pore dans une matrice solide, il est plus habituel d'exprimer la constante d'équilibre (si la relation d'équilibre est linéaire ($q_e^* = k_H c$)) en termes de volume du solide (microporeux), de sorte qu'au lieu de l'équation 1.32, nous avons :

$$D_{p'} = D_p + k_H \frac{(1 - \varepsilon_{pe})}{\varepsilon_{pe}} D_s \quad (1.33)$$

où k_H (-) est la constante de Henry d'une l'isotherme linaire d'adsorption. L'importance de la diffusion de surface dépend en grande partie des systèmes d'adsorption et des conditions de fonctionnement. Dans certains cas, la contribution de la diffusion de surface peut être supérieure à 50% (Kärger et al., 2012).

Résistance de surface

Le transport de matière à travers la surface d'un cristal imprégné sur le charbon actif (ou d'un autre adsorbant nano-poreux) peut être entravé par divers mécanismes, notamment l'effondrement de la structure poreuse réelle près de la limite de la particule et/ou le dépôt d'espèces fortement adsorbées sur la surface extérieure de la particule. Il peut en résulter un blocage total d'une fraction des pores ou un étranglement des pores microporeux, par exemple la possibilité de recouvrir la surface d'une couche de perméabilité pour l'espèce hôte en question. Dans tous ces cas, le flux de matière (J_{D_s}) à travers la limite des particules peut être représenté par un coefficient de résistance de surface (k_s) défini par :

$$J_{D_s} = k_s(q_e^* - q) \quad (1.34)$$

où $(q_e^* - q)$ représente la différence entre la concentration de la phase adsorbée à l'équilibre et la concentration à l'intérieur de la particule. Si la résistance de surface est provoquée par une couche homogène d'épaisseur δ avec une diffusion de surface D_s , alors le coefficient de résistance de surface peut être exprimé par :

$$k_s = \frac{D_s}{\delta} \quad (1.35)$$

1.7.2.5 Combinaison des résistances de diffusion macroporeuse

La diffusion de Knudsen et la diffusion moléculaire sont des mécanismes de diffusion qui se comportent comme des résistances en série, alors que l'écoulement de Poiseuille et la diffusion de surface se font par des chemins indépendants et parallèles. On peut donc considérer la combinaison des résistances de diffusion dans un pore en fonction du réseau de résistances équivalent comme le montre la figure 1.14.

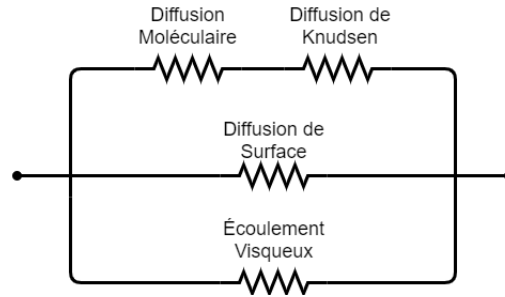


FIGURE 1.14 – Résistance équivalente de la combinaison des résistances de la diffusion macroporeuse.

1.7.3 Caractéristique de transport de matière interne microporeuse

La diffusion microporeuse désigne la diffusion dans des pores de dimensions comparables aux diamètres des molécules diffusantes. Dans ce cas, la molécule qui diffuse n'échappe jamais au champ de force de la paroi des pores. Le processus est similaire à la diffusion de surface en ce sens qu'il s'agit d'un phénomène activé, mais les contraintes stériques sont également importantes et dans de nombreux cas, l'énergie d'activation par diffusion est en fait largement déterminée par la taille de la molécule par rapport au plus petit diamètre libre du pore. Dans ces petits pores, distinguer les molécules adsorbées sur la paroi du pore des molécules gazeuses dans la région centrale du pore n'a plus de sens physique. Il est préférable de considérer toutes les molécules adsorbées dans les micropores comme la "phase adsorbée" (Ruthven, 1985).

Une forte dépendance de la concentration de la diffusion dans les micropores est couramment observée, et dans de nombreux cas, cela peut être expliqué simplement en considérant l'effet de la non-linéarité du système. On suppose que la diffusion dans les micropores est déterminée par le gradient de potentiel chimique des espèces adsorbées, plutôt que par le gradient de concentration comme le suppose la formulation fickienne. Ce n'est pas une règle générale, mais il a été démontré dans de nombreux systèmes (Ruthven, 1985) que le gradient de potentiel chimique est la description appropriée de la force motrice de la diffusion. Pour la diffusion des espèces adsorbées à l'intérieur d'une microparticule, le flux de matière J_{D_μ} peut être écrit en termes de gradient de potentiel chimique comme suit :

$$J_{D_\mu} = -D_\mu^* q \nabla \mu \quad (1.36)$$

où D_μ^* (m.mol.J⁻¹.s⁻¹) est le coefficient de mobilité qui dépend de la température, q (mol.m⁻³) est la concentration des espèces dans le cristal et μ (J.mol⁻¹) est le potentiel chimique de la phase adsorbée. Il est supposé ici que le coefficient de mobilité est indépendant de la concentration. Supposons également qu'il existe une phase gazeuse hypothétique en équilibre avec la phase adsorbée, c'est-à-dire que le potentiel chimique de la phase adsorbée soit le même que le potentiel chimique de cette phase gazeuse hypothétique. Il est possible d'écrire l'égalité suivante des potentiels chimiques des deux phases :

$$\mu = \mu_f = \mu^0 + R_g T \ln p \quad (1.37)$$

où p (-) est la pression partielle hypothétique, qui est en équilibre avec la concentration adsorbée q (mol.m⁻³), c'est-à-dire l'équation d'isotherme suivante :

$$q = f(p) \quad (1.38)$$

où f est la forme fonctionnelle de l'isotherme d'adsorption. Le terme hypothétique est dû au fait qu'il n'y a pas de phase gazeuse dans le cristal. Dans ce cas, en supposant qu'il existe une correspondance directe entre la concentration adsorbée et la pression partielle, il est possible d'écrire l'équation inverse suivante qui met en relation la pression hypothétique et la concentration adsorbée :

$$p = g(q) = f^{-1}(q) \quad (1.39)$$

En remplaçant l'équation 1.37 dans l'équation 1.36, le flux s'écrit en termes de gradient de la pression hypothétique p et peut se traduire par l'expression suivante :

$$J_{D_\mu} = -(D_\mu^* R_g T) q \nabla \ln p \quad (1.40)$$

Il est cependant souhaitable d'exprimer l'équation de flux en termes de concentration adsorbée au lieu du gradient de la pression partielle inconnue d'une phase gazeuse hypothétique. Pour ce faire, nous appliquons simplement la règle de différenciation en chaîne à l'équation 1.40 et obtenons :

$$J_{D_\mu} = -(D_\mu^* R_g T) \frac{\partial \ln p}{\partial \ln q} \nabla q \quad (1.41)$$

où $\frac{\partial \ln p}{\partial \ln q}$ est le facteur thermodynamique obtenu à partir de l'isotherme d'adsorption. Ce facteur décrit l'équilibre thermodynamique (Γ) entre les deux phases, et il est donné par :

$$\Gamma = \frac{\partial \ln p}{\partial \ln q} \quad (1.42)$$

à la limite d'un système linéaire (loi de Henry) $\frac{\partial \ln p}{\partial \ln q} \rightarrow 1$. La diffusion fickienne et la diffusion corrigée deviennent identiques et indépendantes de la concentration. Cependant, pour la plupart des adsorbants microporeux, l'isotherme est de type 1, ce qui permet de prédire la tendance croissante de la diffusion en fonction de la concentration. En particulier, pour l'isotherme de Langmuir :

$$\frac{\partial \ln p}{\partial \ln q} = \frac{1}{1 - \frac{q}{q_m}} \quad (1.43)$$

La diffusivité corrigée ($D_{\mu 0}$) est définie par :

$$D_{\mu 0} = D_\mu^* R_g T \quad (1.44)$$

La diffusion dans les micropores est un phénomène activé ; ainsi, contrairement aux diffusions moléculaire ou de Knudsen, sa dépendance de la température est forte et suit généralement la forme d'Arrhenius (Eyring, 1935) :

$$D_{\mu 0} = D_{\mu 0}^* \exp \left[\frac{-E}{R_g T_0} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \quad (1.45)$$

où $D_{\mu 0}^*$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est la diffusion dans les micropores corrigée à la température de référence T_0 (K), E ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) est l'énergie d'activation qui est généralement plus faible que les chaleurs d'adsorption et R_g ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) est la constante des gaz parfaits. De plus, dans un adsorbant microporeux comme le charbon actif, il n'y a pas de distinction claire entre les molécules en surface et les molécules en phase gazeuse dans la région centrale du pore. Il convient donc de ne considérer que la concentration intracristalline totale (q). En supposant une phase gazeuse idéale, l'équation de transport est alors écrite par la formule :

$$D_\mu = D_{\mu 0} \frac{\partial \ln p}{\partial \ln q} \quad (1.46)$$

où D_μ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est appelé diffusion microporeuse de transport. Cette diffusivité est égale à la diffusivité corrigée $D_{\mu 0}$ multipliée par le terme connu sous le nom de facteur de correction thermodynamique.

Diffusion intracristalline

De nombreux adsorbants commerciaux contiennent des petits cristaux sous forme d'une microparticule. Ces adsorbants offrent au moins deux et peut-être trois résistances au transfert de matière : la résistance à la diffusion des micropores à l'intérieur des cristaux, la résistance à la diffusion des méso et macropores, et une éventuelle barrière au transfert de matière à la surface externe du cristal. Les mesures de cinétique de sorption avec des cristaux suffisamment grands peuvent généralement être interprétées selon un modèle simple de résistance à la diffusion microporeuse ou intracristalline. La diffusion microporeuse est un phénomène activé comme la diffusion de surface et sa dépendance à la température peut généralement être corrélée par l'équation suivante :

$$D_c = D_\mu = D_{\mu 0}^* \exp \left(\frac{-E}{R_g T} \right) \quad (1.47)$$

Cependant avec de petits cristaux commerciaux, la situation n'est pas aussi simple. L'assemblage de cristaux peut agir comme un adsorbant macroporeux puisque la vitesse de diffusion peut être contrôlée par le transport dans l'espace inter cristallin. Pour interpréter les données cinétiques dans ces conditions, il peut être nécessaire d'utiliser un modèle plus compliqué comprenant les résistances de diffusion microporeuse et macroporeuse. La situation est encore plus compliquée dans le cas des adsorbants commerciaux sous forme de grains comme le charbon actif. Deux types courants sont présentés schématiquement sur la figure 1.15. Dans les matériaux tels que la silice ou l'alumine (figure 1.15a), la taille des pores est généralement très variable, sans distinction claire entre les micropores et les méso/macropores. Dans ces adsorbants, il est expérimentalement possible de ne mesurer qu'une diffusivité moyenne et la contribution relative des pores de différentes tailles est difficile à évaluer.

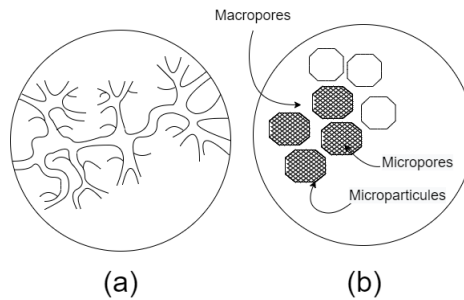


FIGURE 1.15 – Deux types courants d'adsorbants microporeux : (a) particule homogène avec une large gamme de distribution de taille de pores et (b) particule imprégnée par des microparticules microporeuses donnant lieu à une distribution bien définie de la taille de pores.

La situation est un peu plus simple pour de nombreux adsorbants à base de zéolithes et de tamis moléculaires, car ces matériaux sont généralement constitués de petites particules microporeuses, qui s'additionnent, souvent à l'aide d'un liant, pour former une particule macroporeuse de taille appropriée (figure 1.15b). Dans ces adsorbants, il existe une distribution bimodale bien définie de la taille des pores, de sorte que la distinction entre micropores et méso/macropores soit claire. Selon le système et les conditions, des résistances de diffusion macroporeuse ou microporeuse peuvent contrôler le comportement de transport ou bien les deux résistances peuvent

être significatives. Dans le premier cas, un modèle simple de diffusion à résistance unique est généralement adéquat pour interpréter le comportement cinétique, mais dans le second cas, un modèle plus complexe à double résistance qui tient compte de la diffusion à la fois dans les micropores et dans les macropores peut être nécessaire.

L'adsorption physique est un processus extrêmement rapide, de sorte que dans un adsorbant poreux représenté dans la figure 1.15a, la vitesse totale d'adsorption ou de désorption est presque toujours contrôlée par les résistances de transfert de matière plutôt que par la vitesse d'adsorption sur la surface active. L'adsorbant bi-poreux du type illustré aux figures 1.15b et 1.16 offre trois résistances au transfert de matière différentes : la résistance à la diffusion dans les micropores à l'intérieur des cristaux, la résistance à la diffusion dans les méso et macropores de la particule, et une éventuelle barrière de transfert de matière sur la surface extérieure des cristaux.

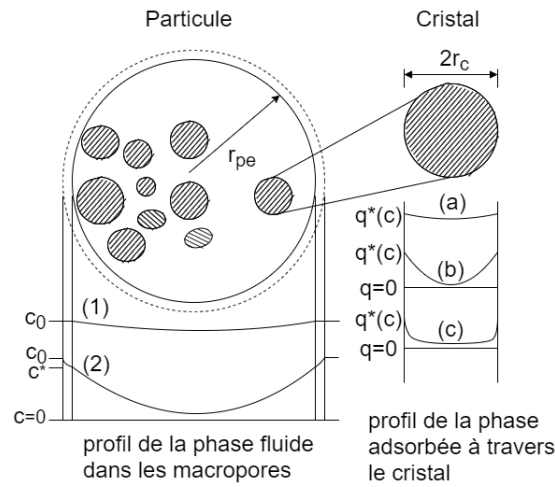


FIGURE 1.16 – Schéma montrant la forme du profil de concentration transitoire à travers une particule adsorbante bi-poreuse (Kärger et al., 2012).

Sur la figure 1.16, les profils (1) et (2) correspondent à la résistance à la diffusion dans les petits et les grands macropores respectivement. Les profils des microparticules correspondent à : (a) une résistance négligeable des cristaux, (b) une résistance significative des micropores à la diffusion, et (c) une résistance au transfert de matière à la surface des cristaux.

1.7.4 Cinétique de sorption

À des concentrations suffisamment faibles, la quantité adsorbée à l'équilibre peut être considérée comme indépendante de la concentration, ce qui simplifie considérablement le modèle mathématique de la cinétique de sorption. Cependant, cette simplification n'est généralement pas appropriée pour les concentrations élevées, car les relations d'équilibre deviennent alors non linéaires, ce qui entraîne une dépendance importante de la quantité adsorbée par rapport à la concentration. Dans la discussion sur la cinétique de sorption, nous considérons d'abord les systèmes linéaires des isothermes d'adsorption, puis nous étendons la discussion aux systèmes non linéaires des isothermes d'adsorption (voir le chapitre 2). La situation la plus simple est l'adsorption ou la désorption dans une seule particule homogène. Nous considérons donc d'abord

le comportement d'une seule particule adsorbante, puis nous étendons la discussion aux assemblages de particules, tels qu'elles sont couramment utilisées dans les procédés ou même dans la plupart des mesures cinétiques.

1.7.4.1 Contrôle de la cinétique par la résistance du film de fluide externe

Si la diffusion au sein de la particule adsorbante est très rapide ou si l'adsorbant est non poreux, de sorte que l'adsorption ne peut se produire que sur la surface extérieure, alors le phénomène d'adsorption peut être contrôlé par la diffusion à travers du film externe entourant la particule. Dans ces conditions, il n'y a pas de gradient de concentration à travers la particule et la concentration de la phase adsorbée à travers la particule est en équilibre avec la concentration de la phase fluide à la surface. Le flux de sorption est donné par :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = a_p k_f (c - c^*) \quad (1.48)$$

où k_f (m.s^{-1}) est le coefficient de transfert de matière du film, a_p ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$) est la surface externe par unité de volume ($a_p = 3/r_{pe}$ pour une particule sphérique de rayon r_{pe} (m)), c^* (mol.m^{-3}) est la concentration à la surface du solide lorsque l'équilibre est atteint. Si la relation d'équilibre est linéaire (Loi de Henry : $q_e^* = k_H c$), ce qui sera généralement vrai lorsque la variation de concentration est suffisamment faible, et que la concentration de la phase fluide c est maintenue constante, l'expression du flux de sorption peut être écrite de la manière équivalente suivante :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{a_p k_f}{k_H} (q_e^* - \bar{q}) \quad (1.49)$$

où q_e^* (mol.m^{-3}) est la quantité adsorbée à l'équilibre et $\bar{q}$ (mol.m^{-3}) est la quantité moyenne adsorbée dans la particule. La même forme d'expression du flux de sorption s'applique (en remplaçant k_f par le coefficient de résistance du film de surface solide $k_s = D_s/\delta$) lorsque la sorption est contrôlée par la résistance à la diffusion à travers un film mince (épaisseur δ) à la surface du solide en raison, par exemple, de l'obstruction des pores ou de la formation d'un bouchon dans le pore. L'expression globale du flux de sorption est déduite du principe de l'additivité des flux :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = a_p k_M (q_e^* - \bar{q}) \quad (1.50)$$

où le coefficient global (k_M) est donné par :

$$\frac{1}{k_M} = \frac{k_H}{k_f} + \frac{1}{k_s} \quad (1.51)$$

Comme la diffusion dans les pores des particules est presque toujours plus lente que la diffusion à travers le film fluide externe, la résistance du film externe n'apporte généralement qu'une contribution mineure, sauf dans le cas de particules non poreuses. Cependant, la résistance de surface est très courante et parfois prédominante, en particulier pour les cristaux sur zéolites.

1.7.4.2 Contrôle de la cinétique par la diffusion dans les micropores

Lorsque la diffusion au sein des cristaux contrôle la vitesse, le terme de sorption est donné par la solution appropriée de l'équation de diffusion fickienne, qui pour un cristal d'adsorbant sphérique, peut être écrite sous la forme suivante :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r_\mu^2} \frac{\partial}{\partial r_\mu} \left(r_\mu^2 D_\mu \frac{\partial q}{\partial r_\mu} \right) \quad (1.52)$$

Si l'adsorption se fait sur un petit changement de concentration de la phase adsorbée, nous pouvons supposer une diffusion constante, simplifiant ainsi l'équation (1.52) à :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_\mu}{r_\mu^2} \frac{\partial}{\partial r_\mu} \left(r_\mu^2 D_\mu \frac{\partial q}{\partial r_\mu} \right) \quad (1.53)$$

1.7.4.3 Contrôle de la cinétique par la diffusion dans les macropores

Si la diffusion dans les micropores est rapide, le profil de concentration à travers une particule sera essentiellement uniforme et le terme de sorption sera contrôlé par la diffusion à travers les macropores de la particule. Le bilan de matière dans une particule sphérique s'écrit :

$$\varepsilon_{pe} \frac{\partial c}{\partial t} + (1 - \varepsilon_{pe}) \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\varepsilon_{pe} D_{p'}}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 \frac{\partial c}{\partial r_p} \right) \quad (1.54)$$

dans lequel nous avons supposé que la diffusion dans les pores était indépendante de la concentration. Ceci est généralement valable pour de faibles changements de concentration et pour la sorption de la phase gazeuse dans les conditions de diffusion de Knudsen, même si le changement de concentration est important. Si la relation d'équilibre est linéaire ($q_e^* = k_H c$), cette équation peut être écrite comme suit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\varepsilon_{pe} D_{p'}}{\varepsilon_{pe} + (1 - \varepsilon_{pe}) k_H} \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 \frac{\partial c}{\partial r_p} \right) \quad (1.55)$$

Cette équation est théoriquement identique à l'équation (1.53), à condition de remplacer D_μ par :

$$D_{e'} = \frac{\varepsilon_{pe} D_{p'}}{\varepsilon_{pe} + (1 - \varepsilon_{pe}) k_H} \quad (1.56)$$

$D_{e'}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est la diffusion macroporeuse effective globale. Par conséquent, la solution mathématique de la cinétique d'adsorption macroporeuse et microporeuse est identique aux équations 1.52 et 1.55 avec :

$$\frac{D_\mu}{r_\mu^2} = \frac{D_{e'}}{r_{pe}^2} = \frac{1}{r_{pe}^2} \frac{\varepsilon_{pe} D_{p'}}{\varepsilon_{pe} + (1 - \varepsilon_{pe}) k_H} \quad (1.57)$$

1.7.4.4 Modèle de force motrice linéaire (LDF)

Pour des raisons de facilité numérique, la cinétique d'adsorption est souvent décrite par des modèles de force motrice linéaire (LDF). Le terme de sorption représente le flux de transfert de matière local moyen sur une particule d'adsorbant qui est proportionnel à l'écart par rapport à l'équilibre. Lorsque la cinétique d'adsorption est contrôlée par la diffusion dans la particule, le coefficient k_{LDF} (s^{-1}) est donné par :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_{LDF}(q_e^* - \bar{q}) \quad \text{avec :} \quad k_{LDF} = \frac{15D_{e'}}{r_{pe}^2} \quad (1.58)$$

où q_e^* (mol.m^{-3}) est la concentration de l'adsorbant dans la particule qui existerait si elle était en équilibre avec la concentration en phase gazeuse, k_{LDF} (s^{-1}) est le coefficient cinétique du transfert de matière global, $D_{e'}$ ($\text{m}^2.s^{-1}$) est la diffusion effective globale et r_{pe} (m) est le rayon moyen de la particule.

Quand la cinétique d'adsorption est contrôlée par la diffusion microporeuse ou diffusion intracristalline le coefficient est exprimé par :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_{LDF}(q_e^* - \bar{q}) \quad \text{avec :} \quad k_{LDF} = \frac{15D_{\mu}}{r_c^2} \quad (1.59)$$

où k_{LDF} (s^{-1}) est le coefficient cinétique du transfert de masse global, r_c (m) est le rayon moyen des cristaux et D_{μ} ($\text{m}^2.s^{-1}$) est la diffusion intracristalline.

Ce modèle a été proposé pour la première fois par [Glueckauf et Coates \(1947\)](#). Les équations 1.58 et 1.59 sont une approximation d'une solution de diffusion fickienne dans une sphère et elle a donc une signification physique. L'influence du rayon de la particule est explicite. C'est une excellente approche pour les systèmes linéaires ou quasi linéaires, à condition que la colonne ne soit pas trop petite. Plus de détails sur ce modèle seront donnés dans le prochain chapitre.

1.7.4.5 Temps caractéristiques des différents transferts

En principe, la cinétique d'adsorption globale dans une particule adsorbante peut-être contrôlée par les trois mécanismes de transfert mentionnés ci-dessus : résistances de surface, de transfert externe, de diffusion dans les macro et micropores. La prévalence d'un ou plusieurs mécanismes sur les autres dépend des systèmes d'adsorption. Pour déterminer l'importance relative des différents mécanismes de transfert, le concept de temps caractéristique est généralement utilisé, dont les expressions sont déduits des calculs des temps de réponse dynamique d'un système d'adsorption. Pour une particule sphérique composée de microparticules sphériques ayant une relation d'équilibre linéaire ($q_e^* = k_H c$), les temps caractéristiques sont déterminés par l'expression suivante ([Sun et al., 1994](#)) :

$$t_{k_f} + t_{mp} + t_{\mu} = \frac{r_{pe}}{3k_f} + \frac{r_{pe}^2}{15D_{e'}} + \frac{r_c^2}{15D_{\mu}k_H} \quad (1.60)$$

où t_{k_f} (s) est le temps caractéristique du transfert externe, t_{mp} (s) est le temps caractéristique de la diffusion macroporeuse, et t_{μ} (s) est le temps caractéristique de la diffusion intracristalline.

1.8 Dispersion axiale

Lorsqu'un fluide circule dans un milieu poreux, les profils de concentration dans la colonne ont naturellement tendance à s'étendre, même en l'absence d'adsorption, par des sphères de verre imperméables. Ce phénomène est appelé dispersion. La dispersion est due d'une part au mécanisme de diffusion moléculaire et d'autre part au mélange turbulent des flux localement irréguliers dans le milieu poreux. La contribution de la dispersion à un mélange turbulent d'espèces éclipse généralement la contribution de la diffusion moléculaire. La diffusion dans la direction parallèle à l'écoulement, ou dispersion longitudinale ou axiale, dépasse généralement la dispersion transversale ou radiale d'un ordre de grandeur. Le phénomène de dispersion est généralement modélisé par la loi de Fick et le coefficient de proportionnalité est appelé coefficient de dispersion :

$$J_{D_\ell} = -D_\ell \nabla c \quad (1.61)$$

J_{D_ℓ} (mol.m².s⁻¹) est le flux de dispersion, D_ℓ (m².s⁻¹) est le coefficient de dispersion et c (mol.m⁻³) est la concentration de l'adsorbat dans la phase gazeuse. Le coefficient de dispersion est souvent utilisé à travers le nombre de Péclet (Pe) qui est le produit du nombre de Reynolds Re et le nombre de Schmidt modifié (Sc_m), basé sur le coefficient de dispersion plutôt que sur le coefficient de diffusion comme indiqué dans l'équation suivante :

$$Pe = Re Sc_m = \frac{\rho_f \ell u}{\mu_f} \frac{\mu_f}{\rho_f D_\ell} = \frac{u \ell}{D_\ell} \quad (1.62)$$

où ρ_f (kg.m⁻³) est la masse volumique du fluide, u (m.s⁻¹) est la vitesse superficielle du fluide, μ_f (Pa.s) est la viscosité dynamique du fluide, D_ℓ (m².s⁻¹) est la dispersion et ℓ (m) représente une distance caractéristique telle que la longueur de la colonne (L) pour la dispersion axiale (D_{ax}) et le rayon (R_{col}) ou le diamètre de la colonne (D_{col}) pour la dispersion radiale (D_{rad}). Étant donné la variabilité des définitions, il est important d'utiliser les valeurs définies par le chercheur plutôt qu'une définition générique. Par exemple, [Werther et al. \(1992\)](#) basent leur corrélation sur une définition utilisant le diamètre de la colonne, et [Amos et al. \(1993\)](#) sur une définition utilisant le rayon de la colonne. Le nombre de Péclet basé sur le diamètre des particules (Pe') est donné comme suit :

$$Pe' = Pe_\ell \frac{d_{pe}}{\ell} = \frac{u d_{pe}}{D_\ell} \quad (1.63)$$

L'un des premiers résultats publiés sur la dispersion axiale dans les lits de particules a été obtenu dans les années 1950 par [Danckwerts \(1953\)](#). [Kramers et Alberda \(1953\)](#) ont développé l'étude de Danckwerts à l'aide d'une recherche théorique et expérimentale sur la réponse à un signal d'entrée sinusoïdal. Ils ont proposé que le lit de particules soit représenté comme des régions consécutives de mélange plutôt que comme une séquence de cuves d'agitation (modèle de cellule de mélange) et ont suggéré un $Pe \approx 1$; pour Re de l'ordre de 1. [McHenry et Wilhelm \(1957\)](#) ont supposé que la distance axiale entre les cellules de mélange dans un lit de particules est égale au diamètre des particules et ont montré que Pe doit être d'environ deux pour un nombre de Reynolds élevé. La différence entre les deux auteurs peut s'expliquer par les résultats de mesures expérimentales puisque [Kramers et Alberda \(1953\)](#) ont travaillé avec des rapports

colonnes de $L/D_{col} = 4$ à 6, une valeur significativement inférieure à celle de $L/D_{col} > 20$ utilisée par McHenry et Wilhelm (1957). Klinkenberg et al. (1953) montrent que la dispersion radiale peut être négligée pour un petit rapport diamètre/longueur de la colonne et une grande vitesse du fluide (Delgado, 2006). Valdés-Solís et al. (2004) rapportent que les limitations de la dispersion radiale peuvent être ignorées si :

$$D_m \frac{L}{D_{col}^2 v} \gg \frac{1}{56} \quad (1.64)$$

Une approche couramment utilisée est basée sur l'addition des contributions du gradient de concentration et de la turbulence de l'écoulement :

$$\frac{1}{Pe} = \frac{1}{Pe_m} + \frac{1}{Pe_t} \quad (1.65)$$

où Pe_m est le nombre de Peclet de la contribution du gradient de concentration et Pe_t est la contribution due à la turbulence de l'écoulement. Ainsi, le coefficient de dispersion axiale peut être représenté par la relation suivante (Ruthven, 1985) :

$$D_{ax} = \gamma_1 D_m + \gamma_2 d_{pe} v \quad (1.66)$$

où γ_1 et γ_2 (-) sont des constantes qui ont normalement des valeurs proches de 0,7 et 0,5 respectivement, v (m.s^{-1}) est la vitesse interstitielle (u/ε_b) et d_{pe} (m) est le diamètre moyen de particule. En termes du nombre de Peclet axial, l'équation (1.66) devient :

$$\frac{1}{Pe'} = \frac{D_{ax}}{d_{pe} v} = \gamma_1 \frac{D_m}{d_{pe} v} + \gamma_2 = \frac{\gamma_1 \varepsilon_b}{Re_p Sc} + \gamma_2 \quad (1.67)$$

En considérant le lit comme un regroupement de pores cylindriques orientés de façon aléatoire, γ_1 vaut $1/\sqrt{2}$. Une étude plus approfondie révèle que la tortuosité du lit ($1/\gamma_1$) est liée à la porosité du lit. Wicke (1973) a suggéré l'équation suivante :

$$\gamma_1 = 0,45 + 0,55\varepsilon_b \quad (1.68)$$

ce qui, pour des porosités typiques du lit compris entre 0,35 et 0,4; donne $\gamma_1 = 0,64 - 0,67$. Le deuxième terme du membre de droite de l'équation 1.66 tient compte du mélange turbulent et un modèle simple d'un lit comme une série de zones de mélange, séparées en moyenne par le diamètre moyen des particules conduit à $\gamma_2 = 0,5$ ou $Pe'_\infty = 1/\gamma_2 = 2$, où Pe'_∞ est la valeur limite du nombre de Péclet pour des nombres de Reynolds élevés. Les données de dispersion de différents auteurs correspondent à cette limite dans la région totalement turbulente, mais pour les nombres de Reynolds intermédiaires, la dispersion est généralement un peu plus importante que celle prédite par l'équation 1.67. Edwards et Richardson (1968) proposent l'équation suivante :

$$\frac{1}{Pe'} = \frac{\gamma_1 \varepsilon_b}{Re_p Sc} + \frac{1}{Pe'_\infty \left(1 + \frac{\beta \gamma_1 \varepsilon_b}{Re Sc}\right)} \quad ; 0,008 < Re_p < 50 \quad (1.69)$$

avec les constantes $\gamma_1 = 0,73$; $\beta = 13$ et $Pe'_\infty = 2$. Le coefficient de dispersion est un paramètre phénoménologique qui peut être estimé en utilisant des corrélations issues des expériences. De

nombreuses publications sont disponibles pour une variété d'applications. Quelques corrélations pour le calcul des coefficients de dispersion issues de la littérature sont résumées dans le tableau 1.4.

Tableau 1.4 – Corrélations pour l'estimation du coefficient de dispersion axiale.

Corrélation	Domaines de validé	Référence
(B1) : $\frac{1}{Pe'} = \frac{0,394}{Re_p Sc} + \frac{3,57}{1+0,27(Re_p Sc)^{-1}}$	$0,33 < d_{pe}(\text{mm}) < 0,72$	Hsu et Haynes (1981)
(B2) : $\frac{1}{Pe'} = \frac{1}{\tau} \frac{1}{Re_p Sc} + \frac{1}{2}$	$10^{-2} < Re_p Sc < 10^3$	Delgado (2006)
(B3) : $\frac{\varepsilon_b D_{ax}}{D_m} = 20 + 0,5 Re_p Sc$	$Re_p > 5$	Wakao et Funazkri (1978)
(B4) : $\varepsilon_b Pe' = 0,2 + 0,011 Re_p^{0,48}$	$Re_p < 100$	Chung et Wen (1968)
(B5) : $D_{ax} = D_m + \frac{1}{192} \frac{v^2 \ell^2}{D_m}$	$\frac{v \ell}{D_m} > 6,8$	Valdés-Solís et al. (2004)
(B6) : $\frac{D_{ax} \varepsilon_b}{D_m} = 1,317 (\varepsilon_b Re_p Sc)^{1,392}$	$\varepsilon_b Re_p Sc > 0,3$	Funazukuri et al. (1998)
(B7) : $\frac{1}{Pe'} = \frac{0,018}{Re_p} + \frac{10}{1 + \frac{0,7}{Re_p}}$	$2 < Re_p < 80$	Catchpole et al. (1996)
(B8) : $Pe_f = 40 - 29 \exp(\frac{-7}{Re_p})$, sphères $Pe_f = 11 - 4 \exp(\frac{-7}{Re_p})$, cylindres	$Re_p < 400$ $Sc < 0,9$	Gunn (1987)
(B9) : $Pe' = \left(\frac{1-\varepsilon_b}{Re_p Sc} \right)^{1/6}$	$10 < Re_p Sc / (1-\varepsilon_b) < 10^4$	Athalye et al. (1992)
(B10) : $\frac{1}{Pe'} = \frac{0,7 D_m}{d_{pe} v} + \frac{\varepsilon_b}{0,18 + 0,008 (Re_p)^{0,59}}$	$1 < Sc Re_p < 200$	Rastegar et Gu (2017)

1.9 Dynamique de l'adsorption

La performance des adsorbants est décrite à travers le concept des fronts de percée. Dans notre cas, ces fronts représentent la dynamique d'adsorption dans laquelle l'adsorbant (ammoniac) d'un mélange gazeux (ammoniac-air) est adsorbé sur une surface solide (lit de charbon actif) par un mécanisme de transfert gaz-solide. Ce dernier est limité par l'équilibre d'adsorption entre la phase gaz et le solide. La portion du lit de charbon actif où le transfert de matière s'effectue est appelée zone de transfert matière (ZTM) ou front d'adsorption. En fonction du temps, cette zone se déplace dans le lit de charbon actif pour atteindre la sortie du lit, ce temps est appelé temps de saturation pour lequel la concentration de sortie (c) est égale à celle de l'entrée (c_0) et le lit est complètement saturé. Elle est généralement exprimée en terme de concentration d'adsorbat ou en concentration normalisée définie comme le rapport entre les concentrations d'adsorbat en sortie et en entrée (c/c_0) en fonction du temps et à une hauteur de lit donnée. L'ensemble du temps de saturation et le front d'adsorption sont illustrés sur la figure 1.17, ils constituent le front de percée.

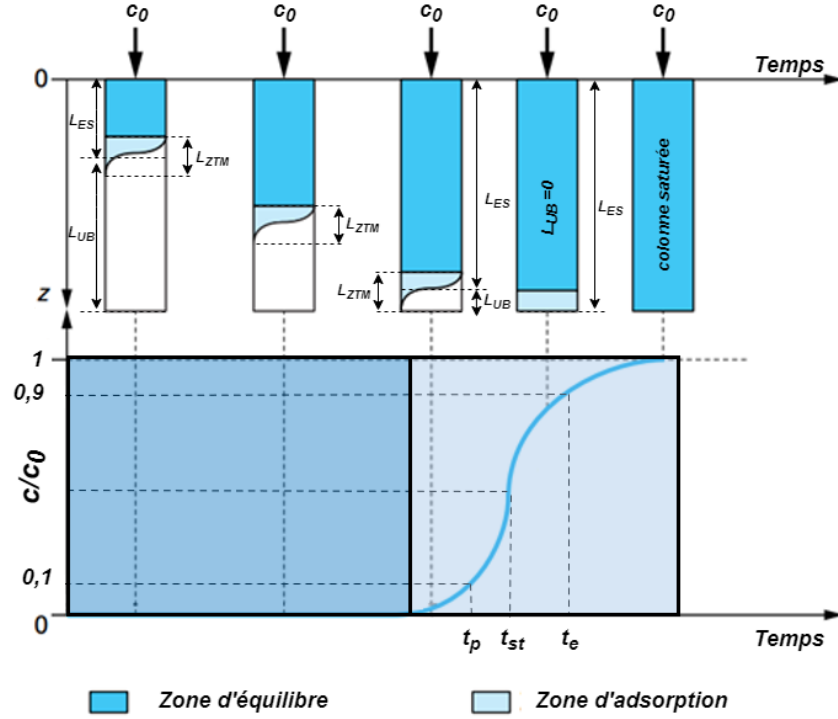


FIGURE 1.17 – Front de percée (Le Cloirec, 2003).

La zone de saturation ou zone d'équilibre partielle se déplace à travers la colonne dans le sens du flux à une certaine vitesse qui est principalement déterminée par la concentration de l'adsorbat, la capacité d'adsorption de l'adsorbant et le débit d'alimentation de la colonne. La performance globale des colonnes d'adsorption à écoulement continu est fortement liée à la longueur et à la forme de la zone d'échange qui se développe lors du contact gaz-solide. Cette zone de transfert se développe entre la section de la colonne qui devient progressivement saturée d'adsorbat et la section vierge d'adsorbant. Au tout début du procédé d'adsorption, la couche supérieure de l'adsorbant dans la colonne est exposée à une forte concentration d'adsorbat. Théoriquement, c'est où le transfert de matière est le plus élevé. Cependant, comme il faut un certain temps (et une longueur de colonne) pour que la zone de transfert de matière (L_{ZTM}) s'établisse, le comportement initial de la colonne ne peut raisonnablement pas être considéré car il représente un régime transitoire et instable.

Lorsque la zone de transfert de matière finit par se développer pleinement à l'intérieur du lit, elle peut être suivie au fur et à mesure de son avancement sur la longueur de la colonne. Au bout du lit, le front de percée reflète la forme de la zone de transfert de matière (L_{ZTM}) qui peut être considérée comme une région à l'intérieur de la colonne dans laquelle la concentration d'adsorbat passe de 10 % à 90 % de sa valeur d'entrée. C'est la région où s'effectue la majeure partie du transfert de matière. Les temps de percée t_p et d'équilibre t_e sont définis comme les temps nécessaires pour atteindre 10% et 90% de la concentration de l'adsorbat de la phase gazeuse en entrée de la colonne. Le temps stœchiométrique t_{st} peut être estimé comme $t_{st} = (t_e + t_p)/2$ si le front est symétrique, sinon le temps stœchiométrique est défini comme le temps tel que l'aire en dessous du front soit égale à l'aire au dessus.

La longueur de la zone d'équilibre (L_{SE}) augmente au fur et à mesure de l'utilisation du lit jusqu'à ce que la zone de transfert de matière (L_{ZTM}) atteigne la sortie de la colonne. Tandis que la longueur du lit inutilisée (L_{UB}) diminue au fur et à mesure que le lit est utilisé. Lorsque la zone de transfert atteint l'extrémité de la colonne, la concentration d'adsorbant dans la phase gazeuse commence à augmenter progressivement. Au point de percée, la partie finale de la colonne contient la zone de transfert avec seulement un adsorbant partiellement saturé. Le fait que les zones de transfert de matière réelles apparaissent en forme de S indique qu'il y a une résistance au transfert de matière et une dispersion axiale.

1.10 Conclusion

L'analyse bibliographique a permis d'identifier les principaux produits dopants qui permettent d'augmenter les capacités d'adsorption du charbon actif à l'aide de réactions chimiques. Afin de capturer l'ammoniac, l'adsorption peut être renforcée par fixation de sel de zinc sur la structure du charbon. Ces éléments se substituent aux fonctions de surface du charbon et réagissent avec le gaz par complexation. L'hypothèse que nous pouvons émettre concernant les mécanismes de fixation d'ammoniac sur charbon actif, est la suivante : L'ammoniac peut se fixer sur le charbon actif, soit sur les fonctions de surface par des liaisons faibles (physisorption), soit sur des sites spécifiques (complexation - chimisorption) ou par les deux mécanismes. Par ailleurs, différents mécanismes de diffusion contrôlent le transport dans différentes régions de porosité. La diffusion dans les micropores est dominée par les interactions entre la molécule diffusante et la paroi du pore. Les effets stériques sont importants et la diffusion est un phénomène activé, procédant par une séquence de sauts entre des régions d'énergie potentielle relativement faible (sites). Comme les molécules diffusantes ne s'échappent jamais du champ de force des parois des pores, il est logique de considérer le fluide dans le pore comme une seule phase adsorbée. La diffusion à l'intérieur de ce régime est connue sous le nom de diffusion configurationnelle, de diffusion intracristalline ou simplement de diffusion microporeuse. Dans la gamme des macropores, le rôle de la surface est relativement mineur. La diffusion se produit principalement par le mécanisme de diffusion moléculaire, car les collisions entre les molécules diffusantes sont plus fréquentes que les collisions entre une molécule diffusante et la paroi du pore, bien que cela dépende bien sûr de la pression. Dans la gamme des mésopores, la diffusion de Knudsen est généralement plus importante, mais il peut également y avoir des contributions significatives de la diffusion de surface et des effets de capillarité.

Chapitre 2

Modélisation d'un procédé d'adsorption de l'ammoniac sur charbon actif dopé

Sommaire

2.1	Introduction	44
2.2	Hypothèses des modèles	44
2.3	Modèles du procédé d'adsorption	44
2.4	Modèle à une échelle	45
2.4.1	Modèle de Fick	45
2.4.2	Modèle LDF	47
2.5	Modèles multi-échelle	50
2.5.1	Transport de matière intra-particulaire dans les macropores	52
2.5.2	Transport de matière intracristalline	55
2.6	Conclusion	57

Dans le chapitre précédent, nous avons examiné les principes de base de la diffusion et certains des mécanismes par lesquels la diffusion se produit dans la phase adsorbée. Toutefois, la relation entre la diffusion et la cinétique d'adsorption macroscopique n'a pas encore été examinée en détail. Ce chapitre est consacré à la formulation de modèles mathématiques qui permettent de comprendre cette relation essentielle. La théorie présentée ici sert donc directement de base pour la modélisation, la simulation, la conception et l'analyse d'un procédé d'adsorption d'ammoniac sur un matériau microporeux comme le charbon actif dopé.

2.1 Introduction

Pour évaluer et améliorer les performances de la partie épuration des gaz et vapeurs, nous proposons de mener une étude expérimentale et une modélisation fine des phénomènes mis en jeu dans une colonne d'adsorption pilote. Cette colonne, ainsi que le caisson d'épuration d'air, contiennent le même charbon actif dopé au sulfate de zinc et fonctionnent dans les mêmes conditions opératoires, tout en respectant le même temps de passage.

Plusieurs modèles sont développés pour décrire le comportement de l'adsorption dynamique de l'ammoniac sur charbon actif dopé. Ils vont du modèle simple à une échelle, au modèle plus complexe mettant en jeu plusieurs échelles. La modélisation est fondée sur les équations de bilans de matière, de quantité de mouvement, et des équations thermodynamiques, hydrodynamiques et cinétiques d'adsorption. Ces bilans sont établis aussi bien à l'échelle de la colonne d'adsorption qu'à l'échelle des particules, et sont basés sur les hypothèses détaillées ci-dessous.

2.2 Hypothèses des modèles

Les modèles développés sont basés sur les hypothèses suivantes :

- (i) Le mélange gazeux obéit à la loi des gaz parfaits.
- (ii) Les pertes de charge dans la colonne sont négligées.
- (iii) L'ammoniac est la seule substance adsorbée.
- (iv) La résistance au transfert de matière à travers la couche limite entourant les particules solides est caractérisée par un coefficient de transfert de matière externe du film, k_f (m.s^{-1}).
- (v) Le transport de matière intra-particulaire est dû à la diffusion fickienne, et il est caractérisé par un coefficient de diffusion effective dans les macropores, D_e ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).
- (vi) Le transport de matière intracristalline de l'ammoniac dans les micropores du cristal est dû au mécanisme de diffusion dans les micropores ou diffusion intracristalline, D_μ ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).
- (vii) L'isotherme d'équilibre de la phase gazeuse avec l'adsorbant est décrite par l'équation du modèle d'adsorption de Sips ou de Toth (isothermes non linéaires).
- (viii) Les particules adsorbantes sont supposées sphériques et homogènes en taille et en densité.
- (ix) La température de la colonne ainsi que les propriétés physiques de l'adsorbant sont constantes.
- (x) Dans tous les modèles, seule la composante axiale D_{ax} ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) de la colonne est prise en compte (modèle monodimensionnel).

2.3 Modèles du procédé d'adsorption

Plusieurs modèles de la colonne d'adsorption sont développés. Il s'agit notamment d'un modèle à une échelle, d'un modèle LDF et de modèles multi-échelle. Ces modèles décrivent le transport et transfert de matière et l'adsorption de l'ammoniac selon le mécanisme suivant : (i) transport dans la phase gazeuse par convection et dispersion, (ii) transfert vers la surface des particules de charbon actif dopé, (iii) transport au sein des pores des particules par diffusion effective, (iv) adsorption sur la surface solide des pores des particules.

2.4 Modèle à une échelle

Dans ce modèle, le bilan de matière de l'ammoniac dans la colonne est décrit par une équation dynamique mettant en jeu la dispersion, la convection et l'adsorption. Quant au bilan de matière dans la particule, il peut être décrit soit par le modèle LDF (Linear Driving Force) soit par la deuxième loi de Fick.

2.4.1 Modèle de Fick

Ce modèle suppose que la colonne est un continuum à deux phases, l'une solide et l'autre gazeuse. Par conséquent, la colonne est modélisée par un système de coordonnées (z, r_p) qui est représenté sur la figure 2.1 (Barrer, 1971).

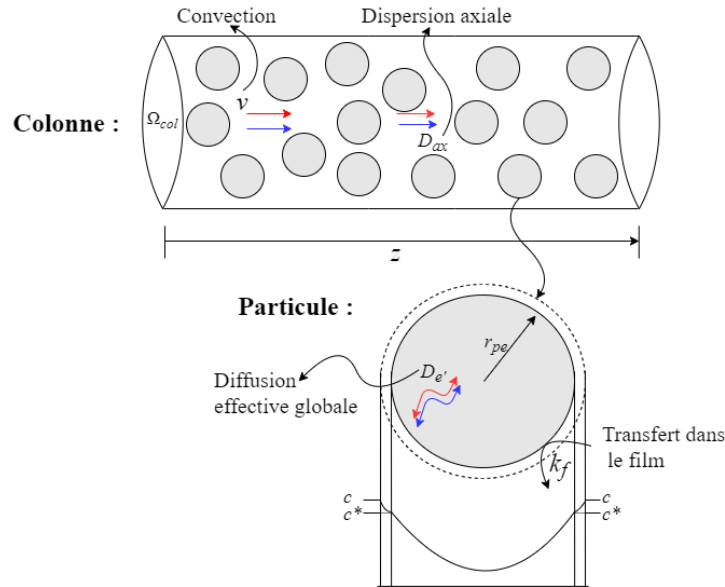


FIGURE 2.1 – Bilan de matière prenant en compte la colonne et la particule de charbon actif.

Il s'agit d'un problème de séparation d'un mélange gazeux contenant de l'ammoniac (flèche rouge) et de l'air (flèche bleue) par adsorption physique sur le charbon actif. Le modèle tient compte de façon adéquate du bilan de matière ainsi que de l'isotherme d'équilibre. Les résistances au transfert de matière à l'intérieur et à l'extérieur de la particule adsorbante peuvent être importantes. La cinétique d'adsorption est supposée instantanée car elle est proche de l'ordre de la fréquence de collision du gaz sur la surface solide, qui est beaucoup plus importante que les phénomènes de transport.

Il existe une analogie étroite entre les adsorbants à lit fixe et les réacteurs chimiques où les réactions ont lieu sur les sites catalytiques de particules poreuses. Les seules différences majeures résident dans le fait que dans la modélisation du réacteur, la vitesse de réaction locale est finie et elle est généralement supposée irréversible pour des raisons de simplicité mathématique. Dans les cas où la réaction est réversible et est beaucoup plus rapide que la vitesse de transport, les modèles des réacteurs et des adsorbats sont identiques. En fait, dans les modèles dits chimio-

cinétiques pour les fronts de percée des adsorbats, la vitesse locale d'adsorption est traitée comme un échange d'ions entre la phase fluide et la phase solide. Ces modèles ont été initialement développés pour l'échange d'ions dans des lits fixes, qui comprennent les modèles de [Hall et al. \(1966\)](#); [Thomas \(1948\)](#); [Walter \(1945\)](#), etc. Les équations du modèle sont données comme suit :

(i) Bilan de matière d'ammoniac dans la colonne :

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial(vc)}{\partial z} = - \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{\partial \hat{q}}{\partial t} \quad (2.1)$$

où $c(z, t)$ (mol.m^{-3}) est la concentration d'ammoniac dans la phase gazeuse, $\hat{q}(r_p, t)$ (mol.m^{-3}) est la concentration locale instantanée d'ammoniac dans la phase adsorbée, v (m.s^{-1}) est la vitesse interstitielle, D_{ax} ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) est le coefficient de dispersion axiale et ε_b ($\text{m}^3.\text{m}_{\text{col}}^{-3}$) est la porosité du lit.

(ii) Bilan de matière d'ammoniac dans la particule :

La cinétique du transfert de matière est due à la diffusion fickienne. Le bilan de matière dans une particule sphérique est donné par l'équation suivante :

$$\varepsilon_{pe} \frac{\partial c_{pe}(r_p, t)}{\partial t} = \frac{1}{r_p} \left(\varepsilon_{pe} D_p r_p^2 \frac{\partial c_{pe}}{\partial r_p} \right) \quad (2.2)$$

où ε_{pe} ($\text{m}^3.\text{m}_{pe}^{-3}$) est la porosité de la particule, D_p ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) est le coefficient de diffusion dans la particule, r_p (m) est la position radiale dans la particule, et c_{pe} (mol.m^{-3}) est la concentration d'ammoniac en phase gazeuse dans la particule solide ; elle varie avec la position radiale (r_p) et le temps t (s). La valeur moyenne de la concentration d'ammoniac dans une particule sphérique à un moment donné, définie comme $\hat{c}_{pe}$, est exprimée comme suit :

$$\hat{c}_{pe}(t) = \frac{3}{r_{pe}^3} \int_0^{r_{pe}} c_{pe}(r_p, t) r_p^2 dr_p \quad (2.3)$$

Les conditions aux limites appropriées pour les concentrations de la phase adsorbée sont :

- à $r_p = 0$:

$$\left. \frac{\partial c_{pe}}{\partial r_p} \right|_{r_p=0} = 0 \quad (2.4)$$

- à $r_p = r_{pe}$:

$$- D_e \left. \frac{\partial c_{pe}}{\partial r_p} \right|_{r_p=r_{pe}} = k_f (c - c_{pe}|_{r_p=r_{pe}}) \quad (2.5)$$

où $D_e = \varepsilon_{pe} D_p$ ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) est le coefficient de diffusion effectif, r_{pe} (m) est le rayon moyen de la particule, k_f (m.s^{-1}) est le coefficient au transfert de matière fluide/particule, et $c_{pe}|_{r_p=r_{pe}}$ (mol.m^{-3}) est la concentration d'ammoniac à la surface de la particule. Dans l'équation (2.1), le terme $\frac{\partial \hat{q}}{\partial t}$ peut s'écrire :

$$\frac{\partial \hat{q}}{\partial t} = \frac{\partial \hat{q}}{\partial \hat{c}_{pe}} \frac{\partial \hat{c}_{pe}}{\partial t} \quad (2.6)$$

Dans une colonne, les quantités adsorbées instantanément ($\hat{q}$) sont toujours proches de l'équilibre. On peut donc écrire (Hills, 1986) :

$$\frac{\partial \hat{q}}{\partial c^*} \approx \frac{\partial q_e^*}{\partial c^*} = \hat{k}_{pe} \quad (2.7)$$

où : $\hat{k}_{pe}$ (-) est la pente locale de l'isotherme d'adsorption et c^* (mol.m⁻³) est la concentration de l'ammoniac à la surface de la particule. Par conséquent, la cinétique de sorption de l'ammoniac dans la phase adsorbée peut être approximée par la relation suivante :

$$\frac{\partial \tilde{q}}{\partial t} \approx \hat{k}_{pe} \frac{\partial \hat{c}_{pe}}{\partial t} \quad (2.8)$$

Le bilan de matière de l'ammoniac dans la colonne s'écrit donc en fonction de ses concentrations extra-particulaire (c) et intra-particulaire ($\hat{c}_{pe}$) comme suit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial (vc)}{\partial z} = - \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{\partial \hat{c}_{pe}}{\partial t} \hat{k}_{pe} \quad (2.9)$$

Cette équation est complétée par les conditions initiales et aux limites suivantes :

- à $t = 0$:

$$c = 0, \hat{c}_{pe} = 0, \forall z \quad (2.10)$$

- à $z = 0$:

$$- D_{ax} \frac{\partial c}{\partial z} = v(c_0 - c) \quad (2.11)$$

- à $z = L$:

$$\frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad (2.12)$$

où c_0 (mol.m⁻³) est la concentration d'ammoniac alimentant la colonne. Les équations du modèle 2.2 et 2.9 sont donc couplées par l'isotherme d'équilibre et la continuité des flux à la surface extérieure de la particule.

2.4.2 Modèle LDF

Le modèle LDF est moins rigoureux que le modèle fickien, mais les deux modèles supposent que la colonne est un continuum de deux phases, une solide et une gazeuse. Les équations de bilan sont données par :

(i) Bilan de matière dans la colonne :

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial (vc)}{\partial z} = - \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (2.13)$$

où c (mol.m⁻³) est la concentration de l'adsorbant (ammoniac) dans la phase gazeuse, $\bar{q}$ (mol.m⁻³) est la concentration moyenne de l'adsorbant (ammoniac) dans la phase adsorbée, v (m.s⁻¹) est la vitesse interstitielle, D_{ax} (m².s⁻¹) est le coefficient de dispersion axiale et ε_b (m³.m⁻³_{col}) est la porosité du lit.

(ii) Bilan de matière dans le solide :

Sauf dans les phases initiales d'adsorption, pour le cas de la diffusion effective globale "solide" D_e ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), c'est-à-dire l'absence d'espaces vides dans une particule sphérique ($\varepsilon_{pe} = 0$). [Liaw et al. \(1979\)](#) ont montré que le profil de concentration à travers le solide est de forme approximativement parabolique :

$$(q_e^* - q) = a_k(r_{pe}^2 - r_p^2) \quad (2.14)$$

où q (mol.m^{-3}) est la concentration de l'adsorbant en phase solide, q_e^* (mol.m^{-3}) est la concentration de la phase adsorbée à la surface de la particule à l'équilibre, a_k est une constante, r_p (m) est la position dans la particule et r_{pe} (m) est le rayon moyen de la particule. La concentration moyenne dans la particule est exprimée par [Rice et al. \(1983\)](#) :

$$\bar{q}(t) = \frac{3}{5}a_k r_{pe}^2 \quad (2.15)$$

Dans une colonne (chromatographique), le solide et le fluide sont toujours proches de l'équilibre, de sorte que ([Hills, 1986](#)) :

$$\frac{\partial q_e^*}{\partial t} \approx \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (2.16)$$

Ainsi, le gradient de concentration à la surface et la force motrice moyenne dans la particule sont donnés par les équations suivantes ([Crank, 1975](#)) :

$$\left. \frac{\partial q}{\partial r_p} \right|_{r_p=r_{pe}} = -2a_k r_{pe}; \quad (q_e^* - \bar{q}) = \frac{2}{5}a_k r_{pe}^2 \quad (2.17)$$

Il est intéressant de noter que l'équation de transfert de matière résultant de la concentration sur la surface extérieure de la particule et de la concentration moyenne à l'intérieur de la particule $\bar{q}$ est un profil de concentration parabolique, ce qui nous permet d'obtenir la correspondance avec le modèle de diffusion ([Kärger et al., 2012](#)) :

$$4\pi r_{pe}^2 D_e \left. \frac{\partial q}{\partial r_p} \right|_{r_p=r_{pe}} = -\frac{4}{3}\pi r_{pe}^3 k_{LDF}(q_e^* - \bar{q}) \quad (2.18)$$

d'où l'expression de kLDF :

$$k_{LDF} = \frac{15D_e}{r_{pe}^2} \quad (2.19)$$

où D_e ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) est la diffusion effective dans le solide (absence d'espaces vides) dans une particule sphérique, r_{pe} (m) est le rayon moyen de la particule. On peut noter que pour le même flux, la cinétique du transfert de matière dans une particule solide est fournie par une approximation linéaire simple et explicite de la force motrice linéaire (LDF) proposée à l'origine par [Glueckauf \(1955\)](#) de la manière suivante :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_{LDF}(q_e^* - \bar{q}) \quad (2.20)$$

où k_{LDF} (s^{-1}) est le coefficient de transfert de matière globale, $q_e^* = \rho_s q_e$ (mol.m^{-3}) est la quantité d'ammoniac adsorbée à l'équilibre, ρ_s (kg.m^{-3}) la masse volumique du solide de charbon actif, q_e (mol.kg^{-1}) est l'isotherme d'adsorption non linéaire et $\bar{q}$ (mol.m^{-3}) est la quantité moyenne adsorbée d'ammoniac sur la particule.

Cette approximation n'est valable que pour $(D_e t / r_{pe}^2) > 0,1$ (Glueckauf, 1955). Des discussions détaillées sur les applications et autres approximations de la force motrice sont présentées en détail dans les articles suivants : Do et Mayfield (1987); Do et Rice (1986); Tomida et McCoy (1987); Vermeulen (1953); Vermeulen et Quilici (1970). Par ailleurs, les limites de l'approximation de la force motrice linéaire (LDF) sont décrites dans Buzanowski et Yang (1991); Hills (1986); Yang (1997). La constante de temps de la diffusion effective solide ($15D_e / r_{pe}^2$) pour le charbon actif est de l'ordre de $10^{-1} s^{-1}$ et de $10^{-3} s^{-1}$ pour les zéolites.

Les modèles de diffusion dans les pores sont cependant différents des modèles LDF. L'équation 2.20 est une équation de "diffusion solide", qui ne tient pas compte des vides des pores dont la fraction n'est pas négligeable, notamment dans le charbon actif. Les modèles de diffusion dans les pores sont basés sur une équation différente, qui implique la diffusivité dans les pores. Dans ce cas, on considère un solide de concentration (q) plongé à $t = 0$ dans un milieu infini et un coefficient de transfert de matière côté fluide k_f , et l'isotherme d'adsorption linéaire $q_e = k_H c$. Pour l'approximation LDF, il suffit de combiner les coefficients de transfert de matière internes et externes de la manière habituelle (Farooq et Ruthven, 1990) :

$$\frac{1}{k_{LDF} k_H} = \frac{r_{pe}}{3k_f} + \frac{r_{pe}^2}{15D_e} + \frac{r_c^2}{15D_\mu k_H} \quad (2.21)$$

L'adsorption des gaz par des particules adsorbantes commerciales se produit presque entièrement à l'intérieur des cristaux où la contribution des macropores est négligeable. Comme la diffusion dans les cristaux est très lente, avec une constante de temps de diffusion ($15D_\mu / r_c^2$) généralement bien en dessous de $10^{-4} (s^{-1})$, elle peut jouer un rôle important ou limitant dans le procédé d'adsorption. Par conséquent, le coefficient de transfert de matière de l'équation 2.20 peut être calculé en fonction de la diffusion cristalline comme suit :

$$k_{LDF} = \frac{15D_\mu}{r_c^2} \quad (2.22)$$

où r_c (m) est le rayon moyen des micropores (cristaux).

Il faut souligner que le modèle LDF n'est qu'une représentation approximative du modèle de Fick qui moyenne la concentration radiale de l'adsorbat dans la particule. Il sous-estime le transfert de matière de la phase gazeuse de la colonne vers la phase gazeuse de la surface de la particule, et le transport de l'ammoniac au sein de la phase gazeuse de la particule jusqu'à la surface solide. Malgré ces imprécisions, l'utilisation du modèle LDF donne souvent des résultats satisfaisants pour les simulations des procédés d'adsorption, ce qui peut être expliqué par le fait que les cinétiques d'adsorption ont souvent des impacts de second ordre par rapport aux propriétés thermodynamiques. Ces deux équations (2.13) et (2.20) sont complétées par les conditions initiales et aux limites dans la colonne et dans la particule, à savoir :

- à $t = 0$:

$$c = 0, q = 0, \forall z \quad (2.23)$$

- à $z = 0$:

$$-D_{ax} \frac{\partial c}{\partial z} = v(c_0 - c) \quad (2.24)$$

- à $z = L$:

$$\frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad (2.25)$$

c_0 (mol.m⁻³) est la concentration d'ammoniac alimentant la colonne.

Plusieurs modèles dérivés du modèle KLDF et des solutions analytiques bien connues méritent d'être mentionnés, tels que : Le modèle cinétique du pseudo-second ordre proposé par [Blanchard et al. \(1984\)](#), [Chowdhury et Saha \(2011\)](#); [Ho et McKay \(2000\)](#) qui est développé sur la base de la capacité de sorption de la phase solide. Le modèle d'Elovich qui a été appliqué avec succès à certaines données de chimisorption et il a été constaté qu'elle couvrait une large gamme d'adsorption lente ([Low, 1960](#)) . Le modèle d'Avrami ([Avrami, 1939](#)) ([Avrami, 1941](#)) a été développé à l'origine pour modéliser les transitions de phase et la croissance cristalline des matériaux et a été récemment appliqué à la prédiction de la cinétique d'adsorption du CO₂ sur des adsorbants à base d'amines ([Stevens et al., 2013](#)).

Pour conclure, il est important de noter que, comme mentionné ci-dessus, les adsorbants commerciaux tels que le charbon actif dopé au sulfate de zinc sont uniques dans leur structure car ils contiennent de petits cristaux dans la particule. Ces adsorbants ont des pores beaucoup plus grands que les cristaux, c'est pourquoi il est nécessaire d'inclure la diffusion de l'adsorbat dans ces cristaux. Ces adsorbants bidispersés sont considérablement plus compliqués et font l'objet d'une étude dans ce travail.

2.5 Modèles multi-échelle

Pour une structure macro, méso et micro poreuse mais uniforme, un seul coefficient de diffusion effectif dans la particule D_e est généralement utilisé. Dans notre cas, la particule de charbon actif contient en plus des petits cristaux de sulfate de zinc qui servent de dopant.

Ainsi, ce modèle est établi en tenant compte de trois échelles spatiales : l'échelle de la colonne, l'échelle des particules et l'échelle des cristaux, comme le montre la figure 2.2.

Les modèle de la colonne et de la particule sont monodimensionnels selon z et r_p respectivement. La particule est séparée en deux phases : une phase solide pour le cristal (micropores) et une phase gazeuse (macropores) dans la particule, et sont couplés par continuité à la surface extérieure du cristal. Un coefficient de transfert de matière est par conséquent utilisé pour caractériser le transfert de matière de la phase gazeuse de la colonne vers la phase gazeuse à la surface de la particule, et un coefficient de diffusion permet de décrire le transport de l'ammoniac au sein de la phase gazeuse de la particule jusqu'à la surface solide. Une compétition entre ces deux phénomènes de transfert par convection et de transport par diffusion existe et est prise en compte à l'aide du nombre de Biot matériel. Les équations de bilan s'écrivent ainsi :

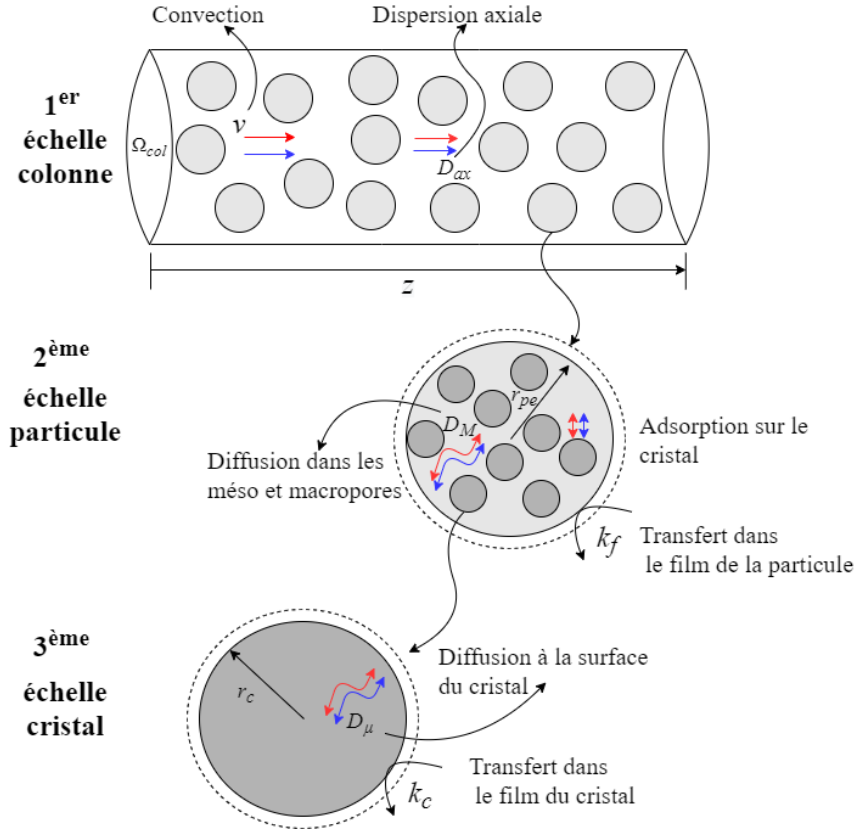


FIGURE 2.2 – Bilan de matière prenant en compte trois échelles.

Bilan de matière dans la colonne (Ruthven, 1985) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial (vc)}{\partial z} = - \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{\partial \hat{q}}{\partial t} \quad (2.26)$$

où $\hat{q}(r_p, t)$ (mol.m⁻³) est la quantité d'ammoniac adsorbée moyennée sur la particule qui s'exprime de la manière suivante :

$$\hat{q}(t) = \varepsilon_{pe} \frac{3}{r_{pe}^3} \int_0^{r_{pe}} c_{pe}(r_p, t) r_p^2 \partial r_p + (1 - \varepsilon_{pe}) \frac{3}{r_{pe}^3} \int_0^{r_{pe}} \hat{q}(r_p, t) r_p^2 \partial r_p \quad (2.27)$$

où $\hat{q}(r_p, t)$ (mol.m⁻³) est la concentration locale instantanée de l'ammoniac dans la phase adsorbée, $c_{pe}(r_p, t)$ (mol.m⁻³) est la concentration d'ammoniac dans la particule, ε_{pe} (m³.m⁻³) est la porosité de la particule, r_p (m) est la position dans la particule. Les équations du modèle sont donc couplées par l'isotherme d'équilibre et la cinétique de l'adsorption :

$$\frac{\partial \hat{q}}{\partial t} = \frac{3}{r_{pe}} k_f \left(c - c_{pe}|_{r_p=r_{pe}} \right) \left(\frac{1}{1 + B_i} \right) \quad (2.28)$$

$c_{pe}|_{r_p=r_{pe}}(r_{pe}, t)$ (mol.m⁻³) est la concentration d'ammoniac à la surface de la particule. B_i est le nombre adimensionnel de Biot matériel (Krishna Prasad et Srivastava, 2009) qui exprime le rapport entre le flux de transfert externe par convection dans le film de la particule, et le flux de transport par diffusion interne de la particule. Il est exprimé par :

$$B_i = \frac{r_{pe} k_f}{5D_e} \quad (2.29)$$

où D_e ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) est le coefficient de diffusion effectif qui dépend de la porosité ε_{pe} ($\text{m}_g^3.\text{m}_{pe}^{-3}$), de la tortuosité τ_{pe} (-) et de la diffusion moyenne du mélange de gaz D_M ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) dans les pores. Il est généralement défini comme :

$$D_e = \varepsilon_{pe} D_p = \varepsilon_{pe} \frac{D_M}{\tau_{pe}} \quad (2.30)$$

Les modèles de tortuosité des milieux poreux sont décrits par les relations bien connues de : [Millington et Quirk \(1959\)](#) et [Bruggeman \(1935\)](#) :

$$\tau_{pe} = \varepsilon_{pe}^{-1/3}; \tau_{pe} = \varepsilon_{pe}^{-1/2} \quad (2.31)$$

Un nombre de Biot élevé indiquerait que la résistance principale se trouve à l'intérieur de la particule. Le procédé d'adsorption est contrôlé par le mécanisme de diffusion interne lorsque le nombre de Biot matériel est supérieur à 3, et par le transfert externe lorsqu'il est inférieur à 0.1. [Ruckenstein et al. \(1971\)](#) ont estimé que le nombre de Biot matériel pour un lit granulaire tassé est compris entre 3 et 300. Enfin, le bilan de matière (Eq. 2.26) peut être écrit dans la colonne en tenant compte du nombre adimensionnel de Biot matériel (Eq. 2.29) comme suit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial(vc)}{\partial z} = -\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{3}{r_{pe}} k_f \left(c - c_{pe}|_{r_p=r_{pe}} \right) \left(\frac{1}{1+B_i} \right) \quad (2.32)$$

Au lieu d'utiliser la concentration de l'ammoniac dans la phase gazeuse à la surface de la particule $c_{pe}|_{r_p=r_{pe}}$, [Wang et al. \(2012\)](#) proposent d'utiliser la concentration moyenne dans la particule $\bar{c}_{pe}$. L'équation 2.32 s'écrit ainsi :

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial(vc)}{\partial z} = -\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b} \frac{3}{r_{pe}} k_f (c - \bar{c}_{pe}) \left(\frac{1}{1+B_i} \right) \quad (2.33)$$

2.5.1 Transport de matière intra-particulaire dans les macropores

On suppose que le transport de matière intra-particulaire est dû à la diffusion fickienne, caractérisée par un coefficient de diffusion effectif (D_e) ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$). En supposant une sphère parfaite de rayon (r_p) (m) et en l'absence de variations latérale et azimutale de la concentration.

Le bilan de matière intra-particulaire dans la direction radiale peut s'écrire ([Mondal et al., 2019](#)) :

$$\varepsilon_{pe} \frac{\partial c_{pe}}{\partial t} + (1-\varepsilon_{pe}) \frac{\partial \hat{q}}{\partial t} = \frac{D_e}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 \frac{\partial c_{pe}}{\partial r_p} \right) \quad (2.34)$$

L'utilisation d'une coordonnée radiale adimensionnelle permet de modifier rapidement le rayon de la particule sans changer ou paramétrer la géométrie de la particule de taille 1. L'introduction de la coordonnée sans dimension :

$$\hat{r} = \frac{r_p}{r_{pe}} \quad (2.35)$$

et la substitution dans l'équation 2.34 conduit à :

$$\varepsilon_{pe} r_{pe} \hat{r}^2 \frac{\partial c_{pe}}{\partial t} + (1 - \varepsilon_{pe}) r_{pe} \hat{r}^2 \frac{\partial \hat{q}}{\partial t} = D_e \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \left(\hat{r}^2 \frac{\partial c_{pe}}{\partial \hat{r}} \right) \quad (2.36)$$

Le domaine variation de $\hat{r}$ est compris entre 0 et 1. Cette équation (2.36) est complétée par deux conditions initiales sur c_{pe} et $\hat{q}$, et deux conditions aux limites sur c_{pe} , définies par :

- à $t = 0$:

$$c_{pe} = 0, \hat{q} = 0, \forall \hat{r} \quad (2.37)$$

- à $\hat{r} = 0$:

$$\frac{\partial c_{pe}}{\partial \hat{r}} = 0 \quad (2.38)$$

- à $\hat{r} = 1$:

$$-D_e \frac{\partial c_{pe}}{\partial \hat{r}} = k_f (c - c_{pe}|_{\hat{r}=1}) \quad (2.39)$$

Revenons maintenant l'équation 2.36 qui doit être résolue à chaque position (z , $\hat{r}$) dans la colonne. Pour faciliter sa résolution, Wang et al. (2012) proposent de moyenner la concentration sur la particule, et de tenir compte de la compétition entre le transfert de matière externe dans le film et le transport par diffusion interne dans les pores de la particule. L'équation 2.36 devient :

$$\varepsilon_{pe} \frac{\partial \bar{c}_{pe}}{\partial t} + (1 - \varepsilon_{pe}) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{15 D_e}{r_{pe}^2} (c - \bar{c}_{pe}) \left(\frac{B_i}{1 + B_i} \right) \quad (2.40)$$

où $\bar{c}_{pe}$ (mol.m⁻³) et $\bar{q}$ (mol.m⁻³) sont les concentrations moyennes de l'ammoniac respectivement dans les phases gazeuse et solide de la particule.

Remarque : une version simplifiée de l'équation 2.36 consiste à la réarranger en écrivant que :

$$\frac{\partial \hat{q}}{\partial t} = \frac{\partial \hat{q}}{\partial c_{pe}} \frac{\partial c_{pe}}{\partial t} \quad (2.41)$$

Le terme $\frac{\partial \hat{q}}{\partial c_{pe}}$ est approximé par Hills (1986) :

$$\frac{\partial \hat{q}}{\partial c_{pe}} \approx \frac{\partial q_e^*}{\partial c^*} \quad (2.42)$$

où $c^* = c_{pe}|_{r_p=r_{pe}}$ est la concentration d'ammoniac à la surface.

En réorganisant les termes, cela donne l'équation suivante :

$$\frac{\partial \hat{q}}{\partial t} \approx \frac{\partial q_e^*}{\partial c^*} \frac{\partial c_{pe}}{\partial t} \quad (2.43)$$

— Dans le cas de l'isotherme de Sips, cette pente s'exprime par :

$$\frac{\partial q_e^*}{\partial c^*} = \rho_s \frac{q_m (bc^*)^{\frac{1}{s}}}{\left[1 + (bc^*)^{\frac{1}{s}}\right]^2 c^* s} \quad (2.44)$$

où q_e^* (mol.kg⁻¹) est la quantité adsorbée à l'équilibre, q_m (mol.kg⁻¹) est la quantité d'adsorption maximale, ρ_s (kg.m⁻³) la masse volumique du solide de charbon actif, b (m³.mol⁻¹) est la constante d'équilibre et s (-) est le facteur d'hétérogénéité de Sips.

— Dans le cas de l'isotherme de Toth, cette pente s'exprime par :

$$\frac{\partial q_e^*}{\partial c^*} = \rho_s q_m b \left[1 + (bc^*)^{t_o}\right]^{-\frac{1+t_o}{t_o}} \quad (2.45)$$

où t_o (-) est le facteur d'hétérogénéité de Toth. Il faut souligner que si, $s = 1$ ou $t_o = 1$, l'équation dans le cas de l'isotherme Sips ou Toth est similaire à l'équation de Langmuir qui s'applique aux surfaces idéales.

L'équation 2.36 du modèle peut être transformée en l'équation suivante (Sulaymon et al., 2015) :

$$\left[\varepsilon_{pe} + (1 - \varepsilon_{pe}) \frac{\partial q_e^*}{\partial c^*}\right] r_{pe} \hat{r}^2 \frac{\partial c_{pe}}{\partial t} = D_e \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \left(\hat{r}^2 \frac{\partial c_{pe}}{\partial \hat{r}}\right) \quad (2.46)$$

Dans ce cas, le modèle de la colonne d'adsorption est décrit par les équations 2.32, 2.43 et 2.46 ; et les conditions initiales et aux limites associées suivantes :

- à $t = 0$:

$$c = 0, c_{pe} = 0, \forall \hat{r} \text{ et } z \quad (2.47)$$

- à $z = 0$:

$$-D_{ax} \frac{\partial c}{\partial z} = v(c_0 - c), \forall \hat{r} \text{ et } t \quad (2.48)$$

- à $z = L$:

$$\frac{\partial c}{\partial z} = 0, \forall \hat{r} \text{ et } t \quad (2.49)$$

- à $\hat{r} = 0$:

$$\frac{\partial c_{pe}}{\partial \hat{r}} = 0, \forall z \text{ et } t \quad (2.50)$$

- à $\hat{r} = 1$:

$$-D_e \frac{\partial c_{pe}}{\partial \hat{r}} = k_f \left(c - c_{pe|_{\hat{r}=1}}\right), \forall z \text{ et } t \quad (2.51)$$

Lorsqu'une telle approximation n'est pas justifiée, la cinétique d'adsorption de l'ammoniac est décrite à l'aide de la diffusion microporeuse, qui est similaire à la diffusion de surface.

2.5.2 Transport de matière intracristalline

Le transport de matière intraparticulaire dans les cristaux du charbon actif se fait par la diffusion microporeuse ou intracristalline. Le terme de diffusion microporeuse est utilisé pour désigner la diffusion dans des pores d'une taille comparable aux diamètres des molécules qui diffusent. Le mécanisme est similaire à la diffusion de surface en ce sens qu'il s'agit d'un phénomène de diffusion de surface. Bien que la diffusion dans le cristal (généralement inférieure à $10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) soit beaucoup plus faible que celle dans la particule (proche de Knudsen, ou $10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$), les résistances dans les deux phases peuvent être importantes car les constantes de temps respectives (r_{pe}^2/D_e), (r_c^2/D_μ) sont relativement grandes. À partir de l'analyse de [Ruckenstein et al. \(1971\)](#), un critère semi-empirique a été suggéré par [Garg et Ruthven \(1974\)](#) pour quantifier l'importance relative des résistances des micropores et des macropores. Cette importance peut être estimée à partir de la valeur du paramètre (Ω) suivant :

$$\Omega = \frac{w(1 - \varepsilon_{pe})D_\mu}{D_e} \left(\frac{r_{pe}}{r_c} \right)^2 \frac{\partial q_e^*}{\partial c^*} \quad (2.52)$$

où w est la fraction massique des cristaux dans la particule, ε_{pe} est la fraction de vide dans la particule, D_e et D_μ ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) sont la diffusion effective dans la particule et dans le cristal. [Garg et Ruthven \(1974\)](#) ont suggéré que si la valeur de Ω est inférieure à 1, la résistance microporeuse domine, en revanche si la valeur de Ω est supérieur à 100, la résistance macroporeuse contrôle le phénomène d'adsorption.

Le bilan de matière dans le cristal peut s'écrire [Ruthven et al. \(1980\)](#) :

$$\frac{\partial \hat{q}}{\partial t} = \frac{1}{r_\mu^2} \frac{\partial}{\partial r_\mu} \left[r_\mu^2 D_\mu \frac{\partial q}{\partial r_\mu} \right] \quad (2.53)$$

où $q(r_\mu, t)$ ($\text{mol}.\text{m}^{-3}$) est la quantité d'ammoniac adsorbée, D_μ ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) est la diffusion microporeuse ou diffusion intracristalline, r_μ (m) est la position radiale dans le cristal.

La valeur moyenne de la quantité adsorbée d'ammoniac dans un cristal sphérique à un moment donné, définie comme $\hat{q}$, est égale à :

$$\hat{q} = \frac{3}{r_c^3} \int_0^{r_c} q r_\mu^2 \partial r_\mu \quad (2.54)$$

D'après les équations 2.53 et 2.54, nous avons :

$$\frac{\partial \hat{q}}{\partial t} = \frac{3D_\mu}{r_c^3} \int_0^{r_c} \frac{\partial}{\partial r_\mu} \left(r_\mu^2 \frac{\partial q}{\partial r_\mu} \right) \partial r_\mu = - \frac{3D_\mu}{r_c} \left(\frac{\partial q}{\partial r_\mu} \right) \Big|_{r_\mu=r_c} \quad (2.55)$$

Les conditions aux limites appropriées pour les concentrations de la phase adsorbée sur le cristal sont :

- à $r_\mu = 0$:

$$\frac{\partial \hat{q}}{\partial r_\mu} \Big|_{r_\mu=0} = 0 \quad (2.56)$$

- à $r_\mu = r_c$:

$$-D_\mu \left. \frac{\partial \hat{q}}{\partial r_\mu} \right|_{r_\mu=r_c} = k_c (q_e^* - q|_{r_\mu=r_c}) \quad (2.57)$$

où r_c (m) est le rayon moyen du cristal, k_c (m.s⁻¹) est un coefficient qui prend en compte la résistance au transfert de matière à la surface du cristal, et $q|_{r_\mu=r_c}$ (mol.m⁻³) est la concentration de l'ammoniac à la surface du cristal. Les équations 2.36 et 2.54 sont couplées par la continuité à la surface du cristal :

$$J_{intra} = k_f (c - c_{pe}|_{r_p=r_{pe}}) = k_c (q_e^* - q|_{r_\mu=r_c}) \quad (2.58)$$

L'estimation du terme de sorption intraparticulaire sur les cristaux présents sur le charbon actif peut être simplifiée considérablement en utilisant des approximations. La forme la plus utilisée de ces approximations est l'approximation linéaire du LDF mentionnée précédemment (Buzanowski et Yang, 1991) :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_1 (q_e^* - \bar{q}) \quad (2.59)$$

avec :

$$k_1 = \frac{15D_\mu}{r_c^2} \quad (2.60)$$

où $\bar{q}$ (mol.m⁻³) est la quantité moyenne d'ammoniac adsorbée dans le cristal, q_e^* (mol.m⁻³) est la quantité d'ammoniac adsorbée à l'équilibre et k_1 (s⁻¹) est le coefficient de transfert de matière dans le cristal. Le modèle de la colonne est alors défini par les équations (2.33, 2.40 et 2.59) et les conditions initiales et aux limites associées, données par :

- à $t = 0$:

$$c = 0, \bar{c}_{pe} = 0, \bar{q} = 0, \forall r_p \text{ et } z \quad (2.61)$$

- à $z = 0$:

$$-D_{ax} \frac{\partial c}{\partial z} = v (c_0 - c), \forall r_p \text{ et } t \quad (2.62)$$

- à $z = L$:

$$\frac{\partial c}{\partial z} = 0, \forall r_p \text{ et } t \quad (2.63)$$

Un autre modèle, encore plus réaliste, est décrit par les équations (2.32, 2.36 et 2.59) et les conditions initiales et aux limites suivantes :

- à $t = 0$:

$$c = 0, c_{pe} = 0, \bar{q} = 0, \forall \hat{r} \text{ et } z \quad (2.64)$$

- à $z = 0$:

$$-D_{ax} \frac{\partial c}{\partial z} = v (c_0 - c), \forall \hat{r} \text{ et } t \quad (2.65)$$

- à $z = L$:

$$\frac{\partial c}{\partial z} = 0, \forall \hat{r} \text{ et } t \quad (2.66)$$

- à $\hat{r} = 0$:

$$\frac{\partial c_{pe}}{\partial \hat{r}} = 0, \forall z \text{ et } t \quad (2.67)$$

- à $\hat{r} = 1$:

$$-D_e \frac{\partial c_{pe}}{\partial \hat{r}} = k_f (c - c_{pe}|_{\hat{r}=1}), \forall z \text{ et } t \quad (2.68)$$

2.6 Conclusion

En conclusion, nous avons développé plusieurs modèles allant du plus simple au plus réaliste. Il s'agit des modèles suivants :

- M1 (Équations 2.13 et 2.20) du type LDF qui moyenne la concentration d'ammoniac dans une particule solide (pas de profil dans la particule) où toutes les résistances de transfert sont représentées par un coefficient global k_{LDF} .
- M2 (Équations 2.32, 2.46 et 2.43) du type fickien avec un profil de la concentration d'ammoniac dans une particule poreuse qui tient compte de la diffusion effective dans la particule poreuse D_e , du coefficient de transfert externe du film k_f et de l'adsorption instantanée d'ammoniac représentée par la pente locale de l'isotherme d'adsorption $\frac{\partial q_e^*}{\partial c^*}$.
- M3 (Équations 2.33, 2.40 et 2.59), et M4 (équations 2.32, 2.36 et 2.59) sont des modèles à trois échelles (colonne, particule et cristaux). La différence entre eux est que le modèle M3 moyenne la concentration d'ammoniac dans la particule et dans le cristal, alors que M4 a un profil parabolique dans la particule. Les coefficients de transfert de matière qui sont pris en compte sont : le coefficient de transfert externe du film k_f , la diffusion effective D_e dans la particule poreuse et la diffusion intracristalline dans le cristal D_μ .

Il est très important de mentionner que la partie chimisorption mentionnée au chapitre 1 est incluse de manière globale dans l'isotherme d'adsorption qui décrit la physisorption. Il s'agit d'une approximation, car les détails de la cinétique des réactions sont très peu disponibles dans la littérature. En plus de tous ces modèles, il est nécessaire de connaître le coefficient de dispersion D_{ax} et la porosité du lit ε_b pour décrire le front de percée de l'ammoniac dans la colonne de charbon actif, ce qui implique de disposer des données de la masse volumique ρ_{pe} et de la porosité de la particule ε_{pe} . L'objectif est de comprendre le mécanisme d'adsorption de l'ammoniac sur charbon actif dopé. Pour ce faire, nous allons caractériser les particules de charbon actif, puis analyser, identifier et valider ces modèles à partir de mesures expérimentales.

Chapitre 3

Caractérisation des adsorbants utilisés

Sommaire

3.1	Introduction	60
3.2	Morphologie et composition chimique	60
3.3	Distribution de taille des pores	62
3.3.1	Distribution de taille macroporeuse	63
3.3.2	Distribution de taille méso et microporeuse	65
3.3.3	Détermination de la surface spécifique	68
3.3.4	Caractéristiques de la porosité	70
3.3.5	Isothermes d'adsorption de l'eau	71
3.4	Masse volumique	73
3.4.1	Masse volumique du solide	73
3.4.2	Masse volumique de la particule	75
3.4.3	Masse volumique apparente de la particule	75
3.4.4	Masse volumique réelle de la particule	76
3.5	Mesures des isothermes d'adsorption d'ammoniac	77
3.5.1	La méthode thermogravimétrique	77
3.5.2	Procédure expérimentale	79
3.6	Mesures des fronts de percée	80
3.6.1	Procédure expérimentale	82
3.6.2	Exploitation des fronts de percée	82
3.7	Conclusion	84

3.1 Introduction

Les charbons actifs étudiés dans ce travail sont d'origine commerciale fournis par la société SP Défense. Ils sont identiques à ceux utilisés comme adsorbants dans les caissons d'épuration Filagric 100 de type K (charbon actif dopé) et de type A (charbon actif sans imprégnant). La qualité d'un adsorbant dépend de ses caractéristiques physico-chimiques. La caractérisation a principalement permis de mesurer :

- (i) La morphologie et la composition chimique des charbons actifs à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) et spectromètre à dispersion d'énergie (EDX).
- (ii) La masse volumique du solide, ou masse volumique pycnométrique des particules des charbons actifs à l'aide du pycnomètre à hélium.
- (iii) La distribution des tailles macro et mésoporeuse des charbons actifs à l'aide de la porosimétrie d'intrusion de mercure.
- (iv) La distribution de la taille microporeuse à l'aide des isothermes d'adsorption d'azote et du dioxyde de carbone. Le volume des micropores dont la taille est supérieure à 0,7 nm et le volume mésoporeux (2 - 50 nm) a été déterminé à partir des isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à 77 K. Le volume des ultramicropores (<0,7 nm) a été déterminé à partir des isothermes d'adsorption du dioxyde de carbone à 0 °C.
- (v) La surface spécifique par adsorption physique de l'azote à 77 K. Elle représente la surface totale par unité de masse du produit accessible à des molécules d'azote de 0,5 nm de diamètre.
- (vi) Les isothermes d'adsorption de l'eau sur les charbons actifs.

3.2 Morphologie et composition chimique

Afin d'avoir accès, d'une manière plutôt qualitative, à la forme, la taille et l'état des surfaces des particules, les charbons actifs ont été visualisés sous microscopie électronique à balayage (MEB) de marque Jeol modèle 7400-F. Il s'agit d'une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Elle nécessite de couvrir préalablement les échantillons d'une fine couche d'or ou de platine (métallisation) afin de rendre la surface conductrice (Goldstein et al., 2006). Parallèlement, la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB permet de réaliser une analyse de la composition chimique qualitative de la surface examinée. Les photos obtenues par cette technique sont montrées sur les figures 3.1 suivantes :

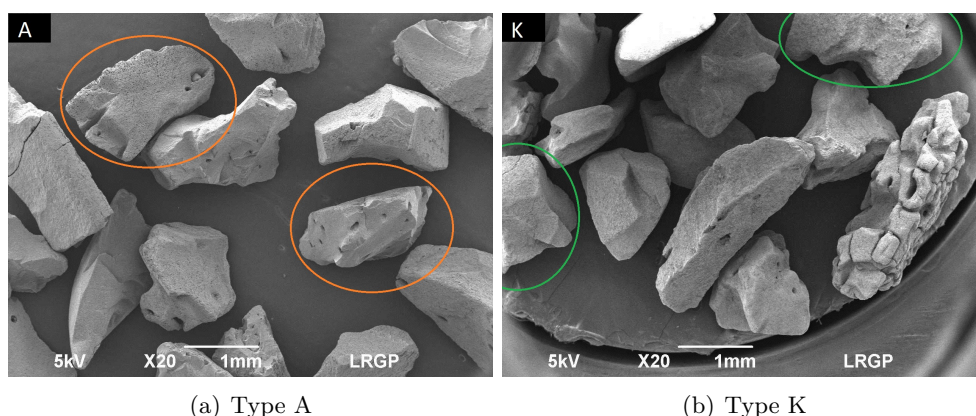


FIGURE 3.1 – Clichés des charbons actifs obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB).

Sur la figure 3.1, on observe que les deux échantillons de charbon actif sont composés de particules d'une taille de l'ordre de 1 mm avec une forme irrégulière. Pour la suite, nous avons choisi différentes particules modèles pour chaque type de charbon actif. Nous les avons étudiées à différents agrandissements, afin d'avoir une vue d'ensemble de l'organisation à l'intérieur de grains, et une vue plus précise par particule. Parallèlement, une micro analyse des rayons X a été réalisée, qui consiste à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage (MEB). Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons X et la matière de l'échantillon est retranscrit sous forme de spectre, où apparaissent des pics d'intensité variable, caractéristiques des éléments en présence.

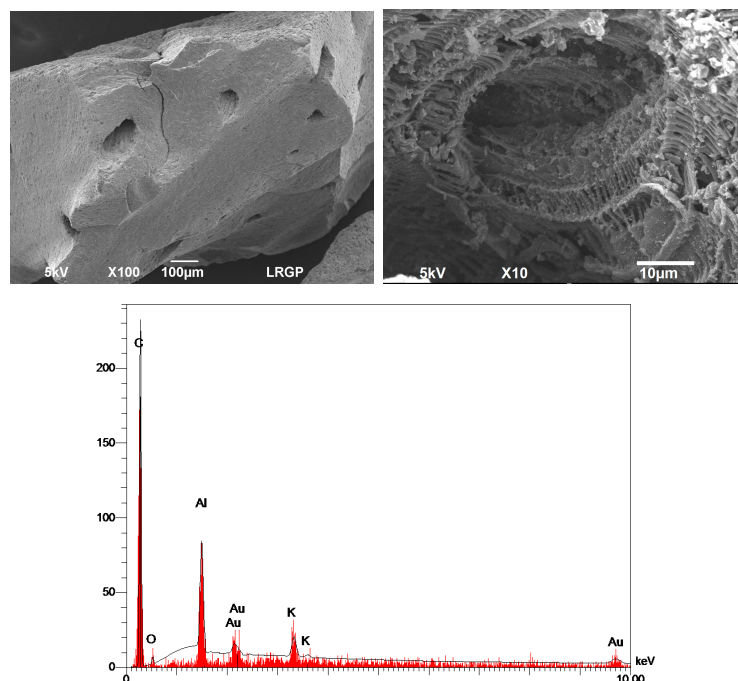


FIGURE 3.2 – Clichés MEB et spectres EDX du charbon actif de type A.

La figure 3.2, illustre une surface assez lisse à l'extérieur mais avec une surface rugueuse dans les pores avec un diamètre de pore supérieur à $10\ \mu\text{m}$. Le charbon actif de type A est composé de carbone, d'oxygène, de potassium et d'aluminium.

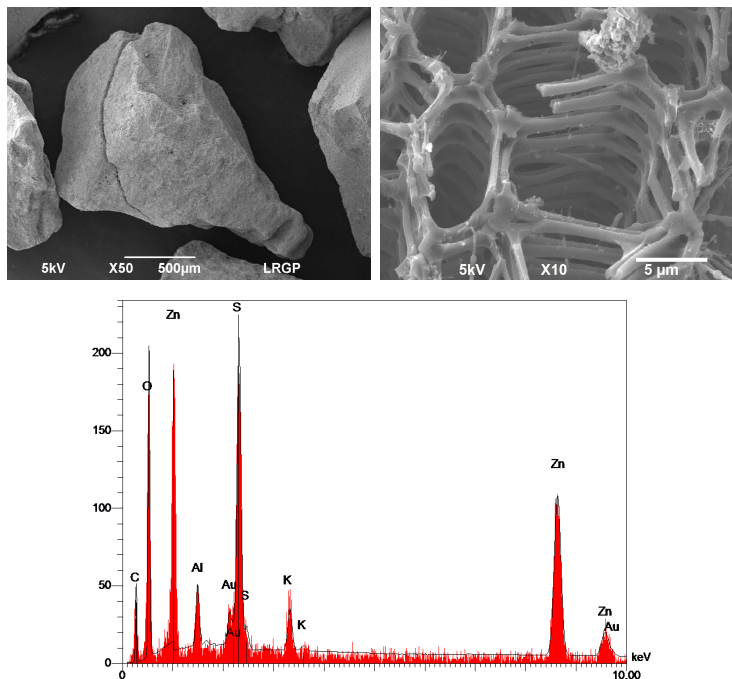


FIGURE 3.3 – Clichés MEB et spectres EDX du charbon actif de type K.

La figure 3.3 révèle une surface rugueuse avec une agglomération de fines particules dispersées à la surface du charbon actif, une structure très poreuse et le squelette solide que possède le charbon actif de type K avec un diamètre microporeux inférieur à $5\ \mu\text{m}$. Le charbon actif de type K est composé de : carbone, oxygène, zinc, soufre et potassium. Ces analyses confirment donc que ce charbon est un charbon actif dopé au sulfate de zinc.

3.3 Distribution de taille des pores

La connaissance de la distribution de taille des pores du charbon actif est indispensable pour une meilleure description des phénomènes de transport et de transfert ayant lieu au sein des milieux poreux. Il est maintenant bien admis que les charbons actifs contiennent des pores de moins d'un nanomètre à plusieurs milliers de nanomètres. L'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) a classé les milieux poreux selon leur taille de pore comme suit (Sing et al., 1985) :

- Macropore : $d_{\text{pore}} > 50\ \text{nm}$
- Mésopore : $2\ \text{nm} \leq d_{\text{pore}} \leq 50\ \text{nm}$
- Micropore : $d_{\text{pore}} < 2\ \text{nm}$

On trouve souvent commode de distinguer entre les micropores étroits de largeur inférieure

à 0,7 nm, appelés ultramicropores, et les micropores larges de largeur comprise entre 0,7 et 2 nm, appelés supermicropores (Sing et Rouquerol, 2008).

En général pour le charbon actif, les micropores constituent une grande surface (environ 95% de la surface totale) et un volume microporeux important et, par conséquent, déterminent dans une large mesure la capacité d'adsorption d'un charbon actif donné, à condition toutefois que les dimensions moléculaires de l'adsorbat ne soient pas trop importantes pour pénétrer dans les micropores. Les mésopores contribuent à environ 5% de la surface totale. Les macropores n'ont pas une importance considérable pour le procédé d'adsorption dans les charbons actifs, car leur contribution à la surface ne dépasse pas $0,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

3.3.1 Distribution de taille macroporeuse

Les distributions de taille macro et mésoporeuse des charbons actifs ont été déterminées par : porosimétrie d'intrusion de mercure, à l'aide du porosimètre Autopore IV de la société MicroMeritics® (Dañan, 2007). La technique fournit des informations utiles sur la forme des pores, les effets de réseau et la densité squelettique et volumique (Lowell et al., 2004).

Elle consiste à injecter du mercure dans un échantillon mis dans une cellule bien étanche par palier de pression. Sous l'effet de la pression, le mercure pénètre dans la cellule et on mesure la quantité de mercure introduite dans l'échantillon à une pression donnée. Contrairement à la condensation capillaire, où le fluide mouille les parois des pores (c'est-à-dire avec un angle de contact $< 90^\circ$), la porosimétrie au mercure décrit une situation non mouillante (angle de contact $> 90^\circ$) et il faut donc appliquer une pression pour forcer le mercure à pénétrer dans les pores. Ainsi, une augmentation progressive de la pression hydrostatique est appliquée pour permettre au mercure de pénétrer dans les pores par ordre décroissant de largeur. Par conséquent, il existe une relation inverse entre la pression appliquée p_t et le rayon des pores r_{pore} , qui, dans le cas le plus simple de pores cylindriques, est donnée par l'équation de Washburn (1921) :

$$r_{pore} = -\frac{2\gamma}{p_t} \cos \theta \quad (3.1)$$

où γ est la tension de surface et θ l'angle de contact. Pour appliquer l'équation 3.1 au calcul de r_{pore} , il est nécessaire d'y insérer des valeurs pour γ et θ . En général, on suppose que γ est de l'ordre de 484 mN m^{-1} , ce qui correspond à la tension superficielle du mercure pur. Si aucune information détaillée sur le contact θ n'est disponible, une valeur de 140° est habituellement utilisée (Sing et Rouquerol, 2008).

Le volume de mercure à la pression fournie p_i donne le volume cumulé de tous les pores disponibles. Avec des équipements commerciaux modernes (porosimètre Autopore IV de la société Micromeritics®), la pression peut être augmentée de 0,003 à 230 MPa, ce qui correspond à des rayons de pores cylindriques de 5,5 nm à 0,36 mm (en supposant un angle de contact de 140°).

La mesure dans le porosimètre Autopore IV se fait en deux étapes : une mesure à basse pression inférieur à 0,2 MPa correspond à un réarrangement des particules dans le lit granulaire de charbon actif, et une mesure à haute pression entre 0,2 MPa et 230 MPa par l'intrusion des vides interparticulaires.

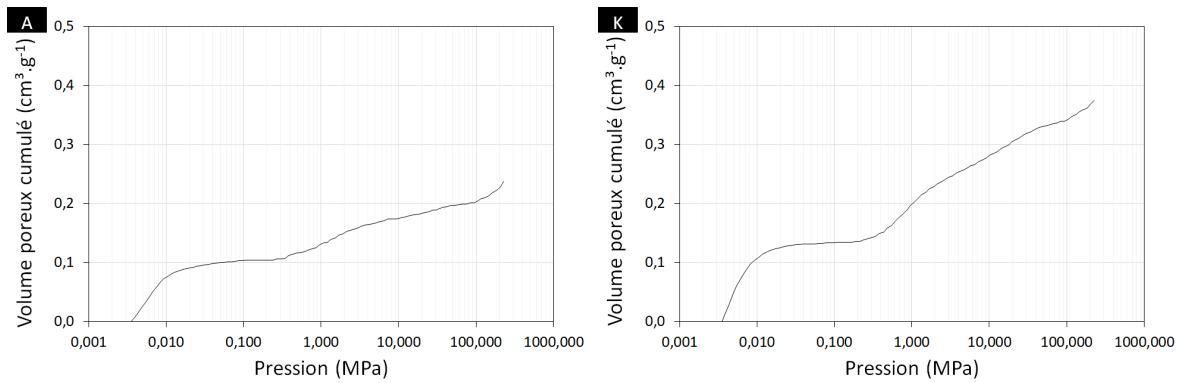


FIGURE 3.4 – Volume poreux cumulé en fonction de la pression pour le charbon actif de type A et K.

La figure 3.4 montre que le volume cumulé du charbon actif de type K est plus élevé autant à basse qu'à haute pression).

Sur la figure 3.5 sont représentées deux courbes : le volume poreux cumulé en fonction du diamètre poreux et la distribution en volume relatif des pores en fonction du diamètre de pore.

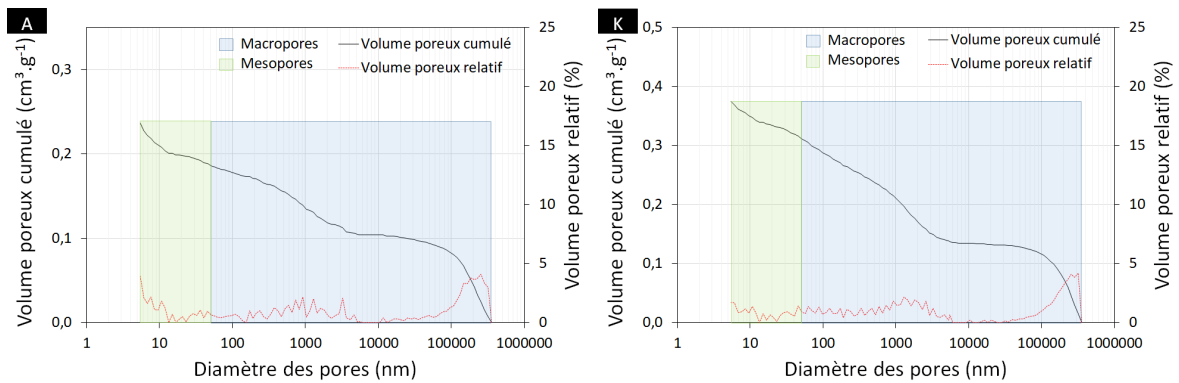


FIGURE 3.5 – Volume poreux cumulé et relatif en fonction du diamètre des pores pour le charbon actif de type A et K.

La figure 3.5 montre que le charbon actif de type K présente un plus grand volume de macropores que le charbon actif de type A. À partir de la même figure 3.5 les données suivantes peuvent être extraites (Tableau 3.1) :

Tableau 3.1 – Macroporosité et mésoporosité par porosimétrie au mercure.

Paramètre	Symbole	Unité	CA Type A	CA Type K
			Valeur	Valeur
Volume macroporeux	v_{macro}	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	0,19	0,31
Volume mésoporeux	v_{meso}	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	0,05	0,06
Volume total cumulé	v_{total}	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	0,27	0,38
Diamètre médian des pores	d_{poreHg}	nm	2040	1494

Le volume macroporeux cumulé est la valeur lue à 50 nm, le volume mésoporeux cumulé est le volume cumulé entre 5,5 et 50 nm. La somme du volume macro et méso poreux est le volume total cumulé. À partir de cette valeur nous pouvons déterminer le diamètre médian des pores qui est le diamètre lu à la moitié du volume total cumulé. D'une façon générale, on observe que le diamètre médian des pores du charbon actif de type K est plus petit que celui du charbon du type A. En revanche, le volume poreux total cumulé est plus grand dans le charbon actif de type K. On observe graphiquement sur la figure 3.5 la présence de mésopores qui sont légèrement plus importants dans le charbon actif de type A que pour le charbon actif de type K. Tout cela pourrait s'expliquer par la présence de l'imprégnant dans le charbon actif dopé qui, une fois incorporé dans la surface, a dégradé la surface d'origine. Ce qui augmente la présence de macro et de mésopores.

Remarque : L'application de cette technique aux échantillons de charbon est limitée par la difficulté de différencier entre (Unsworth et al., 1989) : (i) la porosité intra et interparticulaire à faible teneur en pression de mercure, (ii) le remplissage des pores et réduction du volume grâce à la compressibilité du charbon actif à haute pression et (iii) les pores et les microfissures.

3.3.2 Distribution de taille méso et microporeuse

Les distributions de taille méso et microporeuse des charbons actifs ont été caractérisées expérimentalement en utilisant l'appareil 3 Flex de la société Micromeritics[®] par manométrie en mesurant les isothermes d'adsorption de diazote à 77 K et du dioxyde de carbone à 273 K. La manométrie est une technique qui consiste à mesurer la pression du gaz adsorbable tout en maintenant la température constante afin d'accéder à la quantité adsorbée de l'adsorbat. L'échantillon, dont la masse est connue (en milligrammes), est placé dans une cellule d'adsorption et l'adsorbat est injecté dans un volume calibré (doseur). L'adsorbat est ensuite introduit dans la cellule d'adsorption et la pression d'équilibre est mesurée. Cette démarche permet d'accéder à des informations essentielles telles que la surface spécifique, le volume poreux ou encore la distribution porosimétrique du charbon actif.

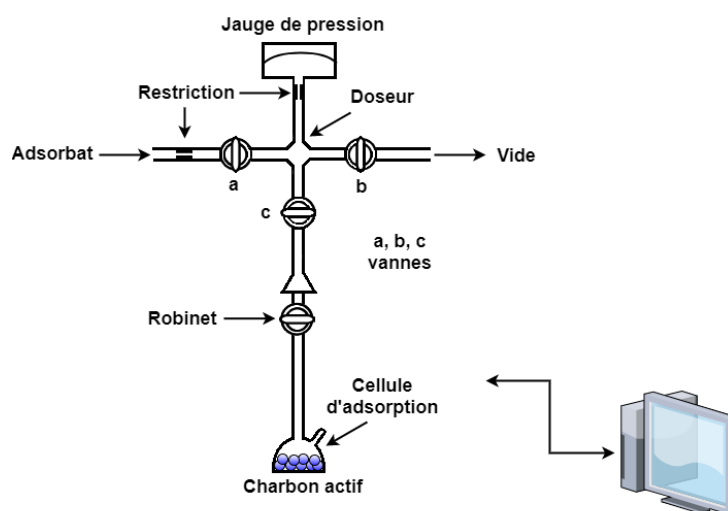


FIGURE 3.6 – Principe de la manométrie d'adsorption.

Pour chaque injection d'adsorbant introduite dans la cellule d'adsorption (voir figure 3.6), la quantité adsorbée peut être estimée à partir de la pression de l'adsorbant dans le dispositif de dosage et de la pression de l'adsorbant dans la cellule d'adsorption (pression d'équilibre), si le volume du dispositif de dosage, le volume mort (volume de la cellule d'adsorption qui reste accessible à l'adsorbant) et la température sont connus. L'introduction de quantités d'adsorbant dans la cellule d'adsorption permet la construction d'une isotherme d'adsorption en traçant la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre.

L'adsorption physique des gaz et des vapeurs est une technique très utile pour la caractérisation des solides poreux, et surtout des solides microporeux (voir plus de détails dans l'annexe A). De nombreuses molécules de tailles et de polarités différentes peuvent être utilisées comme adsorbants afin d'obtenir des informations sur les propriétés de texture des solides. Habituellement, l'adsorption du diazote est utilisée pour caractériser les solides microporeux. C'est la raison pour laquelle, la structure poreuse des charbons actifs de type A et K a été caractérisée expérimentalement par mesures des isothermes réalisées par manométrie d'adsorption du diazote et du dioxyde de carbone qui permet d'accéder à des informations essentielles telles que la surface spécifique et le volume poreux.

Le volume des micropores dont la taille est supérieure à 0,7 nm et le volume mésoporeux entre 2 - 50 nm ont été déterminés à partir des isothermes d'adsorption et de désorption de diazote à 77 K. L'avantage d'utiliser le diazote à 77 K est qu'il peut couvrir une gamme de pressions relatives allant de 10^{-8} à 1. En revanche, elle présente une limitation importante, la diffusion de diazote à 77 K dans les pores est lente, et des délais peu pratiques sont nécessaires pour atteindre un véritable équilibre. Cela a été attribué à la présence d'une ultra-microporosité significative ($< 0,7$ nm) (Walker, 1981).

Comme les charbons actifs contiennent des ultra-micropores qui se comportent comme des tamis moléculaires. Le volume des ultra-micropores ($< 0,7$ nm) a été déterminé à partir des isothermes d'adsorption du dioxyde de carbone à 273 K. Nous avons obtenu les figures suivantes :

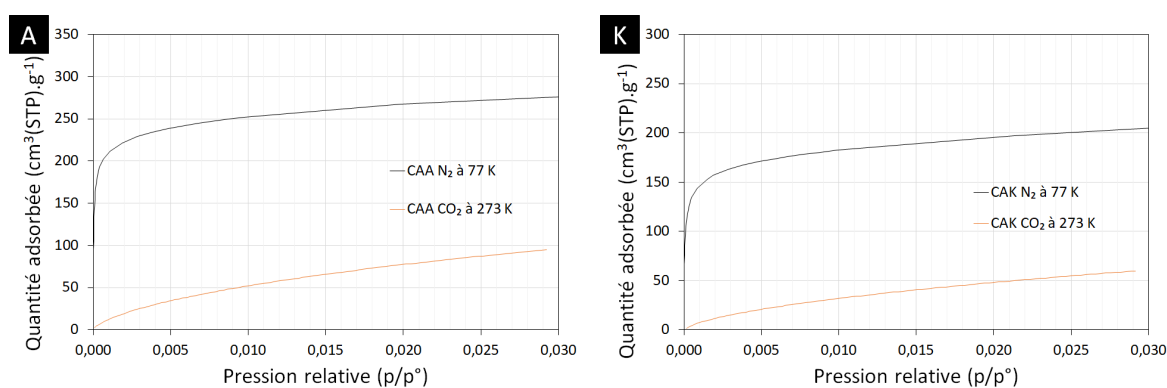


FIGURE 3.7 – Isothermes d'adsorption du diazote à 77 K et du dioxyde de carbone à 273 K sur charbon actif de type A (CAA) et K (CAK).

La figure 3.7 montre une adsorption de dioxyde de carbone étonnamment faible à 273 K pour les deux charbons. Cela est dû à un effet d'entrée activée (Chiang et al., 2001), ce phénomène anormal est causé par la diffusion de molécules de gaz à travers des rétrécissements étroits dans les micropores, où la vitesse d'entrée dans les pores aura un coefficient de température positif. À

une température suffisamment élevée, l'approche de l'équilibre sera suffisamment rapide pour que l'adsorption de dioxyde de carbone diminue avec l'augmentation de la température. Dans ce cas, il a été établi que l'adsorption du diazote à 77 K est probablement beaucoup plus élevée, bien que les dimensions minimales des deux molécules ne soient pas très différentes (pour le CO_2 , 0,28 nm ; pour le N_2 , 0,30 nm). Le facteur le plus important pour provoquer la plus forte adsorption d'azote est la température de mesure, qui permet aux molécules de surmonter la barrière énergétique à l'entrée du pore. Il faut tenir compte aussi d'un autre facteur de complication dans le cas du CO_2 , il s'agit de son moment quadripolaire élevé (Buckingham et al., 1968), ce qui signifie que son isotherme d'adsorption est très sensible à la présence d'ions ou de groupes polaires à la surface.

Il convient de mentionner que le remplissage des micropores les plus étroits (c'est-à-dire d'une largeur équivalente à deux ou trois diamètres moléculaires au maximum) implique une augmentation des interactions adsorbat-adsorbant qui se produisent à de faibles pressions relatives (à $p/p^\circ < 0,01$). Cette étape est appelée "remplissage microporeux primaire" et est généralement associée à une distorsion significative de la forme de l'isotherme (voir figure 3.8). Le remplissage des plus grands micropores peut se faire sur une plage de pression beaucoup plus large offerte ($p/p^\circ \approx 0,01 - 0,3$).

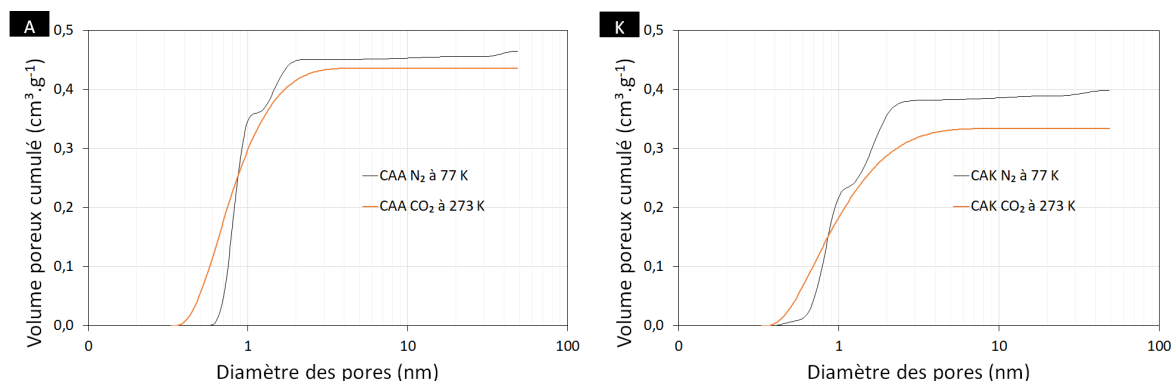


FIGURE 3.8 – Volume poreux cumulé en fonction du diamètre des pores pour le charbon actif de type A et K.

La figure 3.8 montre une diminution du volume total cumulé du charbon actif de type K par rapport au charbon actif de type A dans les deux mesures, ce qui est encore plus évident dans l'isotherme du dioxyde de carbone, puisqu'il s'agit d'une diminution d'environ 15 %. On peut également souligner la saturation en dioxyde de carbone et une tendance légèrement à la hausse pour le diazote, ce qui expliquerait que l'équilibre ne soit pas encore atteint.

Les données des isothermes d'adsorption du diazote et du dioxyde de carbone sur charbon actif de type A et K ont ensuite été analysées par le logiciel SAIEUS® (Micromeritics), qui produit une distribution de taille de pores par la théorie fonctionnelle de la densité non-locale DTP-NLDFT (A.2) avec une valeur de λ ajustable. La distribution de taille de pores obtenue à partir des isothermes du diazote et du dioxyde de carbone sont présentées dans la figure 3.8, et les données obtenues sont regroupées sur les tableaux suivants :

Tableau 3.2 – Microporosité par mesure de l'isotherme d'adsorption d' N_2 à 77 K

Paramètre	Symbole	Unité	CA Type A	CA Type K
			Valeur	Valeur
Volume ultra-microporeux	v_{ultra}	$cm^3.g^{-1}$	0,05	0,05
Volume microporeux	v_{micro}	$cm^3.g^{-1}$	0,40	0,31
Volume mésoporeux	v_{meso}	$cm^3.g^{-1}$	0,02	0,04
Volume total cumulé	v_{total}	$cm^3.g^{-1}$	0,46	0,40
Diamètre médian des pores	d_{p50N_2}	nm	0,85	0,78

Tableau 3.3 – Microporosité par mesure de l'isotherme de CO_2 à 273 K

Paramètre	Symbole	Unité	CA Type A	CA Type K
			Valeur	Valeur
Volume ultra-microporeux	v_{ultra}	$cm^3.g^{-1}$	0,18	0,10
Volume microporeux	v_{micro}	$cm^3.g^{-1}$	0,24	0,18
Volume mésoporeux	v_{meso}	$cm^3.g^{-1}$	0,02	0,05
Volume total cumulé	v_{total}	$cm^3.g^{-1}$	0,44	0,33
Diamètre médian des pores	d_{p50CO_2}	nm	0,95	0,92

Dans les tableaux 3.2 et 3.3, on observe de manière générale que le volume total cumulé des pores diminue pour le charbon actif de type K par rapport au type A. Cette diminution se justifie par la réduction de la valeur du volume des micropores dans les deux isothermes. Comme prévu, l'isotherme d'adsorption du dioxyde de carbone nous permet de vérifier la présence d'ultrapores dans les deux charbons actifs qui est moins constatée dans l'isotherme d'adsorption de diazote. Une information très intéressante qui peut être observée est l'augmentation significative des mésopores du charbon actif de type K dans les deux isothermes. Cela pourrait s'expliquer par la présence de l'imprégnant dans les micropores qui se comporte comme un bouchon dans les micropores ayant pour effet d'augmenter le volume des mésopores.

Remarque : D'un point de vue expérimental, le dioxyde de carbone est beaucoup plus facile à obtenir et plus pratique à manipuler, et son utilisation systématique est donc recommandée. L'adsorption du dioxyde de carbone à 273 K peut fournir des informations supplémentaires sur les mesures de surface.

3.3.3 Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible à des molécules de diazote de 0,3 nm de diamètre. Elle a été déterminée expérimentalement par adsorption physique du diazote à 77 K. Ce type de procédé repose sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (Brunauer et al., 1938) qui ont proposé une théorie sur l'adsorption physique basée sur plusieurs hypothèses : (i) la surface est homogène, tous les sites possèdent la même énergie, une molécule s'adsorbe par site et il n'y a aucune interaction entre elles ; (ii) l'adsorption se fait en plusieurs couches, les molécules de la première couche servant de site d'adsorption pour celles de la deuxième, et (iii) l'existence d'un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent à la surface et celles qui s'en désorbent.

La méthode de Brunauer et al. (1938) (BET) (voir l'annexe A.2) est appliquée de manière empirique et il est donc nécessaire de s'assurer que certaines conditions soient remplies avant que la "surface spécifique BET" puisse être acceptée comme une surface significative. L'évaluation de la surface spécifique BET se fait en deux étapes. Tout d'abord, il est nécessaire de transformer l'isotherme d'adsorption en "tracé BET" (voir Figure 3.9) et de trouver la valeur de la capacité d'adsorption de la monocouche BET. La deuxième étape est le calcul de la surface spécifique, s_{BET} , qui nécessite une connaissance de la surface de la molécule de diazote.

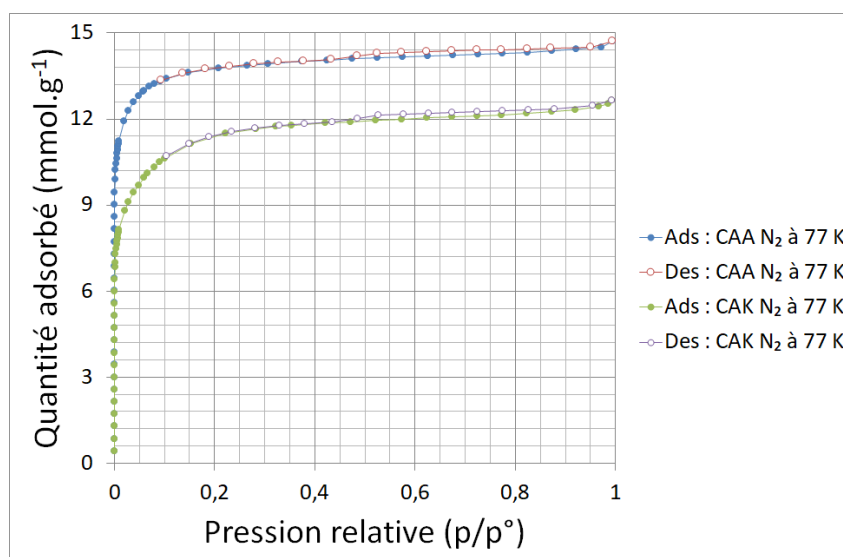


FIGURE 3.9 – Isothermes d'adsorption du diazote à 77K pour les charbons actifs de type A et K respectivement.

En pratique, la plage de linéarité de la courbe BET est toujours limitée à une partie restreinte de l'isotherme (Lowell et al., 2004). La linéarité est rarement trouvée en dehors de la plage p/p° de 0,05-0,30 et avec quelques systèmes (par exemple l'argon ou le diazote à 77 K sur charbon actif). Pour calculer ces valeurs, l'équation BET est tracée comme une isotherme d'adsorption d'azote généralement à une pression relative (p/p°) comprise entre 0,05 et 0,35. Dans cette plage, la théorie BET suggère qu'elle devrait former une ligne droite comme on voit dans la figure 3.10.

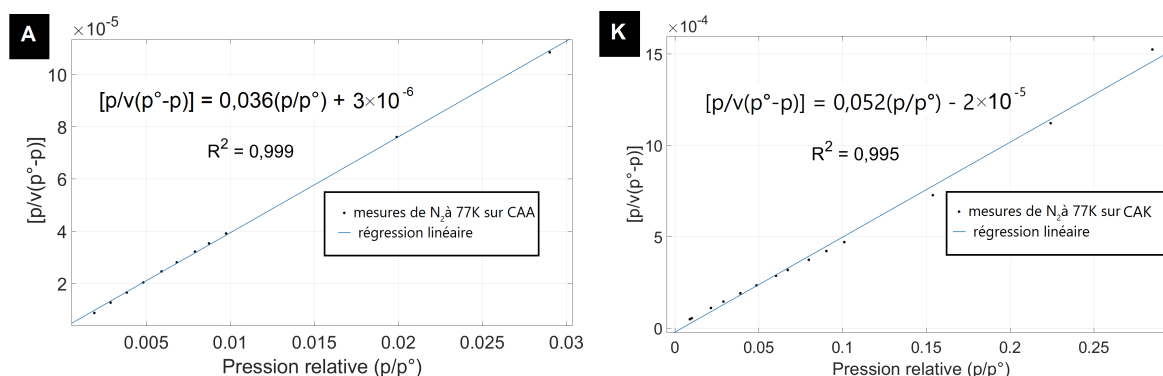


FIGURE 3.10 – Linéarisation des isothermes d'adsorption et de désorption de du diazote à 77K pour les charbons actifs de type A et K respectivement.

D'après la classification IUPAC (Donohue et Aranovich, 1998) des courbes d'isothermes d'adsorption, celles de la figure 3.9 sont du type I. On observe une quantité maximale adsorbée de diazote inférieure pour le charbon actif imprégné. Le tableau 3.4 montre le rapport entre la quantité de monocouche adsorbée obtenue par l'équation BET pour les deux charbons actifs.

Tableau 3.4 – Surface spécifique du charbon actif de type A et K

Paramètre	Symbole	Unité	CA type A	CA type K
			Valeur	Valeur
Quantité maximale adsorbée d' N_2 à 77K	q_{m,N_2}	mmol.g^{-1}	12,4	8,6
Surface spécifique BET, N_2 à 77K	S_{BET,N_2}	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	1209	853

Une diminution de 30 % de la surface spécifique du charbon actif de type K par rapport au charbon actif de type A est observée. Cette différence pourrait s'expliquer par la présence de l'imprégnant à la surface du charbon qui bloque les micropores comme un bouchon, diminuant ainsi la surface disponible du charbon actif dopé.

3.3.4 Caractéristiques de la porosité

Une particule n'occupe pas forcément tout le volume délimité par son contour. Elle peut présenter des cavités ou pores, ouverts ou non sur l'extérieur. On définit alors une porosité interne comme le rapport entre le volume des pores et le volume total du matériau, c'est-à-dire la somme du volume de solide et du volume des pores.

$$\varepsilon_{pe} = \frac{v_{pore}}{v_{total}} = \frac{v_{pore}}{v_{pore} + v_s} \quad (3.2)$$

où ε_{pe} ($\text{m}_g^3.\text{m}_{pe}^{-3}$) est la porosité interne de la particule, v_s ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) est le volume solide du squelette par unité de masse du charbon actif et v_{pore} ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) est le volume total des pores par unité de masse du charbon actif. Le volume total des pores est la somme du volume des macro, meso, micro et ultra-pores.

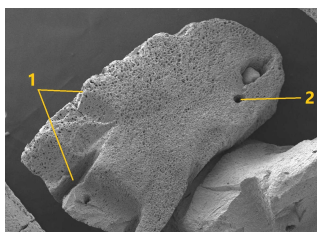


FIGURE 3.11 – Cliché d'une particule de charbon actif : (1) fractures et pores ouverts, (2) pores fermés.

Il faut prendre en considération la forme des pores et les connexions entre eux. Le volume des pores du charbon peut être mesuré par un fluide particulier (He, Hg, N_2 , CO_2), mais le résultat obtenu varie selon le fluide utilisé. Le volume des macroporeux représente des ouvertures, des fissures et des fractures (voir la figure 3.11). Le volume des micropores représente au moins 60%

de la porosité totale du charbon. Comme aucune des méthodes actuelles n'est capable de fournir une mesure de la distribution de la taille des pores sur toute la plage de pression relative, une approche intégrée comprenant l'isotherme d'adsorption de CO₂, l'isotherme d'adsorption de N₂, et la porosimétrie au mercure a été utilisée. Les valeurs obtenues sont rapportées dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 – Résumé des caractéristiques des pores des charbons actifs.

Charbon actif	Volume des pores (cm ³ .g ⁻¹)				d_{mp}^e	v_s^f	v_{pore}^g	ε_{pe}^h
	v_{micro}^a	v_{meso}^b	v_{macro}^c	v_{total}^d	(μm)	(cm ³ .g ⁻¹)	(cm ³ .g ⁻¹)	
Type A	0,42 67%	0,02 3%	0,19 30%	0,63	2,04	0,468	0,44	0,48
Type K	0,28 44%	0,04 6%	0,31 49%	0,63	1,49	0,485	0,33	0,40

^a Volume des micropores estimé à partir de l'isotherme d'adsorption de CO₂

^b Volume des mésopores estimé à partir de l'isotherme d'adsorption d'N₂

^c Volume des macropores estimé par la méthode d'intrusion du mercure

^d Volume total des pores calculé en additionnant : v_{micro} , v_{meso} et v_{macro}

^e Taille moyenne des macro-mesopores calculée par la méthode d'intrusion du mercure

^f Volume du solide ou squelette calculé par pycnométrie à hélium

^g Volume des pores estimé à partir de l'isotherme d'adsorption de CO₂

^h La porosité est calculée à partir de l'équation : $\varepsilon_{pe} = v_{pore} / (v_{pore} + v_s)$

On peut noter dans le tableau 3.5 que les charbons actifs de type A et K ont le même volume total des pores. Cependant, le volume des micropores du charbon actif de type A est beaucoup plus important que le volume des macropores. Plus précisément, le volume microporeux pour le charbon actif de type A représente 67 %, ce qui indique une microporosité élevée. Pour le charbon actif de type K, le pourcentage des macropores est égal à celui des micropores. On observe également une augmentation du volume macroporeux entre le charbon A et le K, ce qui pourrait s'expliquer par une dégradation de la surface externe du charbon par l'acidité de l'imprégnation, qui augmente le volume macroporeux. On suppose donc que l'imprégnant serait placé dans le volume microporeux le rendant inaccessible, entraînant ainsi la diminution du volume microporeux. En général, la somme des pourcentages des volumes de micropores et de macropores pour les deux charbons actifs dépasse 90 %.

La somme des volumes pour le calcul du volume total des pores est particulièrement vulnérable à l'accumulation d'erreurs. En outre, il existe une certaine incertitude liée à la limite de la taille des pores appliquée entre les mesures de porosimétrie de mercure et des isothermes d'adsorption de diazote et de dioxyde de carbone. C'est la raison pour laquelle le volume total des pores mesuré grâce à l'isotherme d'adsorption de CO₂ a été utilisé pour le calcul de la porosité interne de la particule.

3.3.5 Isothermes d'adsorption de l'eau

Le comportement de sorption dans les pores est déterminé non seulement par le potentiel d'adsorption, mais aussi par la condensation dans les pores. C'est pourquoi nous avons décidé

d'évaluer ce phénomène en mesurant les isothermes d'adsorption d'eau sur les charbons actifs, qui sont différentes de celles de N_2 , CO_2 , du benzène ou d'autres vapeurs organiques. D'un point de vue qualitatif, l'adsorption de l'eau est différente pour deux raisons principales : (i) L'interaction entre les molécules d'eau est beaucoup plus forte que l'interaction entre l'eau et la surface du charbon. Ce phénomène est inversé dans le cas des molécules organiques. (ii) Le phénomène d'adsorption est largement contrôlé par la formation de ponts hydrogène entre les molécules d'eau et les sites oxygénés de la surface. Les isothermes d'adsorption de l'eau à 20 °C pour les charbons actifs de type A et K sont représentés sur la figure 3.12.

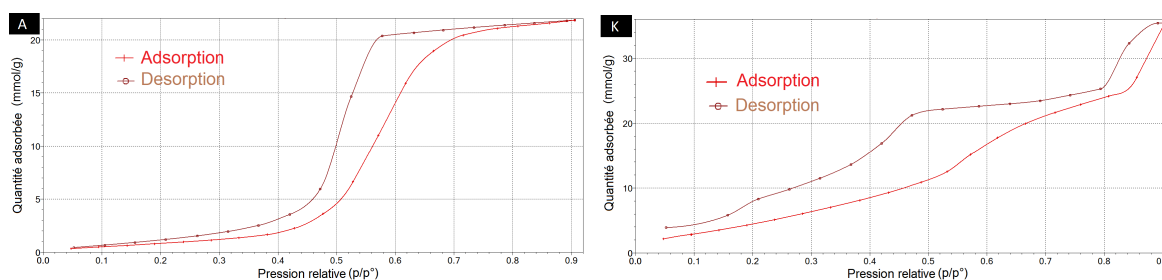


FIGURE 3.12 – Isothermes d'adsorption de l'eau à 20 °C pour les charbons actifs de type A et K.

La figure 3.12 permet de mettre en évidence l'effet de la structure poreuse d'un charbon actif sur l'adsorption de l'eau, l'effet de la condensation capillaire et d'observer deux différents types d'hystérésis. Ces deux derniers concepts sont traités plus en détail ci-dessous.

La condensation capillaire

La condensation dans les pores est le phénomène par lequel un gaz se transforme en phase liquide dans un pore à une pression (p) inférieure à la pression de saturation (p°) du fluide. Cela conduit à l'apparition d'une isotherme d'adsorption de type IV dans la classification de l'IUPAC (d'après Sing et al. (1985) voir figure 1.7) qui est clairement visible pour le charbon actif de type A, alors que le charbon actif de type K, l'isotherme semble être du type VI.

Il est intéressant de noter que la première section des isothermes de type IV et VI sont identiques à l'isotherme correspondant à un solide non poreux chimiquement similaire (c'est-à-dire de type II) ayant la même surface. Cela signifie que la couverture monocouche et les étapes initiales de l'adsorption multicouche se produisent sur les parois poreuses de la même manière que sur la surface ouverte. Toutefois, à un certain p/p° , on peut constater que l'isotherme de type IV s'écarte de l'isotherme correspondante de type II, tandis que l'isotherme de type VI diffère de l'isotherme de type IV.

Hystérésis d'adsorption

Le procédé d'adsorption sur des charbons actifs poreux s'accompagne souvent d'une boucle d'hystérèse d'adsorption-désorption que l'on peut observer sur la figure 3.12. Ce phénomène a fait l'objet de nombreuses études (Liu et al., 1993; Neimark et al., 2000; Ravikovitch et al., 1995)

mais son origine n'est pas encore totalement comprise. L'hystérèse est généralement attribuée aux effets thermodynamiques ou de réseau ou à la combinaison de ces deux effets (Rouquerol et al., 2013). Les effets thermodynamiques sont liés à la métastabilité des branches d'adsorption ou de désorption (ou aux deux) de l'isotherme. En effet, la condensation ou l'évaporation capillaire peut être retardée et se produire à des pressions plus élevées ou plus basses, respectivement, par rapport à la pression de coexistence entre les phases gazeuse et liquide dans le pore. En outre, l'hystérèse peut également être causée par des effets de connectivité des pores (réseau), qui devraient jouer un rôle important dans la désorption. Selon les recommandations de l'IUPAC (Sing et al., 1985), les boucles d'hystérésis sont classées en quatre types (voir Figure 3.13).

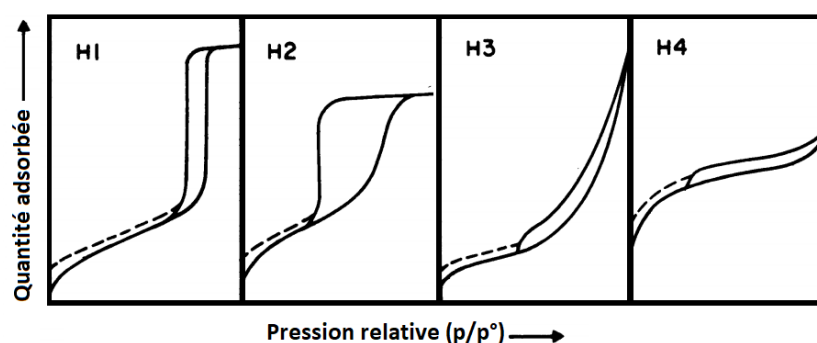


FIGURE 3.13 – Classification des boucles d'hystérèse d'adsorption-désorption (Sing et al., 1985).

Cette figure 3.13 montre deux types extrêmes tels que H1 et H4. Dans le premier type, les deux branches sont presque verticales et presque parallèles sur une large gamme de captage de gaz, tandis que dans le second type, elles restent presque horizontales et parallèles sur une large gamme de pression relative (p/p°). À certains égards, les types H2 et H3 peuvent être considérés comme intermédiaires entre les deux types extrêmes. Dans notre cas, nous avons des hystérésis de type H1 qui sont caractéristiques de matériaux ayant une géométrie de pores cylindriques et un degré élevé d'uniformité de la taille des pores (Kruk et al., 1997).

3.4 Masse volumique

Il existe plusieurs définitions de masse volumique pour les grains de charbon actifs : la masse volumique du solide, la masse volumique apparente et la masse volumique réelle de la particule.

3.4.1 Masse volumique du solide

La masse volumique solide (squelette), ou masse volumique pycnométrique des particules des charbons actifs a été mesurée par le pycnomètre à hélium AccuPyc 1330TC de marque Micromeritics. La pycnométrie est une technique basée sur le déplacement de fluides gazeux et donc basée sur la loi des gaz parfaits. Dans cette étude, le choix du fluide (hélium) est justifié car le fluide peut pénétrer dans le plus petit pore du charbon actif analysé et il ne s'adsorbe pratiquement pas.

Ce dispositif comporte deux chambres (voir la figure 3.14) dont les volumes sont connus : la cellule réservée au charbon actif à analyser de volume $v_{ch} = 12,0842 \text{ cm}^3$, et la cellule d'expansion du gaz appelée cellule additionnelle de volume $v_{exp} = 8,6408 \text{ cm}^3$. Le charbon actif étudié est préalablement pesé puis placé dans la cellule d'échantillon. Lors de la mise en marche de l'appareil, la chambre contenant l'échantillon est purgée jusqu'à un état d'équilibre dans les conditions ambiantes (température T_a et de pression p_a).

L'échantillon, placé dans la première chambre, est mis en contact avec un gaz inerte, l'hélium, à pression (p_1) et à température ambiante. La seconde chambre (dite chambre d'expansion) est aussi sous atmosphère hélium, à pression (p_2) et à température ambiante. Après ouverture de la vanne reliant les deux chambres, l'hélium contenu dans la première chambre se détend afin d'occuper la totalité du volume disponible. La variation de la pression permet de déterminer le volume du solide (v_s), en appliquant la loi de Mariotte, de la manière suivante :

$$v_s = \frac{v_{ch} - v_{exp}}{\frac{p_1 - p_a}{p_2 - p_a} - 1} \quad (3.3)$$

La masse étant préalablement mesurée et connaissant le volume du solide, il est simple de calculer la masse volumique du solide.

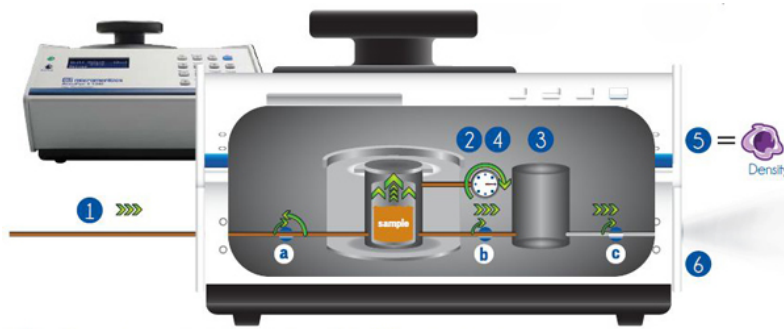


FIGURE 3.14 – Pycnomètre AccuPyc 1330TC (Micromeritics, 2021) - photo et diagramme de fonctionnement simplifié.

(1) Un gaz inerte s'écoule dans une chambre d'échantillonnage, la vanne (a) s'ouvre puis se ferme. (2) L'équilibre est atteint. (3) Le gaz s'écoule dans une seconde chambre pour la mesure du volume. (4) L'équilibre est à nouveau atteint. (5) La masse de l'échantillon divisé par le volume détermine la masse volumique du solide. (6) Pression évacuée à l'atmosphère, valvule (c) s'ouvre.

L'appareil permet la mesure du volume de l'échantillon à 10^{-4} cm^3 près. Pour chaque échantillon de charbon actif, dix mesures sont réalisées, dans les mêmes conditions de température. Les masses volumiques moyennes obtenues sont les suivantes :

Tableau 3.6 – Masse volumique du solide.

	Type A	Type K
Température, °C	20,1	20,2
Masse volumique, g.cm^{-3}	$2,139 \pm 0,02$	$2,063 \pm 0,04$

Dans le tableau 3.6, on observe une diminution de 3 % de la masse volumique du charbon actif de type K par rapport au type A. Cela nous permet de dire que les deux charbons actifs ont presque la même quantité de masse solide et que cette perte de masse pourrait s'expliquer par le comportement acide du matériau imprégné, qui pourrait attaquer la surface externe du charbon actif en le dégradant.

3.4.2 Masse volumique de la particule

3.4.3 Masse volumique apparente de la particule

Les masses volumiques apparentes sont mesurées par pycnométrie à l'eau et à l'éthanol afin d'évaluer la porosité de la particule du charbon actif de type K. La pycnométrie à eau (éthanol) consiste à mesurer la masse d'un volume précis d'eau (éthanol) (m_0) puis la masse de ce même volume avec l'eau (éthanol) (m_2) et l'échantillon (m_1), comme on peut le voir sur la figure 3.15.

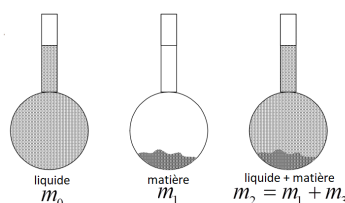


FIGURE 3.15 – Pycnométrie à eau (éthanol).

Puis, on utilise la formule suivante :

$$\rho_{pe_{ap}} = \frac{m_1 \rho_{eau}}{m_0 - m_3} \quad (3.4)$$

Ceci permet de remonter à la masse volumique apparente de l'échantillon, ce qui donne accès à la porosité de la particule car la masse volumique du solide est connue.

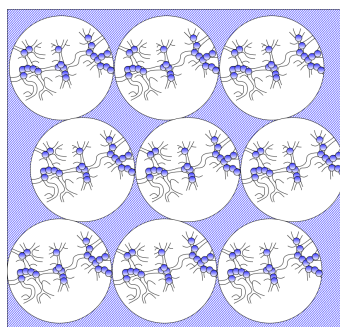


FIGURE 3.16 – Représentation graphique du volume que les molécules d'eau ou d'éthanol occupent (en bleu) dans les particules de charbon actif.

La porosité des particules, qui est déterminée par le volume occupé par les molécules d'eau (éthanol) dans les particules de charbon actif représentée en bleu sur la figure 3.16, peut être déterminée par l'expression suivante :

$$\varepsilon_{peap} = 1 - \frac{\rho_{peap}}{\rho_s} \quad (3.5)$$

Les masses volumiques et porosités apparentes des particules de charbon actif de type K obtenues expérimentalement sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 3.7 – Masse volumique apparente du charbon actif dopé mesurée par pycnométrie à l'eau et à l'éthanol.

Charbon actif type K	ρ_{peap} g.cm ⁻³	ε_{peap}
eau	1,54±0,03	0,26
ethanol	1,22±0,01	0,40

La différence entre les densités obtenues est due au type de molécule qui entre pour occuper le volume poreux de la particule. On peut voir que la molécule d'éthanol, étant plus petite que celle d'eau, va plus loin dans les pores de la particule. Si on les compare aux résultats du volume poreux, on pourrait dire que la porosité obtenue par l'éthanol englobe la macroporosité de la particule.

3.4.4 Masse volumique réelle de la particule

La porosimétrie par l'intrusion au mercure et les mesures de l'isotherme d'adsorption du diazote et du dioxyde de carbone, nous permettent d'avoir accès au volume total des pores qui sont représentés graphiquement en rouge sur la figure 3.17.



FIGURE 3.17 – Masse volumique réelle de la particule.

Sachant que la taille d'une molécule d'hélium est la plus petite de toutes, elle peut alors entrer dans des pores beaucoup plus petits que les molécules de mercure, de diazote et de dioxyde de carbone. En occupant ainsi tout le volume du solide, de sorte que soit possible de calculer la porosité de la particule en utilisant l'équation (3.11), où le volume de pore v_{pore} (cm.g⁻¹) est le volume totale cumulé mesuré par chaque méthode disponible dans les tableaux 3.1, 3.2 et 3.3. Ceci permet de remonter à la masse volumique réelle de la particule (Eq. 3.6), de la manière suivante :

$$\rho_{pe} = (1 - \varepsilon_{pe})\rho_s \quad (3.6)$$

Les masses volumiques et les porosités réelles des particules de charbon actif de type K obtenues sont récapitulées dans le tableau suivant :

Tableau 3.8 – Masse volumique réelle des particules de charbon actif de type K.

Charbon actif type K	ε_{pe}	ρ_{pe} g.cm ⁻¹
Porosimétrie au mercure	0,44	1,155
Isotherme d'adsorption d'N ₂	0,45	1,134
Isotherme d'adsorption de CO ₂	0,40	1,238

Comme mentionné ci-dessus, bien qu'aucune des méthodes de mesure ne soit capable de fournir une mesure de la distribution de la taille des pores sur toute la gamme de pression relative, toutes les méthodes conduisent au même ordre de grandeur à la fois pour la porosité (0,4) et la masse volumique de la particule (1,2 g.cm⁻¹), qui est confirmée par la valeur de la masse volumique apparente calculée par pycnométrie à l'éthanol. Une moyenne arithmétique de ces valeurs n'a pas été calculée car de nombreuses erreurs s'accumuleraient, mais cela nous permet de justifier la valeur 0,4 qui sera utilisée comme la porosité de la particule.

3.5 Mesures des isothermes d'adsorption d'ammoniac

La mesure des isothermes d'adsorption des gaz purs comme l'ammoniac est assez simple. La quantité adsorbée à l'équilibre peut être déterminée par deux méthodes couramment utilisées : (i) la méthode volumétrique, dans laquelle on mesure la variation de pression avant et après adsorption dans un système fermé ; (ii) la méthode gravimétrique, dans laquelle la quantité adsorbée est déterminée directement par l'augmentation de la masse dans un système dynamique. Dans cette étude, la méthode gravimétrique a été utilisée pour la mesure des isothermes d'adsorption de l'ammoniac sur le charbon actif, cette méthode est détaillée ci-dessous.

3.5.1 La méthode thermogravimétrique

Les mesures gravimétriques d'adsorption sont utilisées pour mesurer les équilibres d'adsorption des gaz, et pour étudier la cinétique d'adsorption. Nous discuterons ici principalement les méthodes de mesure gravimétrique des équilibres d'adsorption et désorption.

L'analyse thermogravimétrique (TGA) ou thermogravimétrie (TG) est définie par la Confédération internationale pour l'analyse thermique et la calorimétrie (ICTAC) comme une technique dans laquelle la masse de l'échantillon est enregistrée en fonction du temps ou de la température tandis que la température de l'échantillon est programmée, dans une atmosphère contrôlée. L'instrument de mesure est appelé un analyseur thermogravimétrique (TGA) ou une thermobalance ([Gallagher et al., 1998](#)).

Deux types de transformations différentes peuvent se produire dans l'analyseur thermogravimétrique : (i) transformation avec perte de masse comme la déshydratation, l'évaporation, la décomposition, la désorption ou la pyrolyse ; (ii) transformation avec un gain de masse comme l'adsorption, l'hydratation ou la réaction.

Thermobalance

Une thermobalance est construite autour d'un module d'équilibrage très sensible, d'un four et d'une chambre à atmosphère contrôlée. Différents types de détecteurs de balance sont disponibles, mais le plus couramment utilisé est basé sur le principe de la balance en position zéro (Le Parlouër, 2013). Dans notre étude, nous avons utilisé la thermobalance commerciale Setaram illustrée sur la figure 3.18.

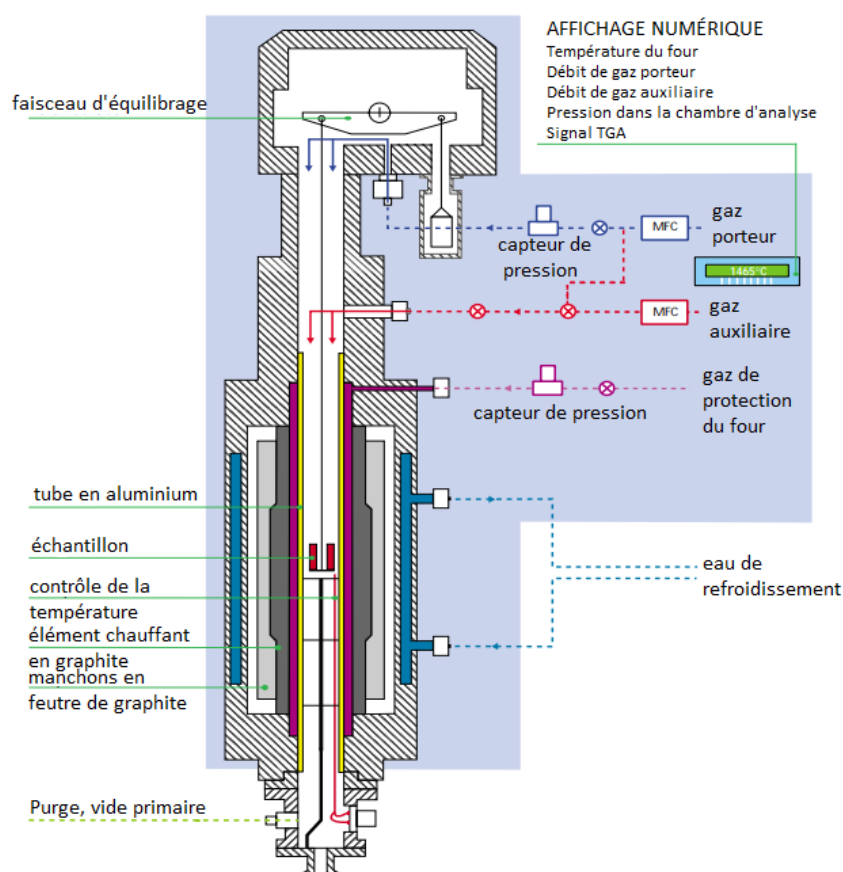


FIGURE 3.18 – Analyseur thermo-gravimétrique de Setaram (2010) Instrumentation.

Son fonctionnement repose sur la position horizontale du faisceau correspondant à la position d'équilibre mécanique, où le poids du creuset, de la tige de platine et de l'échantillon est égal au contrepoids de la force de Laplace générée par les 4 solénoïdes autour des deux électroaimants. Cette thermobalance est équipée d'un circuit de gaz porteur dont le débit peut être réglé et contrôlé par un contrôleur de débit massique (plage de 0,24 à 12 L.h⁻¹ avec $\pm 0,8$ % de précision en pleine échelle). Un capteur de pression (plage de 10 mbar à 1,6 bar) permet de mesurer la

pression dans la balance et dans le four. Les circuits de gaz porteur (ammoniac) et de gaz auxiliaire (diazote) sont reliés par une vanne de régulation à trois voies qui mélange les deux gaz dans les proportions souhaitées. En ce qui concerne la sécurité, le four ne peut pas être ouvert s'il est trop chaud ($T > 70\text{ °C}$) ou sous vide. De plus, il se coupe en cas d'emballement. Le démarrage et l'arrêt de l'eau de refroidissement et du gaz de protection (Argon) sont automatiques.

3.5.2 Procédure expérimentale

Les isothermes d'adsorption de l'ammoniac sur charbon actif dopé de type K ont été mesurées à des températures de 288, 303 et 313 K et des concentrations d'ammoniac allant jusqu'à $0,066\text{ mol.m}^{-3}$ en utilisant un analyseur thermogravimétrique de Setaram Instrumentation (SETSYS Evolution TGA). Cette technique consiste à suivre la variation de la masse d'un échantillon maintenu à une température donnée lorsqu'il est soumis à différentes concentrations d'ammoniac. La mesure de la prise de masse possède une résolution de moins de 1 microgramme. Le module d'acquisition des données est géré par le logiciel Calisto[®]. Les valeurs de la masse obtenues lorsque l'équilibre est atteint sont traduites en capacité d'adsorption d'ammoniac par kg d'adsorbant.

Avant la première mesure, le dégazage de l'adsorbant est effectué sous vide à 200 °C pendant 15 heures. Un échantillon de charbon actif est ensuite pesé sur une balance analytique de précision et placé dans un creuset à l'intérieur d'une chambre, où le creuset est suspendu au faisceau d'équilibrage par des fils de platine.

Une fois que l'échantillon et la température stabilisés dans la thermobalance, la mesure de prise en masse est réalisée à des paliers croissants de concentration en ammoniac, la mesure de la prise en masse est illustrée sur la figure 3.19.

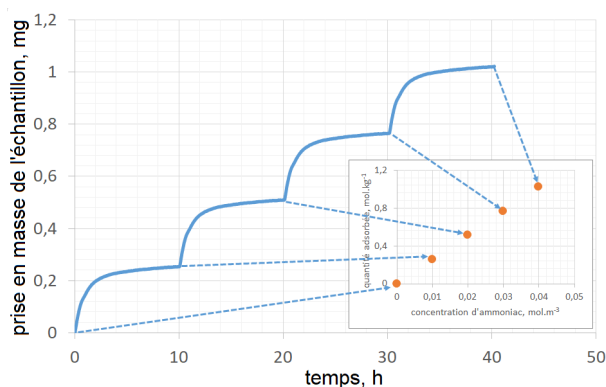


FIGURE 3.19 – Prise en masse d'un échantillon de charbon actif en fonction du temps et reconstitution de l'isotherme d'adsorption.

Sur la figure 3.19, chaque étape de prise en masse est associée à un point d'équilibre d'adsorption à une concentration donnée. En connaissant la quantité de la masse adsorbée, il est possible de reconstruire une isotherme d'adsorption.

3.6 Mesures des fronts de percée

Il est essentiel de bien comprendre le comportement dynamique de l'adsorption d'ammoniac sur charbon actif dopé pour concevoir et optimiser le procédé. Ces comportements dépendent de manière très complexe des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, définies par les propriétés d'adsorption (thermodynamique et cinétique), thermiques et hydrodynamiques. Il est donc très difficile de prédire le comportement d'un adsorbant industriel sans un minimum d'expériences à une petite échelle.

Afin de modéliser le fonctionnement du caisson d'épuration d'air, il est intéressant de pouvoir réaliser une adsorption dynamique du même fluide dans un dispositif pilote. Le traitement doit être effectué dans les mêmes conditions de fonctionnement (température, pression, composition du mélange, taille des grains, débit) sur un lit fixe de quelques grammes d'adsorbants. La performance des adsorbants est évaluée à travers le concept des fronts de percée. Ces derniers permettent d'obtenir des grandeurs en particulier cinétiques et hydrodynamiques.

Le dispositif d'adsorption expérimental utilisé pour mesurer les fronts de percée de l'ammoniac est présenté sur la figure 3.20. Son élément principal est une colonne remplie de particules de charbon actif.

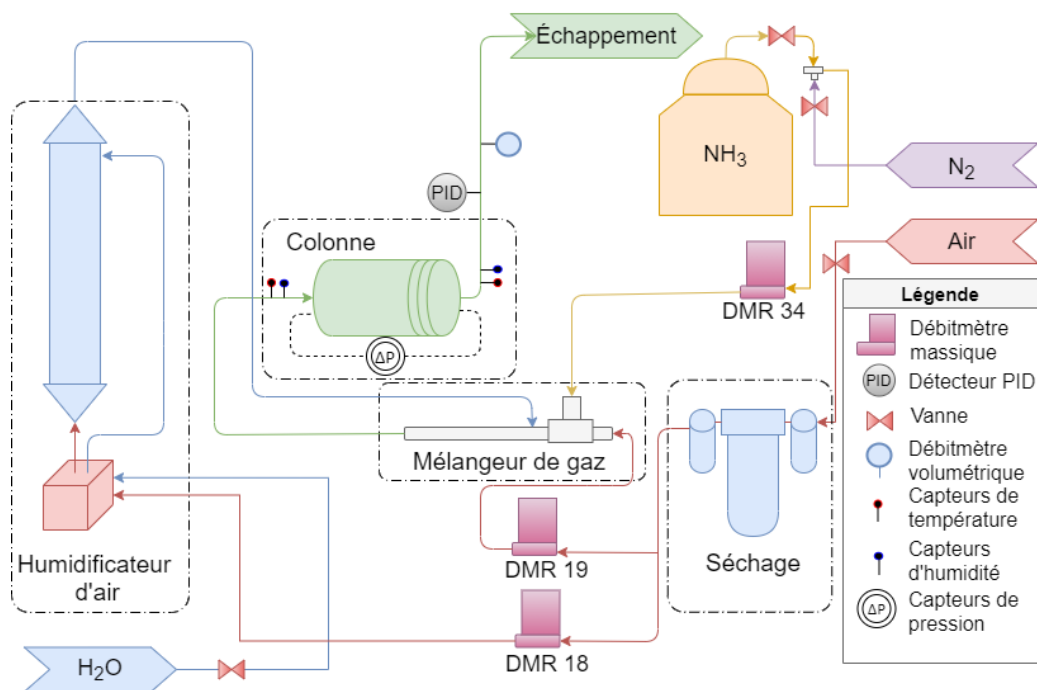


FIGURE 3.20 – Dispositif expérimental utilisé pour la mesure des fronts de percée.

Les caractéristiques de la colonne ainsi que les conditions de fonctionnement sont données dans le tableau 3.9. Le gaz étudié est obtenu en mélangeant de l'air comprimé séché et de l'ammoniac pur à l'aide de deux régulateurs de débit massique DMR19 et DMR34 (Brooks® Delta mass flow II) étalonnés avec une précision de 1 % et 0,1 % à pleine échelle, respectivement. Une partie de l'air sec peut être envoyée dans une colonne d'humidification où son débit est contrôlé par un régulateur de débit massique DR18 (Brooks® Delta mass flow II) étalonné avec

une précision de 1 % à pleine échelle. Une petite colonne vide est utilisée pour assurer un mélange d'ammoniac et d'air avant d'entrer dans la colonne d'adsorption. Deux grilles métalliques à mailles fines ont été placées à l'entrée et à la sortie de la colonne pour assurer une distribution uniforme du gaz et pour maintenir les particules adsorbantes dans le lit.

Tableau 3.9 – Caractéristiques de la colonne de lit granulaire

Colonne de lit granulaire avec charbon actif dopé	Valeur
Diamètre de la colonne (D), mm	32,2
Longueur de la colonne (L), mm	40
Porosité du lit (ε_b), $\text{m}_g^3 \cdot \text{m}_{col}^{-3}$	0,52
Masse de charbon actif (m_{CA}), g	22
Diamètre moyen des particules (d_{pe}), mm	1,19
Masse volumique du lit (ρ_b), $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	623
Température (T), °C	21
Pression totale (p_t), kPa	101,3

Les particules de charbon actif dopé ont été utilisées sans aucun traitement préalable. Des capteurs de température, de pression et d'humidité ont été placés en amont et en aval de la colonne d'adsorption. Un détecteur à photoionisation (ppbRAE® Plus) calibré avec une précision de 0,1 % a été utilisé pour mesurer les concentrations d'ammoniac à la sortie de la colonne, il s'agit d'un détecteur d'ions utilisant des photons énergétiques pour ioniser les molécules de gaz. Le fonctionnement du détecteur est représenté sur la figure 3.21.

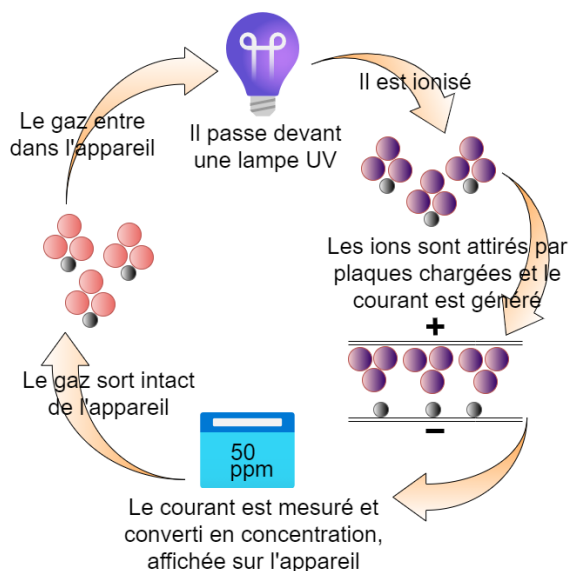


FIGURE 3.21 – Principe de fonctionnement du détecteur à photoionisation.

Malgré le fait que cette méthode de détection soit non destructive, l'inconvénient du PID est qu'il ne détecte pas de composés spécifiques, ainsi si plusieurs composants sont présents, le PID donnera une valeur globale. La valeur en question est une concentration en ppmv d'équivalent isobutylène. On a par conséquent besoin de faire un étalonnage sur le produit utilisé, ce qui

revient en l'occurrence à faire des essais avec plusieurs concentrations connues d'ammoniac afin de déterminer comment le PID répond. L'étalonnage du détecteur PID a été réalisé par bouteilles d'étalonnage à différentes concentrations d'ammoniac (25, 50, 100, 500, 1000 et 2000 ppm) fournies par Air Liquide France (voir Figure 3.22). Un débit volumétrique (TSI 4000) étalonné avec une précision de 0,1 % à pleine échelle a été utilisé pour mesurer le débit du fluide à la sortie de la colonne. Tous les capteurs ont été connectés à un module d'acquisition de données développé par le département informatique de l'INRS. Du diazote a été utilisé pour purger la colonne avant son utilisation.

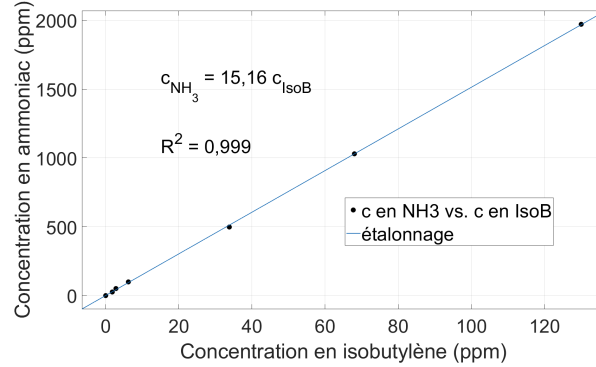


FIGURE 3.22 – Courbe d'étalonnage du détecteur PID.

3.6.1 Procédure expérimentale

La colonne d'adsorption est remplie de 22 g de particules de charbon actif. L'air du réseau est séché dans une colonne de gel de silice avant d'entrer dans la colonne d'adsorption. Cette dernière est maintenue sous air sec jusqu'à ce que la température (21 °C) et l'humidité relative (5%) de la colonne soient stabilisées. Un mélange gazeux d'ammoniac et d'air est alors produit et alimente la colonne d'adsorption. Chaque expérience est répétée trois fois pour vérifier la répétabilité et la reproductibilité des résultats.

3.6.2 Exploitation des fronts de percée

Une fois que le front de percée est mesuré, comme le montre la figure 3.23. La capacité d'adsorption dynamique à l'équilibre du lit peut être déterminée en fonction de la concentration d'alimentation à l'aide d'un bilan de matière, comme suit :

$$q_{ad} = \frac{Q_v}{m_{CA}} \int_{t_0}^{t_f} [c_0 - c(t)] dt \quad (3.7)$$

où q_{ad} (mol.kg⁻¹) est la quantité adsorbée d'ammoniac sur le charbon actif dopé en dynamique, m_{CA} (kg) est la masse de charbon actif chargée dans la colonne, Q_v (m³.s⁻¹) est le débit volumique de l'alimentation de gaz, c_0 (mol.m⁻³) est la concentration d'ammoniac à l'entrée, t_0 et t_f (s) sont le temps initial et final de l'expérience d'adsorption dynamique respectivement et $c(t)$ (mol.m⁻³) est la concentration d'ammoniac au temps t (s).

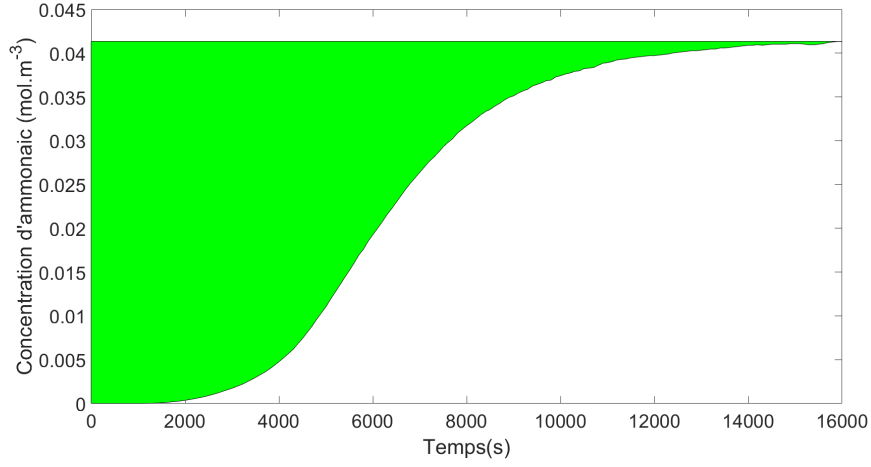


FIGURE 3.23 – Exemple de front de percée obtenu à une concentration de 0,041 mol.m⁻³.

L'aire colorée en vert sur la figure 3.23 correspond à la quantité adsorbée d'ammoniac sur le charbon actif en dynamique. En même temps, à partir des fronts de percée, il est possible de déterminer les principales caractéristiques du comportement dynamique de l'adsorbant, et en particulier les temps de percée et de saturation qui sont considérés comme les temps nécessaires pour atteindre 10 % et 90 % de la concentration d'ammoniac entrant, en sortie de la colonne. Par ailleurs, la quantité adsorbée à l'équilibre est prise comme la quantité d'ammoniac jusqu'au point où la concentration d'ammoniac ($c(t)$) était égale à la concentration d'alimentation (c_0). Le temps équivalent à la capacité totale ou stoechiométrique t_{st} (s) d'adsorption de la colonne est calculé à l'aide de la relation suivante (Geankoplis, 2018) :

$$t_{st} = \int_0^\infty \left(1 - \frac{c(t)}{c_0}\right) dt \quad (3.8)$$

Le temps équivalent à la capacité utilisable (t_u) ou le moment où la concentration d'ammoniac atteint son niveau maximal admissible est calculé par l'équation suivante :

$$t_u = \int_0^{t_p} \left(1 - \frac{c(t)}{c_0}\right) dt \quad (3.9)$$

La valeur de t_u est généralement très proche de celle du temps de percée, t_p . La longueur de la zone de transfert de matière (L_{ZTM}), qui est la partie du lit où se produit l'adsorption, a été estimée à l'aide de la corrélation suivante (Geankoplis, 2018) :

$$L_{ZTM} = 2L_{UB} = 2L \left(1 - \frac{t_u}{t_{st}}\right) \quad (3.10)$$

L'efficacité de la colonne (Φ_L) a été calculée sur la base du concept conventionnel de la longueur de lit inutilisé (L_{UB}) à l'aide de la relation suivante (Shafeeyan et al., 2015b) :

$$\frac{L_{UB}}{L} = 1 - \frac{t_u}{t_{st}} = 1 - \Phi_L \quad (3.11)$$

Les quantités adsorbées ainsi déterminées et associées à la concentration d'entrée fournissent les isothermes d'adsorption. Les bilans de matière ont été déterminés pour tous les fronts mesurés. Les valeurs mesurées en accord avec l'isotherme obtenue par thermogravimétrie ont permis de vérifier que le front était exploitable.

3.7 Conclusion

Dans ce chapitre, toutes les techniques utilisées pour obtenir les informations sur la caractérisation du charbon actif, l'équilibre d'adsorption et le transfert de matière dans un milieu poreux ont été détaillées. Un dispositif expérimental a été conçu pour mesurer les fronts de percée dans une colonne de lit granulaire pilote. L'équilibre d'adsorption entre l'ammoniac et le charbon actif a été mesuré par une méthode gravimétrique sur une thermobalance. Toutes ces informations sont essentielles pour la construction d'un modèle mathématique permettant de modéliser et de simuler les fronts de percée.

Chapitre 4

Analyse de l'estimabilité des paramètres appliquée aux isothermes d'adsorption

Sommaire

4.1	Introduction	88
4.2	Méthode d'estimabilité des paramètres	88
4.2.1	Algorithme d'orthogonalisation	89
4.2.2	Valeur du seuil d'estimabilité	91
4.2.3	Avantages et limites de la méthode	92
4.2.4	Sensibilités globales des paramètres	92
4.2.4.1	Méthode de Sobol	92
4.2.4.2	Indices de Sobol	93
4.2.4.3	Estimation des indices de Sobol par Monte Carlo	95
4.3	Analyse d'estimabilité des paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption	96
4.3.1	Modèles d'adsorption d'ammoniac sur du charbon actif dopé	96
4.3.2	Estimation des indices de Sobol pour les modèles d'adsorption d'ammoniac sur charbon actif dopé	98
4.3.3	Résultats de l'analyse d'estimabilité	100
4.3.4	Valeur optimale du seuil d'estimabilité des paramètres	101
4.3.5	Identification des paramètres estimables	103
4.3.5.1	Évaluation de la précision des paramètres	103
4.3.5.2	Performance des prédictions du modèle	104
4.3.5.3	Résultats de l'identification des paramètres estimables	105
4.3.6	Effet de l'équilibre sur la cinétique d'adsorption	107
4.4	Conclusions	108

Dans ce chapitre, une méthode d'analyse d'estimabilité des paramètres inconnus d'un modèle en général et des isothermes d'adsorption en particulier, a été développée et mise en oeuvre. Elle permet de déterminer l'ensemble des paramètres estimables et non estimables à partir des mesures disponibles, et de les classer du plus estimable au moins estimable. Les valeurs des paramètres non estimables sont fixées à partir de la littérature ou de précédentes études, et les paramètres estimables sont identifiés à l'aide de méthodes d'optimisation sous contraintes.

4.1 Introduction

Il est largement admis qu'un modèle mathématique met souvent en jeu un ensemble de paramètres inconnus qui sont généralement déterminés à partir de mesures expérimentales disponibles. Mais la question qui se pose est de savoir si l'ensemble de ces paramètres sont estimables à partir des mesures disponibles. La réponse est souvent négative et la question suivante est de savoir quels sont les paramètres estimables et ceux qui ne le sont pas. L'analyse d'estimabilité étudiée par plusieurs auteurs ([Jacquez et Greif, 1985](#); [Mhaskar et al., 2002](#); [Vajda et al., 1989](#); [Weijers et Vanrolleghem, 1997](#)) apporte une réponse à cette question et permet de déterminer l'ensemble des paramètres estimables du modèle à partir des mesures disponibles. Elle permet en outre de classer les paramètres du plus estimable au moins estimable. La méthode est fondée sur les sensibilités globales et l'échantillonnage de Monte Carlo. Les sensibilités globales permettent de tenir compte de l'influence d'un paramètre ainsi que de l'ensemble de ses interactions avec les autres paramètres, sur la sortie du modèle. Quant à l'échantillonnage Monte Carlo, il permet de neutraliser l'influence des valeurs initiales des paramètres sur leur degré d'estimabilité. La méthode développée et appliquée dans ce travail a été appliquée à l'adsorption d'ammoniac sur charbon actif dopé. Cette application est intéressante parce qu'elle a permis de comparer les méthodes d'analyse d'estimabilité locale et globale. La limite entre les paramètres estimables et non estimables est fixée par la valeur d'un seuil que nous discuterons plus tard. Les paramètres estimables sont ensuite identifiés à l'aide de méthodes d'optimisation, tandis que ceux qui ne sont pas estimables, leurs valeurs sont fixées à partir de la littérature ou de précédentes études.

4.2 Méthode d'estimabilité des paramètres

Pour développer un modèle mathématique fiable, la première étape est la détermination des sensibilités des paramètres inconnus. En fait, l'objectif est d'évaluer l'ensemble des paramètres avec le plus grand potentiel de sensibilité, sur la base des données expérimentales disponibles. Il est possible de grouper les méthodes d'analyse de sensibilité en trois catégories :

- Les méthodes de screening, qui consistent en une analyse qualitative de la sensibilité de la variable de sortie aux paramètres d'entrée.
- Les méthodes d'analyse de sensibilité locale, qui évaluent quantitativement l'impact d'une petite variation autour d'une valeur donnée des paramètres,
- Les méthodes d'analyse de sensibilité globale, qui s'intéressent à la variabilité de la sortie du modèle dans l'intégralité de son domaine de variation.

Ces sensibilités constituent la base de l'algorithme d'orthogonalisation développé et utilisé dans plusieurs applications ([Benyahia, 2009](#); [Bousbia-Salah, 2018](#); [Lei, 2014](#)).

4.2.1 Algorithme d'orthogonalisation

Pour présenter l'algorithme de la méthode, on considère que y est la matrice des mesures ou observations dont les éléments sont exprimés par :

$$y_{ij} = \hat{y}_i(x, p) + \varepsilon_{ij} \quad i = 1, 2, \dots, n_s ; j = 1, 2, \dots, n_m \quad (4.1)$$

où n_s est le nombre de sorties mesurées, n_m est le nombre de mesures, y_{ij} est la $j^{\text{ème}}$ valeur mesurée de la $i^{\text{ème}}$ sortie, $\hat{y}_i$ est la valeur correspondant à y_{ij} prédite par le modèle et déterminée par le vecteur de paramètres inconnus p , x est le vecteur des variables d'état et ε_{ij} est le terme d'erreur de mesure aléatoire. L'analyse des sensibilités permet de quantifier l'impact des variations des paramètres sur les sorties mesurées du système considéré. On peut alors distinguer ou identifier les paramètres à fort impact parmi l'ensemble des paramètres du modèle. La première étape de l'analyse d'estimabilité consiste ainsi à calculer les sensibilités des sorties du modèle par rapport aux paramètres inconnus. Elles sont fournies par les relations suivantes :

$$s_{ij} = \frac{\partial \hat{y}_i}{\partial p_j} \quad i = 1, 2, \dots, n_s \quad j = 1, 2, \dots, n_p \quad (4.2)$$

où n_p est le nombre de paramètres inconnus et s_{ij} est la sensibilité de la sortie i du paramètre j . En prenant en considération les conditions opératoires (la température par exemple), les sensibilités à une température T_k donné s'expriment alors :

$$s_{ij}|_{T_k} = \left. \frac{\partial \hat{y}_i}{\partial p_j} \right|_{T_k} \quad k = 1, 2, \dots, n_k \quad (4.3)$$

Il est important de noter que les sorties mesurées peuvent avoir des ordres de grandeurs très différents et peuvent fausser l'interprétation des résultats des sensibilités, et par conséquent réduire les capacités de prédiction du modèle. Pour pallier ce problème, les sensibilités sont normées comme suit :

$$s_{ij}|_{T_k} = \frac{\bar{p}_j}{\bar{y}_i|_{T_k}} \left. \frac{\partial \hat{y}_i}{\partial p_j} \right|_{T_k} \quad (4.4)$$

où $\bar{p}_j$ est la valeur nominale du paramètre j issue de la littérature ou de précédentes études, et $\bar{y}_i|_{T_k}$ est l'estimation de la sortie i obtenue à l'aide du vecteur nominal des paramètres $\bar{p}$.

De plus, la complexité du modèle mathématique du système rend souvent la détermination analytique des équations de sensibilité difficile, voire impossible. Les sensibilités sont alors approximées à l'aide de la méthode de différences finies, et peuvent s'écrire :

$$s_{ij}|_{T_k} \approx \frac{\bar{p}_j}{\bar{y}_i|_{T_k}} \left. \frac{\Delta \hat{y}_i}{\Delta p_j} \right|_{T_k} \quad (4.5)$$

Finalement, les sensibilités calculées ou estimées permettent de construire la matrice des sensibilités suivante Z :

$$Z = \begin{bmatrix} s_{1,1}|_{T_1} & \cdots & s_{1,n_p}|_{T_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n_s,1}|_{T_1} & \cdots & s_{n_s,n_p}|_{T_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{1,1}|_{T_k} & \cdots & s_{1,n_p}|_{T_k} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n_s,1}|_{T_k} & \cdots & s_{n_s,n_p}|_{T_k} \end{bmatrix} \quad (4.6)$$

Dans cette matrice, chaque colonne correspond à l'effet d'un paramètre sur les sorties aux différentes températures, par exemple. Chaque ligne correspond à l'effet de l'ensemble des paramètres sur une sortie pour une température donnée.

Les paramètres estimables sont déterminés à l'aide de l'algorithme de [Yao et al. \(2003\)](#) suivant :

- étape 1 : Calculer le module de chaque colonne de la matrice Z , c'est-à-dire la racine carrée de la somme des carrés des éléments de chaque colonne.
- étape 2 : Choisir le premier paramètre estimable correspondant à la colonne de la matrice Z ayant le module le plus élevé.
- étape 3 : Créer une matrice X_L , (vecteur dans la première itération) contenant la colonne de Z du paramètre estimable.
- étape 4 : Calculer la matrice Z_L , qui est la prédiction de la matrice de sensibilité Z , en utilisant le sous-ensemble des colonnes de X_L , comme :

$$Z_L = X_L(X_L^T X_L)^{-1} X_L^T Z \quad (4.7)$$

- étape 5 Calculer la matrice résiduelle R_L :

$$R_L = Z - Z_L \quad (4.8)$$

- étape 6 : Calculer le module de chaque colonne de la matrice R_L . La colonne avec la valeur la plus élevée correspond au paramètre estimable suivant.
- étape 7 : Augmenter la matrice X_L en ajoutant la colonne de Z du nouveau paramètre estimable. La nouvelle matrice est appelée X_{L+1} .
- étape 8 : Répéter les étapes 4 à 7 jusqu'à ce que la valeur la plus élevée du module des colonnes de la matrice des résidus R_L soit plus petite qu'une valeur limite (seuil d'estimabilité).

L'algorithme commence par le choix du paramètre le plus estimable p_1 (étapes 1, 2), mais il peut être corrélé aux autres paramètres. En fait, quand le paramètre le plus estimable a été déterminé, les influences des paramètres restants doivent être ajustées pour tenir compte de corrélations potentielles entre la colonne de p_1 dans Z et les autres. Cet ajustement est effectué en régressant toutes les colonnes initiales de la matrice Z et la colonne relative au premier paramètre estimable (étapes 3-5). La régression fournit une matrice résiduelle R_L de mêmes dimensions que la matrice Z . Une deuxième étape de la procédure d'orthogonalisation commence par l'identification du deuxième paramètre estimable, c'est-à-dire le paramètre du modèle ayant la deuxième plus forte influence sur la sortie après le premier (étapes 6-7). L'orthogonalisation est poursuivie jusqu'à ce que le dernier paramètre du modèle soit traité.

4.2.2 Valeur du seuil d'estimabilité

Le seuil d'estimabilité, qui définit la limite entre les paramètres estimables et non estimables, est généralement fixé à 0,04 (Yao et al., 2003). Cette valeur suppose qu'un paramètre est estimable si sa variation de 10% provoque une variation d'au moins 2% de la réponse du modèle. La valeur du seuil d'estimabilité est arbitraire et dépend naturellement de l'application concernée (Cardenas et al., 2020; Lei et al., 2013; Yao et al., 2003). Par conséquent, le nombre de paramètres estimables dépend fortement de la valeur choisie. D'autre part, les éléments s_{ij} de la matrice Z sont des sensibilités locales, c'est-à-dire qu'ils dépendent des valeurs initiales utilisées pour les paramètres inconnus, l'ordre d'estimabilité des paramètres qui en résulte peut donc changer d'un ensemble de valeurs initiales à un autre. Le problème du choix arbitraire du seuil et la volonté d'obtenir un modèle précis et fiable ont fait l'objet de travaux Wu et al. (2011) proposant une méthode basée sur l'erreur quadratique. Une méthode plus avancée a récemment été mise au point par Bouchkira et al. (2021) sur la base des travaux de Eghtesadi et McAuley (2014); Saltelli et al. (2006). L'algorithme de la méthode est décrit ci-dessous.

Algorithme de l'approche de Wu et al. (2011)

1. Classer les paramètres du plus au moins estimable en utilisant l'algorithme d'orthogonalisation.
2. Identifier le premier paramètre estimable en minimisant les erreurs quadratiques J^{mse} entre les mesures expérimentales et les prédictions du modèle. Ensuite, identifiez les deux premiers paramètres estimables, puis les trois premiers et ainsi de suite jusqu'à ce que tous les paramètres estimables soient identifiés. Les paramètres les moins estimables sont fixés à des valeurs constantes. Les erreurs quadratiques moyennes J^{mse} sont calculées comme suit :

$$\min J^{mse} = \sum_i^{n_m} \sum_k^{n_k} \left(\frac{y_i^{mes}|_{T_k} - \hat{y}_i|_{T_k}}{\omega_i} \right)^2 \quad (4.9)$$

où $y_i^{mes}|_{T_k}$ et $\hat{y}_i|_{T_k}$ sont les mesures et les prédictions du modèle respectivement et ω_i représentent des facteurs de pondération. Nous noterons la fonction objective J^{mse} utilisée pour l'identification des L paramètres les plus estimables tout en fixant les $(n_p - L)$ paramètres restants par J_L^{mse} .

3. Calculer le rapport critique $r_{c,L}$ pour $L = 1, \dots, n_p$ comme :

$$r_{c,L} = \frac{J_L^{mse} - J_{n_p}^{mse}}{n_p - L} \quad (4.10)$$

4. Calculer le rapport critique corrigé pour chaque valeur de L

$$r_{cc,L} = \frac{n_p - L}{N n_y} (r_{cKub,L} - 1) \quad (4.11)$$

avec :

$$r_{cKub,L} = \max \left(r_{c,L} - 1, \frac{2}{n_p - L + 2} r_{c,L} \right) \quad (4.12)$$

5. Sélectionner les L paramètres qui correspondent à la valeur la plus faible de $r_{cc,L}$ (la valeur du critère de sélection du modèle) comme étant les paramètres estimables.

4.2.3 Avantages et limites de la méthode

Le principal avantage de la méthode réside dans le fait que son principe est relativement simple et sa mise en œuvre est aisée. Cependant, elle présente quelques limites dont les principales sont :

- (i) la méthode est fondée sur le calcul des sensibilités locales,
- (ii) elle est séquentielle et ne met en œuvre aucune interaction avec les itérations précédentes,
- (iii) elle dépend du vecteur initial des paramètres utilisés notamment pour normer les éléments de la matrice des sensibilités Z ,
- (iv) la valeur du seuil d'estimabilité des paramètres peut influencer le nombre de paramètres estimables.

Il est clair que le dépassement de ces limites permettrait sûrement d'améliorer davantage la qualité et la précision des résultats de la méthode. Dans cet objectif, nous nous sommes intéressés aux points suivants dans le cadre de ce travail :

- (i) utilisation des sensibilités globales à la place de sensibilités locales,
- (ii) développement d'une méthode de Monte Carlo pour s'affranchir de l'influence des valeurs initiales des paramètres sur le résultat de l'estimabilité,
- (iii) analyse du seuil d'estimabilité des paramètres dans l'objectif de déterminer une valeur objective au lieu de la fixer d'une manière arbitraire.

4.2.4 Sensibilités globales des paramètres

Considérons notre modèle mathématique qui, à un ensemble de variables d'entrée aléatoires X , fait correspondre, via une fonction f déterministe, une variable de sortie Y aléatoire.

$$Y = f(X) \tag{4.13}$$

Cette équation n'est autre que l'équation 4.1 écrite sous forme vectorielle sans le terme d'erreur aléatoire, et dans laquelle y_i est remplacé par Y , $\hat{y}_i$ par f et p par X . Le vecteur d'état x est volontairement omis dans l'équation, sa prise en compte ne pose pas de difficultés particulières. La fonction f du modèle peut être très complexe (système d'équations différentielles...), elle est en pratique évaluée à l'aide d'un code informatique, plus ou moins onéreux en temps de calcul. L'ensemble des paramètres $X = (X_1 \dots X_{n_p})$ regroupe toutes les grandeurs considérées comme aléatoires dans le modèle.

4.2.4.1 Méthode de Sobol

La méthode d'analyse de sensibilité est basée sur l'analyse de la variance, elle est souvent mentionnée dans la littérature comme la méthode de Sobol ou l'indice de Sobol (Sobol, 2001). Il s'agit d'une forme d'analyse de sensibilité globale fondée sur la décomposition de la variance

de la sortie du modèle en plusieurs fractions qui sont attribuées aux variances des paramètres et aux variances de leurs interactions. Par exemple, étant donné un modèle avec deux paramètres et une seule sortie, on constate que les 70% de la variance de la sortie sont dus à la variance du premier paramètre, 20% à la variance du deuxième et 10% à la variance des interactions entre les deux. Ces pourcentages sont directement interprétés comme mesures de sensibilité.

4.2.4.2 Indices de Sobol

Nous supposons ici que les paramètres $X = (X_1 \dots X_{n_p})$ du modèle sont indépendants. Pour comprendre l'influence d'un paramètre X_i sur la variance de la sortie Y , nous analysons combien la variance de Y varie si nous fixons le paramètre X_i à une valeur de x_i^* , c'est-à-dire $V(Y|X_i = x_i^*)$. Cette quantité est la variance conditionnelle de Y en sachant que $X_i = x_i^*$. Le problème de cet indicateur réside dans le choix de la valeur x_i^* de X_i . Ce problème est surmonté en considérant l'espérance de cette quantité pour toutes les valeurs possibles de x_i^* , soit $E[(Y|X_i)]$. Ainsi, plus la variable X_i sera importante vis-à-vis de la variance de Y , plus cette quantité sera petite. Étant donné le théorème de la variance totale (Jacques, 2005) qui suppose un couple (X, Y) de variables aléatoires, où Y prend ses valeurs dans $\mathbb{R}$ et X_i dans un ensemble fini. Lorsque la variance de Y est finie, alors :

$$V(Y) = V[E(Y|X_i)] + E[V(Y|X_i)] \quad (4.14)$$

Le théorème de la variance totale permet de déterminer la sensibilité de Y par rapport à X_i en utilisant la variance de l'espérance de Y conditionnée par X_i :

$$V[E(Y|X_i)] \quad (4.15)$$

Plus la variable X_i sera importante, plus cette quantité sera grande. Afin d'utiliser un indicateur normalisé, nous définissons l'indice de sensibilité de Y à X_i comme :

$$s_i = \frac{V[E(Y|X_i)]}{V(Y)} \quad (4.16)$$

Cet indice est appelé indice de sensibilité de premier ordre par Sobol (2001). Il quantifie la sensibilité (variance) de la sortie Y par rapport au paramètre X_i . On peut estimer l'influence des paramètres sur la sortie du modèle en utilisant la décomposition de f en somme de fonctions élémentaires (Hoeffding, 1948) :

$$Y = f(X_1 \dots X_{n_p}) = f_0 + \sum_{i=1}^{n_p} f_1(X_i) + \sum_{i \leq j \leq n_p}^{n_p} f_{ij}(X_1 \dots X_{n_p}) + \dots + f_{1, \dots, p}(X_1 \dots X_{n_p}) \quad (4.17)$$

où : $f_0 = E[Y]$,

$$f_i(X_i) = E[Y|X_i] - E[Y],$$

$$f_{ij}(X_i, X_j) = E[Y|X_i, X_j] - E[Y|X_i] - E[Y|X_j] + E[Y],$$

$$f_{ijk}(X_i, X_j, X_k) = E[Y|X_i, X_j, X_k] - E[Y|X_i, X_j] - E[Y|X_i, X_k] - E[Y|X_j, X_k], \dots$$

Si les X_i sont aléatoires et mutuellement indépendants, l'équation 4.17 permet d'obtenir la décomposition de la variance fonctionnelle, appelée aussi représentation ANOVA (ANalysis Of VAriance) fonctionnelle, selon le théorème suivant (Archer et al., 1997) :

$$V = \sum_{i=1}^{n_p} V_i + \sum_{i \leq j \leq n_p}^{n_p} V_{ij} + \dots + V_{1, \dots, n_p} \quad (4.18)$$

où : $V_i = V(E[Y|X_i])$,

$$V_{ij} = V(E[Y|X_i, X_j]) - V_i - V_j,$$

$$V_{ijk} = V(E[Y|X_i, X_j, X_k]) - V_{ij} - V_{ik} - V_{jk} - V_i - V_j - V_k,$$

Sobol (2001) se base sur cette décomposition pour définir des indices de sensibilité d'ordre supérieur à un :

$$s_i = \frac{V_i}{V}; s_{ij} = \frac{V_{ij}}{V}; s_{ijk} = \frac{V_{ijk}}{V} \quad (4.19)$$

avec : s_i , indice de sensibilité d'ordre un

s_{ij} , indice de sensibilité d'ordre deux

s_{ijk} , indice de sensibilité d'ordre trois

L'interprétation de ces indices est relativement aisée puisque grâce à l'équation 4.19, leur somme est égale à 1. Par conséquent, plus l'indice est grand (proche de 1), plus le paramètre est influent. Lorsque le nombre de paramètres n_p est trop important, l'estimation et l'interprétation de tous ces indices deviennent vite impossible. Homma et Saltelli (1996) ont alors introduit des indices de sensibilité globale, qui expriment la sensibilité totale de la variance Y à un paramètre. L'indice de sensibilité totale s_{T_i} au paramètre X_i est défini comme la somme de tous les indices de sensibilité relatifs au paramètre X_i :

$$s_{T_i} = \sum_{k \# i} s_k \quad (4.20)$$

où $k \# i$ représente l'ensemble des indices contenant l'indice i . Par exemple, pour un modèle à trois paramètres : $s_{T_1} = s_1 + s_{12} + s_{13} + s_{123}$. En utilisant le théorème de la variance totale :

$$s_{T_i} = 1 - \frac{V(E[Y|X_{\sim i}])}{V(Y)} = 1 - \frac{V_{\sim i}}{V} \quad (4.21)$$

où : $X_{\sim i} = X_1, \dots, X_{i-1}, X_{i+1}, \dots, X_{n_p}$ et $V_{\sim i}$ est la variance de l'espérance de Y conditionnellement à toutes les variables sauf X_i .

4.2.4.3 Estimation des indices de Sobol par Monte Carlo

Considérons un échantillon $X_N = (x_{k,1}, \dots, x_{k,n_p})_{k=1 \dots N}$ de réalisations des paramètres $(X_1 \dots X_{n_p})$. L'espérance de Y , $E[Y] = f_0$, et sa variance, $V(Y) = V$, sont estimées par :

$$\hat{f}_0 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N f(x_{k,1}, \dots, x_{k,n_p}) \quad (4.22)$$

$$\hat{V} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N f^2(x_{k,1}, \dots, x_{k,n_p}) - \hat{f}_0^2 \quad (4.23)$$

L'estimation des indices de sensibilité nécessite l'estimation des espérances de variances conditionnelles. [Sobol \(2001\)](#) présente une technique d'estimation des indices de sensibilité de premier ordre :

$$V_i = V(E[Y|X_i]) = E[E([Y|X_i])^2] - E[E([Y|X_i])]^2 = U_i - E[Y]^2 \quad (4.24)$$

Il propose d'estimer la quantité U_i comme une espérance classique, mais en tenant compte du conditionnement à X_i , c'est-à-dire en faisant varier entre les deux appels à la fonction f tous les paramètres saufs X_i . Ceci nécessite deux échantillons de réalisations des paramètres, que nous notons matrices A et B et nous avons créé une troisième matrice C_i :

$$A = \begin{bmatrix} X_{1,1}^{(A)} & \dots & X_{1,i}^{(A)} & \dots & X_{1,n_p}^{(A)} \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ X_{N,1}^{(A)} & \dots & X_{N,i}^{(A)} & \dots & X_{N,n_p}^{(A)} \end{bmatrix} \xrightarrow{f} Y_{(A)} = \begin{bmatrix} Y_1^{(A)} \\ \vdots \\ Y_N^{(A)} \end{bmatrix} \quad (4.25)$$

$$B = \begin{bmatrix} X_{1,1}^{(B)} & \dots & X_{1,i}^{(B)} & \dots & X_{1,n_p}^{(B)} \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ X_{N,1}^{(B)} & \dots & X_{N,i}^{(B)} & \dots & X_{N,n_p}^{(B)} \end{bmatrix} \xrightarrow{f} Y_{(B)} = \begin{bmatrix} Y_1^{(B)} \\ \vdots \\ Y_N^{(B)} \end{bmatrix} \quad (4.26)$$

$$C_i = \begin{bmatrix} X_{1,1}^{(A)} & \dots & X_{1,i}^{(B)} & \dots & X_{1,n_p}^{(A)} \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ X_{N,1}^{(A)} & \dots & X_{N,i}^{(B)} & \dots & X_{N,n_p}^{(A)} \end{bmatrix} \xrightarrow{f} Y_{(C_i)} = \begin{bmatrix} Y_1^{(C_i)} \\ \vdots \\ Y_N^{(C_i)} \end{bmatrix} \quad (4.27)$$

Ensuite, les termes U_i et $\hat{U}_{\sim i}$ correspondant à l'espérance du carré de l'espérance de Y conditionnelle à X_i et $X_{\sim i}$ respectivement, sont estimés comme suit :

$$\hat{U}_i = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N Y_k^{(B)} Y_k^{(C_i)} \quad (4.28)$$

$$\hat{U}_{\sim i} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N Y_k^{(A)} Y_k^{(C_i)} \quad (4.29)$$

Les indices de sensibilité d'ordre un sont alors déterminés par :

$$\hat{s}_i = \frac{\hat{U}_i - \hat{f}_{B_0}^2}{\hat{V}} \quad (4.30)$$

Ainsi que les indices de sensibilité totale sont estimés par :

$$\hat{s}_{T_i} = 1 - \frac{\hat{U}_{\sim i} - \hat{f}_{A_0}^2}{\hat{V}} \quad (4.31)$$

Dans ce travail, nous avons appliqué cette méthode pour l'estimabilité des paramètres mis en jeu dans les modèles souvent utilisés pour prédire les isothermes d'adsorption d'ammoniac sur du charbon actif dopé.

4.3 Analyse d'estimabilité des paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption

Dans les procédés d'adsorption gaz/solide, les modèles généralement utilisés pour prédire les isothermes d'équilibre mettent souvent en jeu plusieurs paramètres inconnus. La détermination de ces paramètres est cruciale pour l'optimisation du dimensionnement et du fonctionnement de ces procédés. Dans cet objectif, l'analyse d'estimabilité constitue une approche intéressante et précieuse. Elle permet notamment de développer des modèles prédictifs et précis.

4.3.1 Modèles d'adsorption d'ammoniac sur du charbon actif dopé

L'un des problèmes les plus importants dans la modélisation d'un procédé d'adsorption gaz/solide est le choix du modèle d'équilibre d'adsorption. Ce modèle doit prédire la quantité maximale adsorbée d'une substance gazeuse (adsorbat) sur un solide (adsorbant) en fonction de la température et de la concentration. Nous décrivons ci-dessous les deux modèles souvent utilisés pour modéliser l'isotherme d'adsorption.

Équilibre d'adsorption

Afin de reproduire le phénomène d'adsorption d'ammoniac sur du charbon actif dopé d'une façon appropriée et précise, deux modèles d'adsorption ont été étudiés : les modèles de Toth et de Sips (voir équations 1.11 à 1.15). En raison de la nature complexe de certains adsorbants, il n'est pas toujours possible de prévoir correctement l'équilibre d'adsorption avec des approches théoriques. Les équations semi-empiriques de Sips et Toth sont basées sur le modèle de Langmuir et Freundlich, à la différence que le modèle de Toth prend en compte en plus le modèle d'Henry. Elles prennent en considération les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface adsorbante avec un facteur d'hétérogénéité.

D'autre part, les modèles de Sips et de Toth sont capables de décrire avec précision le phénomène d'adsorption de l'ammoniac particulièrement pour les adsorbants ayant une distribution

d'énergie d'adsorption due à leurs pores de tailles différentes. Cette énergie d'adsorption ou chaleur isostérique de sorption peut être exprimée par l'équation de van't Hoff comme suit :

$$(-\Delta H) = R_g T^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{\theta_s} \quad (4.32)$$

À partir de cette équation, nous pouvons obtenir les équations de chaleur isostérique suivantes pour les modèles de Sips et de Toth (Do, 1998) :

- Modèle de Sips :

$$(-\Delta H) = Q - (\alpha R_g T_0) s^2 \ln \left(\frac{q_e}{q_m - q_e} \right) \quad (4.33)$$

ou exprimée en termes de taux de couverture des sites d'adsorption $\theta_s = (q_e/q_m)$:

$$(-\Delta H) = Q - (\alpha R_g T_0) s^2 \ln \left(\frac{\theta_s}{1 - \theta_s} \right) \quad (4.34)$$

Ainsi, la chaleur d'adsorption Q définie dans la constante d'équilibre b est la chaleur isostérique au taux de couverture des sites d'adsorption égal à 0,5 :

$$Q = (-\Delta H)|_{\theta_s=1/2} \quad (4.35)$$

- Modèle de Toth :

$$(-\Delta H) = Q - \frac{1}{t_o} (\alpha R_g T_0) \left\{ \ln \left[\frac{q_e}{(q_m^{t_o} - q_e^{t_o})^{1/t_o}} \right] - \frac{\ln (q_e/q_m)}{1 - (q_e/q_m)^{t_o}} \right\} \quad (4.36)$$

ou exprimée aussi en termes de taux de couverture des sites d'adsorption :

$$(-\Delta H) = Q - \frac{1}{t_o} (\alpha R_g T_0) \left\{ \ln \left[\frac{\theta_s}{(1 - \theta_s^{t_o})^{1/t_o}} \right] - \frac{\ln \theta_s}{1 - \theta_s^{t_o}} \right\} \quad (4.37)$$

Comme l'équation de Sips, la chaleur isostérique d'adsorption est fonction du taux de couverture des sites d'adsorption. Elle est égale à la chaleur isostérique lorsque le taux de couverture des sites d'adsorption est nul.

$$Q = (-\Delta H)|_{\theta_s=0} \quad (4.38)$$

où $(-\Delta H)$ (J.mol^{-1}) est la chaleur isostérique d'adsorption. Elle dépend de la température à travers les paramètres q_m , b , s , t_o et de la concentration dans la phase gazeuse. La négativité des variations d'enthalpie indique que l'adsorption est un processus exothermique. En outre, la valeur de la chaleur isostérique de sorption fournira des informations utiles sur le type d'adsorption que l'ammoniac subit sur le charbon actif dopé. En fait, une valeur élevée (faible) signifie que l'ammoniac est chimiquement (physiquement) adsorbé. La valeur limite entre ces deux types d'adsorption se situe entre 20 et 40 kJ.mol^{-1} (Králik, 2014).

Par conséquent, les équations des isothermes d'adsorption mettent en jeu six paramètres inconnus, à savoir q_{m0} , b , Q , α , χ , s et t_o pour le modèle de Sips et Toth respectivement. Ces paramètres doivent être déduits des mesures expérimentales.

4.3.2 Estimation des indices de Sobol pour les modèles d'adsorption d'ammoniac sur charbon actif dopé

Nous considérons ici le modèle mathématique d'équilibre d'adsorption d'ammoniac sur charbon actif dopé. Six paramètres inconnus X sont mis en jeu dans les équations des modèles semi-empiriques de Sips et de Toth, avec une seule sortie ou réponse Y (quantité adsorbée) comme illustré sur la figure ci-dessous :

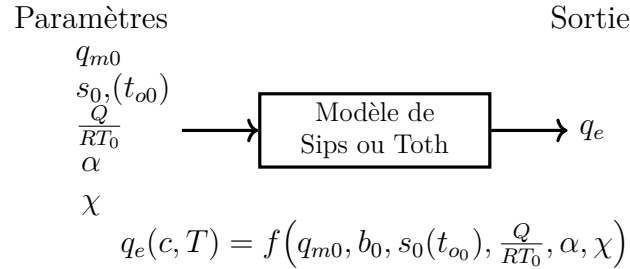


FIGURE 4.1 – Schéma du modèle de Sips ou de Toth.

Nous avons utilisé un échantillonnage aléatoire de $N = 10000$. Cette valeur qui est suffisante pour estimer les indices de sensibilité d'un modèle comportant une dizaine de paramètres. Nous avons par conséquent fixé un intervalle d'étude pour chaque paramètre en fonction des données disponibles dans la littérature (Bedel et al., 2017; Cardenas et al., 2020; Do, 1998) :

Tableau 4.1 – Intervalles d'étude pour chaque paramètre.

n_p	Modèle de Sips		Modèle de Toth	
	Paramètre	Intervalle	Paramètre	Intervalle
1	q_{m0} , mol.kg ⁻¹	$(0-1) \times 10$	q_{m0} , mol.kg ⁻¹	$(0-1) \times 10$
2	b_0 , m ³ .mol ⁻¹	$(0-1) \times 10^3$	b_0 , m ³ .mol ⁻¹	$(0-1) \times 10^4$
3	s_0	$(0-1) \times 5$	t_{o0}	$(0-1) \times 2$
4	Q/RT_0	$(0-1) \times 100$	Q/RT_0	$(0-1) \times 100$
5	α	$(0-1) \times 5$	α	$(0-1) \times 10$
6	χ	$(0-1) \times 10$	χ	$(0-1) \times 10$

Ces intervalles sont échantillonnés de manière totalement aléatoire (échantillonnage Monte Carlo) comme suit :

$$A = \begin{bmatrix} q_{m01}^{(A)} & b_{01}^{(A)} & s_{01}^{(A)} & Q/RT_{01}^{(A)} & \alpha_1^{(A)} & \chi_1^{(A)} \\ q_{m02}^{(A)} & b_{02}^{(A)} & s_{02}^{(A)} & Q/RT_{02}^{(A)} & \alpha_2^{(A)} & \chi_2^{(A)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ q_{m0N}^{(A)} & b_{0N}^{(A)} & s_{0N}^{(A)} & Q/RT_{0N}^{(A)} & \alpha_N^{(A)} & \chi_N^{(A)} \end{bmatrix} \xrightarrow{c,T} q_e = \begin{bmatrix} q_{e1}^{(A)} \\ q_{e2}^{(A)} \\ \vdots \\ q_{eN}^{(A)} \end{bmatrix} \quad (4.39)$$

$$B = \begin{bmatrix} q_{m01}^{(B)} & b_{01}^{(B)} & s_{01}^{(B)} & Q/RT_{01}^{(B)} & \alpha_1^{(B)} & \chi_1^{(B)} \\ q_{m02}^{(B)} & b_{02}^{(B)} & s_{02}^{(B)} & Q/RT_{02}^{(B)} & \alpha_2^{(B)} & \chi_2^{(B)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ q_{m0N}^{(B)} & b_{0N}^{(B)} & s_{0N}^{(B)} & Q/RT_{0N}^{(B)} & \alpha_N^{(B)} & \chi_N^{(B)} \end{bmatrix} \xrightarrow{c,T} q_e = \begin{bmatrix} q_{e1}^{(B)} \\ q_{e2}^{(B)} \\ \vdots \\ q_{eN}^{(B)} \end{bmatrix} \quad (4.40)$$

$$C_1 = \begin{bmatrix} q_{m01}^{(B)} & b_{01}^{(A)} & s_{01}^{(A)} & Q/RT_{01}^{(A)} & \alpha_1^{(A)} & \chi_1^{(A)} \\ q_{m02}^{(B)} & b_{02}^{(A)} & s_{02}^{(A)} & Q/RT_{02}^{(A)} & \alpha_2^{(A)} & \chi_2^{(A)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ q_{m0N}^{(B)} & b_{0N}^{(A)} & s_{0N}^{(A)} & Q/RT_{0N}^{(A)} & \alpha_N^{(A)} & \chi_N^{(A)} \end{bmatrix} \xrightarrow{c,T} q_e = \begin{bmatrix} q_{e1}^{(C_1)} \\ q_{e2}^{(C_1)} \\ \vdots \\ q_{eN}^{(C_1)} \end{bmatrix} \quad (4.41)$$

Nous avons développé un code Matlab pour créer les échantillonnages aléatoires et implémenter la méthode d'estimabilité de Sobol. L'équation générale de sensibilité globale développée et utilisée est la suivante :

$$\hat{s}_{T_i} = 1 - \frac{\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left(q_{e_k}^{(A)} q_{e_k}^{(C_i)} \right) - \hat{f}_{A_0}^2}{\hat{V}} \quad (4.42)$$

avec :

$$\hat{f}_{A_0} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N q_{e_k}^A \quad (4.43)$$

$$\hat{V} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left(q_{e_k}^A \right)^2 - \hat{f}_{A_0}^2 \quad (4.44)$$

La figures 4.2 récapitule les résultats de sensibilité globale de chaque paramètre obtenue à 288, 303 et 313 K, et à une concentration d'ammoniac allant de 0,002 à 0,066 kPa, le numéro correspondant à chaque paramètre est fourni par le tableau 4.1.

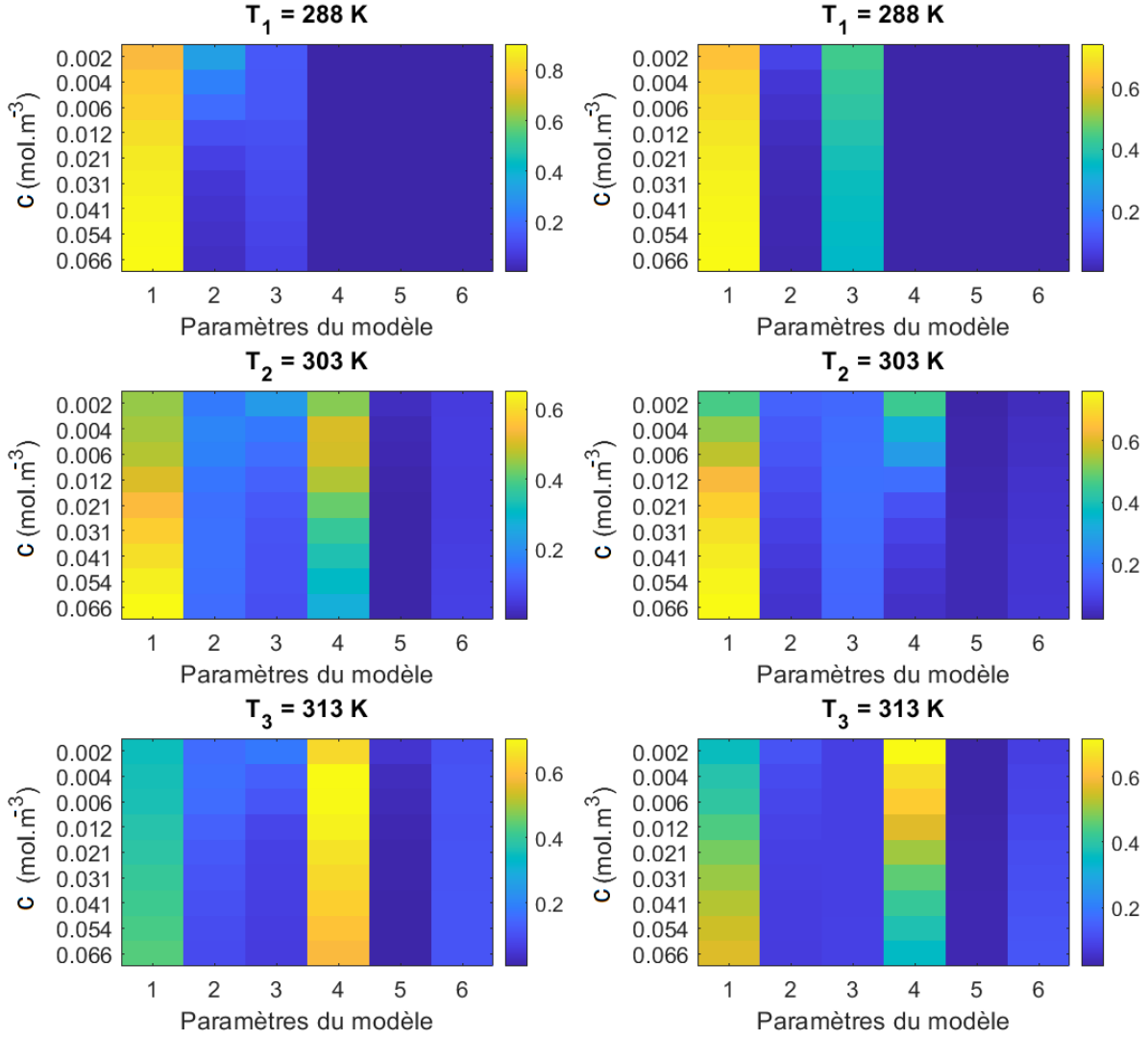


FIGURE 4.2 – Sensibilités globales obtenues à 288, 303 et 313 K, et à une concentration d’ammoniac de 0,002 à 0,066 mol.m^{-3} – à gauche pour le modèle de Sips et à droite pour le modèle de Toth.

On peut noter que la valeur de la sensibilité globale a toujours presque le même ordre de grandeur, sauf pour les deux derniers paramètres pour lesquels la sensibilité est petite dans les deux modèles. Nous pouvons par conséquent conclure qu’au moins les quatre premiers paramètres ont presque la même influence sur la sortie du modèle.

4.3.3 Résultats de l’analyse d’estimabilité

Nous avons utilisé les données d’équilibre de l’adsorption d’ammoniac sur du charbon actif qui ont été mesurées dans une gamme de température de 288-313 K à la pression atmosphérique allant jusqu’à une concentration de 0,06 mol.m^{-3} , avec un analyseur thermogravimétrique (SETSYS TAG).

4.3. Analyse d'estimabilité des paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption

L'algorithme d'orthogonalisation décrit par Yao et al. (2003) a été appliqué aux modèles d'adsorption de Sips et Toth en utilisant les valeurs des sensibilités globales estimées pour remplir la matrice Z . Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 4.2 et 4.3 :

Tableau 4.2 – Analyse d'estimabilité des paramètres du modèle de Sips.

Rang	1	2	3	4	5	6
Paramètres	q_{m0}	$Q/R_g T_0$	b_0	s_0	χ	α
Itération 1	3,25	2,31	0,78	0,62	0,36	0,07
Itération 2	0	1,92	0,42	0,27	0,30	0,06
Itération 3	0	0	0,34	0,21	0,06	0,04
Itération 4	0	0	0	0,17	0,06	0,04
Itération 5	0	0	0	0	0,05	0,03
Itération 6	0	0	0	0	0	0,02

Tableau 4.3 – Analyse d'estimabilité des paramètres du modèle de Toth.

Rang	1	2	3	4	5	6
Paramètres	q_{m0}	$Q/R_g T_0$	t_{o0}	b_0	χ	α
Itération 1	3,21	1,74	1,29	0,44	0,37	0,12
Itération 2	0	1,46	0,53	0,27	0,27	0,08
Itération 3	0	0	0,43	0,16	0,15	0,05
Itération 4	0	0	0	0,16	0,08	0,02
Itération 5	0	0	0	0	0,08	0,01
Itération 6	0	0	0	0	0	0,01

Nous pouvons constater que l'ordre d'estimabilité des paramètres est le suivant :

- $q_{m0} > Q/R_g T_0 > b_0 > s_0 > \chi > \alpha$ pour le modèle de Sips et
- $q_{m0} > Q/R_g T_0 > t_{o0} > b_0 > \chi > \alpha$ pour le modèle de Toth

Bien que l'ordre d'estimabilité des six paramètres inconnus soit différent d'un modèle d'adsorption à l'autre, les conclusions sont les mêmes. Avec la valeur du seuil d'estimabilité des paramètres fixée à 0,04, le dernier paramètre, α , est considéré comme un paramètre qui ne peut être estimé à partir des mesures expérimentales disponibles. Puisque la valeur du seuil d'estimabilité utilisée est arbitraire et est la même pour tous les paramètres, nous avons utilisé l'algorithme de Wu et al. (2011) pour déterminer la valeur du seuil pour chaque paramètre. Bien que l'algorithme permette d'éviter le choix arbitraire de la valeur du seuil d'estimabilité, le classement des paramètres dépend toujours de la méthode de calcul de la matrice Z . Ce dernier change avec les valeurs initiales des paramètres utilisés pour calculer ses éléments, c'est-à-dire les sensibilités locales. Pour surmonter ce problème, Bouchkira et al. (2021) proposent de remplir la matrice Z avec les sensibilités globales calculées à l'aide de l'approche Sobol.

4.3.4 Valeur optimale du seuil d'estimabilité des paramètres

La valeur optimale du seuil d'estimabilité de chaque paramètre est déterminée à l'aide de l'algorithme de Wu et al. (2011) présenté ci-dessus. La minimisation de chaque J^{mse} a été

réalisée à l'aide d'une méthode d'optimisation disponible dans le logiciel Comsol Multiphysics®. La figure 4.3 montre l'effet du nombre de paramètres estimés sur la valeur de la fonction objectif, c'est-à-dire J^{mse} .

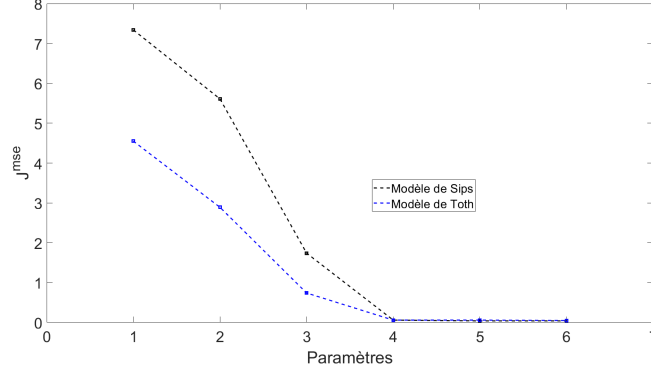


FIGURE 4.3 – Effet du nombre de paramètres estimés sur la valeur de la fonction objectif pour l'estimation des paramètres.

On peut noter que, comme prévu, l'inclusion d'un plus grand nombre de paramètres dans l'algorithme d'identification entraîne une diminution de la valeur de la fonction objectif. Cependant, l'objectif principal est de savoir quels paramètres sont estimables dans chacun des cas considérés. Il convient donc de déterminer une valeur seuil optimale d'estimabilité. Pour ce faire, le rapport critique corrigé r_{cc} est calculé et présenté à la figure 4.4.

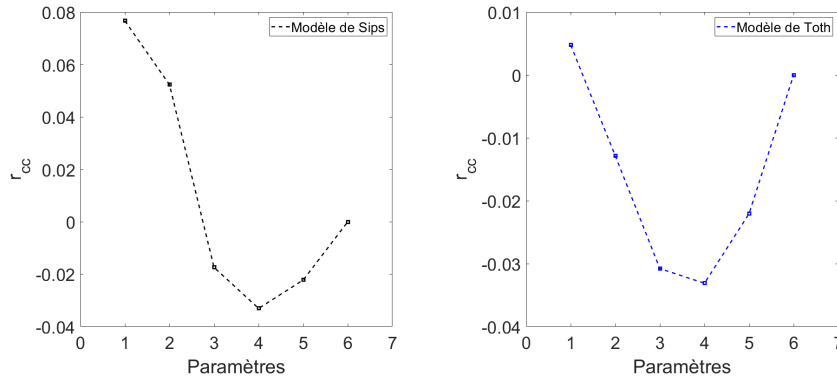


FIGURE 4.4 – Effet du nombre de paramètres estimés sur la valeur du critère de sélection r_{cc}

La valeur minimale du critère de sélection des modèles se produit lorsque quatre paramètres sont estimés. Le seuil d'estimabilité correspondant est d'environ 0,16, ce qui signifie que pour qu'un paramètre soit estimable, une variation de 10% de sa valeur doit provoquer une variation d'au moins 4% de sa réponse du modèle. Par conséquent, les deux derniers paramètres, χ et α , sont considérés comme des paramètres non estimables à partir des mesures expérimentales disponibles. Ces valeurs ont été fixées à partir de la littérature (Bedel et al., 2017; Cardenas et al., 2020; Do, 1998) : 0 et 0,17 pour le modèle de Sips ; 1,58 et 0,67 pour le modèle de Toth.

Il est intéressant de noter que, contrairement à l'algorithme Yao et al. (2003) qui fixe arbitrairement la valeur du seuil d'estimabilité à 0,04, la méthode Wu et al. (2011) permet d'estimer

la valeur optimale du seuil. Dans notre cas, la valeur seuil est de 0,16 et le nombre de paramètres estimables est de 4 pour les deux modèles. Alors qu'avec l'algorithme de Yao et al. (2003), le nombre de paramètres estimables est surestimé à 5. Bien que le nombre de paramètres estimables ne soit pas optimal dans les deux cas, un nombre surestimé est plus critique pour la précision de l'identification des paramètres.

4.3.5 Identification des paramètres estimables

L'analyse d'estimabilité nous a permis de déterminer l'ensemble des paramètres les plus estimables, p^{est} , de chaque modèle d'adsorption. Les deux modèles d'adsorption dépendent de la température et peuvent être utilisés pour ajuster les données expérimentales d'équilibre d'adsorption disponibles à trois températures (288, 303 et 313 K) simultanément pour identifier chaque paramètre estimable.

Les valeurs optimales p^* des paramètres les plus estimables p^{est} sont alors déterminées en résolvant le problème d'optimisation sous contrainte que nous rappelons ici :

$$p^* := \arg \min_{p^{est}} \sum_{i=1}^{n_m} \sum_{k=1}^{n_k} (y_i^{mes} |_{T_k} - \hat{y}_i |_{T_k})^2 \quad (4.45)$$

où p^* est le vecteur des paramètres qui minimisent la fonction objectif définie par la somme des moindres carrés entre les données expérimentales y_i^{mes} et les prédictions des modèles $\hat{y}_i$ sous les contraintes suivantes :

$$p_{\min}^{est} \leq p^{est} \leq p_{\max}^{est} \quad (4.46)$$

Pour ce faire, l'algorithme d'optimisation utilisé est basé sur la méthode de déplacement des asymptotes (MMA pour *method of moving asymptotes*) (Svanberg, 1987) disponible dans le logiciel Comsol Multiphysics®.

4.3.5.1 Évaluation de la précision des paramètres

L'identification des paramètres estimables permet d'estimer les valeurs numériques des paramètres. Bien que ces valeurs soient très importantes, les erreurs qui leur sont associées empêchent les prédictions du modèle et les mesures expérimentales de correspondre parfaitement. L'analyse de l'incertitude fournie par les intervalles de confiance est un élément d'information indispensable pour estimer les paramètres avec précision.

L'analyse d'incertitude est basée sur une approximation linéaire des erreurs à l'aide de la matrice de covariance des paramètres (Frutiger et al., 2016; Seber et Wild, 1989). L'hypothèse de base de cette méthode d'analyse de l'incertitude est que les erreurs de mesure sont additives et gaussiennes (distribution normale avec une moyenne nulle et un écart-type unitaire). La matrice de covariance COV est estimée par l'équation suivante :

$$COV(p^*) \approx \frac{J^{mse}(p^*)}{n_s - n_p} \left(J(p^*)^T J(p^*) \right)^{-1} \quad (4.47)$$

où J^{mse} est la somme des moindres carrés à l'optimum, n_m est le nombre de mesures expérimentales, n_p est le nombre de paramètres et J désigne la matrice jacobienne du vecteur résiduel comme suit :

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial r_{v_1}}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial r_{v_1}}{\partial p_{n_p}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial r_{v_{n_s}}}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial r_{v_{n_s}}}{\partial p_{n_p}} \end{bmatrix} \quad (4.48)$$

r_v est le vecteur des différences entre les valeurs mesurées et prédites de la sortie. La matrice jacobienne est calculée selon la méthode locale OAT (pour *one-at-a-time*). Elle consiste à perturber la valeur de chaque paramètre p_j^* de 10 % en avant et en arrière, puis la méthode des différences finies centrées est utilisée pour approximer les éléments de J . L'intervalle de confiance des paramètres p^* au niveau de signification α_t est donné comme suit :

$$p^*_{1-\alpha_t} = p^* \pm t_{(n_m-n_p, \alpha_t/2)} \sqrt{\text{diag}(\text{COV}(p^*))} \quad (4.49)$$

où $t_{(n_m-n_p, \alpha_t/2)}$ est la valeur de la distribution de *Student* correspondant au percentile $\alpha_t/2$ et $(n_m - n_p)$ degrés de liberté. $\text{diag}(\text{COV}(p^*))$ représente les éléments de la diagonale de la matrice de covariance $\text{COV}(p^*)$.

4.3.5.2 Performance des prédictions du modèle

La procédure d'optimisation nécessite le choix d'une fonction d'erreur pour comparer quantitativement les performances des prédictions du modèle et des mesures expérimentales. C'est pourquoi l'évaluation des performances est une étape fondamentale dans le développement et l'utilisation du modèle (Willmott et al., 1985). Dans cette étude, la performance du modèle a été évaluée selon différents critères qui sont détaillés ci-dessous :

- La fonction d'erreur quadratique moyenne ($RMSE$) entre les prédictions du modèle et les mesures expérimentales, définie par Shafeeyan et al. (2015b) :

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n_m n_k} \sum_{i=1}^{n_m} \sum_{k=1}^{n_k} (y_{i|T_k}^{mes} - \hat{y}_{i|T_k})^2} \quad (4.50)$$

- Le coefficient de corrélation de Pearson (r) (Benesty et al., 2009) :

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{n_m} \sum_{k=1}^{n_k} (y_{i|T_k}^{mes} - \bar{y}_{i|T_k}^{mes}) (\hat{y}_{i|T_k} - \bar{\hat{y}}_{i|T_k})}{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^{n_m} \sum_{k=1}^{n_k} (y_{i|T_k}^{mes} - \bar{y}_{i|T_k}^{mes})^2 \right) \left(\sum_{i=1}^{n_m} \sum_{k=1}^{n_k} (\hat{y}_{i|T_k} - \bar{\hat{y}}_{i|T_k})^2 \right)}} \quad (4.51)$$

La valeur de r est comprise entre 0 et 1. Une valeur de zéro signifie qu'il n'y a pas de corrélation entre les mesures et la prédiction du modèle, tandis qu'une valeur de 1 signifie que l'écart de prédiction est égal à celui de la mesure.

où n_m est le nombre de points des expériences, n_k représente des conditions opératoires (la température, le débit ou la concentration par exemple), l'exposant "mes" fait référence aux valeurs mesurées du modèle, $\bar{y}^{mes}$ et $\hat{y}$ sont les valeurs moyennes des données mesures et prédites, respectivement.

4.3.5.3 Résultats de l'identification des paramètres estimables

Les quatre paramètres estimables sont ensuite identifiés à partir des mesures expérimentales disponibles. Leurs valeurs optimales pour les isothermes de Sips et Toth, leurs intervalles de confiance (IC) à 95 % et la matrice de corrélation, sont résumés dans les tableaux 4.4 et 4.5 (la valeur de 288K est utilisée comme température de référence). La précision des paramètres identifiés est conforme aux valeurs rapportées dans les ouvrages spécialisés (Bedel et al., 2017; Do, 1998).

Tableau 4.4 – Valeurs des paramètres identifiées du modèle de Sips.

Paramètres	Valeur	IC(95%)	Matrice de corrélation			
			q_{m0}	b_0	s_0	Q/R_gT_0
q_{m0} , (mol.kg ⁻¹)	2,99	±0,20	1			
b_0 , (m ³ .mol ⁻¹)	211,1	±72,8	-0,81	1		
s_0	1,98	±0,30	-0,58	0,12	1	
Q/R_gT_0	16,7	±2,72	0,35	-0,65	-0,08	1

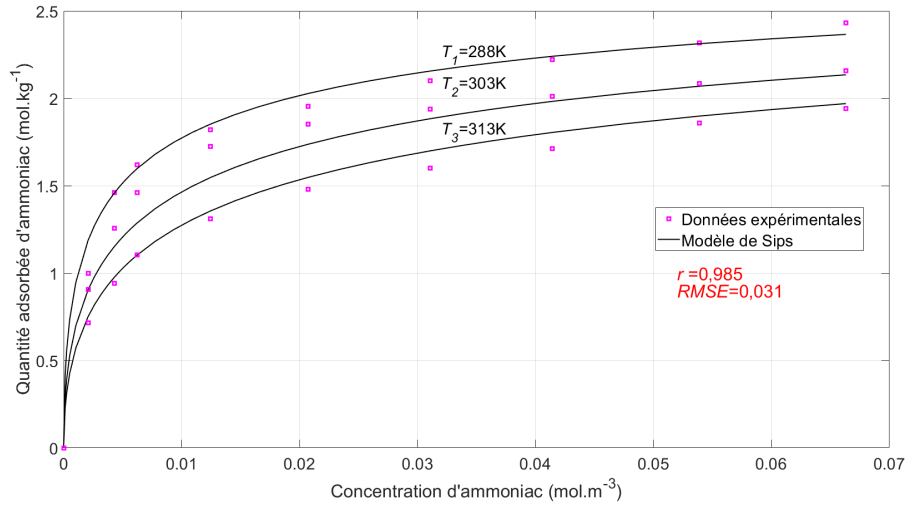


FIGURE 4.5 – Comparaison entre les mesures et les prédictions du modèle d'isotherme d'adsorption de Sips.

La figure 4.5 montre les isothermes d'équilibre d'adsorption d'ammoniac sur du charbon actif dopé au sulfate de zinc à 288, 303 et 313 K, avec une concentration d'ammoniac comprise entre 0 et 0,066 mol.m⁻³. Le modèle de Sips est en très bon accord avec les mesures expérimentales dans les plages de température et de concentrations d'ammoniac élevées considérées, ce qui n'est pas le cas pour les faibles concentrations, ce qui est justifié car il est connu que le modèle Sips n'est

pas adapté aux faibles concentrations. Malgré ce constat, les intervalles de confiance à 95% (voir le tableau 4.4) montrent que les paramètres sont identifiés avec précision, ainsi que les coefficients de corrélation sont globalement faibles. En utilisant les paramètres obtenus précédemment pour le système d'adsorption ammoniac sur charbon actif dopé (tableau 4.4) dans l'équation 4.33 à une valeur de taux de couverture des sites d'adsorption $\theta_s = 0,5$, on obtient une valeur de la chaleur isostérique d'adsorption à 288 K égale à $40,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Comme les énergies mises en jeu sont supérieures à 40 kJ.mol^{-1} , l'adsorption de l'ammoniac semble être chimique.

Tableau 4.5 – Valeurs des paramètres identifiées du modèle de Toth.

Paramètres	Valeur	IC(95%)	Matrice de corrélation			
			q_{m0}	b_0	t_{o0}	$Q/R_g T_0$
$q_{m0}, (\text{mol.kg}^{-1})$	3,58	$\pm 0,42$	1			
$b_0, (\text{m}^3.\text{mol}^{-1})$	4094,7	± 3000	0,82	1		
t_{o0}	0,34	$\pm 0,06$	-0,95	-0,96	1	
$Q/R_g T_0$	27,91	$\pm 5,37$	-0,48	-0,82	0,70	1

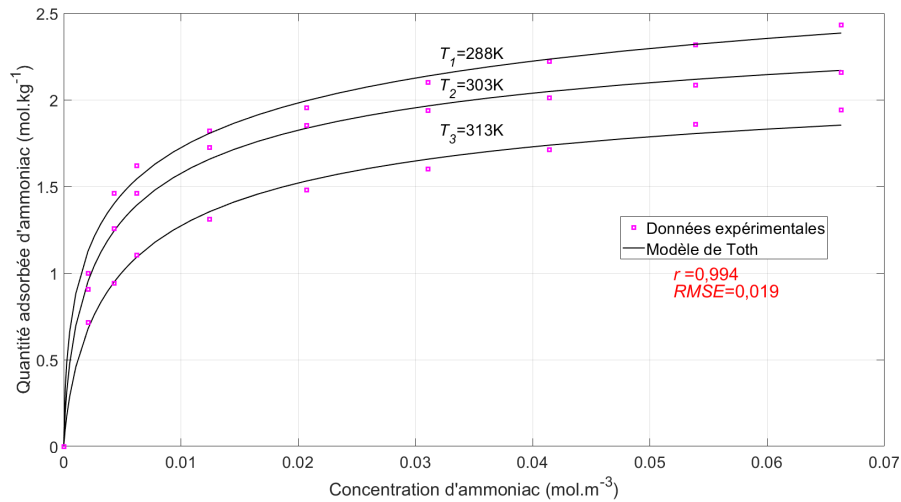


FIGURE 4.6 – Comparaison entre les mesures et les prédictions du modèle d'isotherme d'adsorption de Toth.

La figure 4.6 montre que le modèle de Toth s'adapte encore mieux que le modèle Sips aux mesures expérimentales dans les plages de température et de concentration d'ammoniac considérées, en raison de sa faible valeur de $RMSE$ et de sa valeur de r proche de 1. Les intervalles de confiance à 95% (voir le tableau 4.5) montrent que les paramètres sont identifiés avec précision, ainsi que les coefficients de corrélation sont globalement faibles. La chaleur isostérique d'adsorption résultante à 288 K et le taux de couverture des sites d'adsorption ($\theta_s = 0$) est égale à $66,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, ce qui prouve que l'ammoniac est susceptible d'être adsorbé chimiquement.

En conclusion, les prédictions des modèles de Sips et Toth, qui ont été calculées avec les valeurs optimisées des paramètres estimables, reproduisent correctement les données expérimentales de l'équilibre d'adsorption de l'ammoniac sur le charbon actif. En outre, la chaleur isostérique d'adsorption de l'ammoniac a été évaluée à partir des modèles de Sips et de Toth

dépendant de la température. Les valeurs prédites par les deux modèles d'adsorption sont du même ordre de grandeur et sont typiques d'un système de chimisorption. Il faut bien noter que nous avons utilisé une isotherme d'adsorption physique au lieu d'une isotherme chimique du type Langmuir Hinshelwood (Armenise et al., 2013; Turki et al., 2015). Cette démarche est due au fait que les informations sur le mécanisme de la réaction entre l'ammoniac et le sulfate de zinc sont peu nombreuses dans la littérature. Cependant, Shafeeyan et al. (2015b) proposent d'établir un modèle cinétique global qui considère l'occurrence simultanée de deux mécanismes d'adsorption chimique et physique indépendants. La forme globale du modèle semi-empirique de Toth proposé s'exprime comme suit :

$$q_e = q_{e_{\text{chim}}} + q_{e_{\text{phys}}} = \left[\frac{q_m bc}{(1 + (bc)^{t_o})^{1/t_o}} \right]_{\text{chim}} + \left[\frac{q_m bc}{(1 + (bc)^{t_o})^{1/t_o}} \right]_{\text{phys}} \quad (4.52)$$

où q_e est l'adsorption globale d'ammoniac sur le charbon actif dopé au sulfate de zinc, $q_{e_{\text{chim}}}$ représente l'adsorption chimique d'ammoniac sur les cristaux de sulfate de zinc et $q_{e_{\text{phys}}}$ l'adsorption physique sur la structure poreuse du charbon actif. La distinction entre ces deux mécanismes est utile pour identifier les facteurs qui peuvent affecter la capacité d'adsorption. Dans notre cas, on suppose que $q_{e_{\text{chim}}}$ est beaucoup plus grand que $q_{e_{\text{phys}}}$, c'est-à-dire en négligeant la partie de physisorption.

4.3.6 Effet de l'équilibre sur la cinétique d'adsorption

Dans cette section, l'influence du modèle de l'isotherme d'adsorption sur la cinétique d'adsorption est analysée. A cet effet, la figure 4.7 montre l'adsorption d'ammoniac mesurée en fonction du temps sur le charbon actif dopé et pré-traité à 200°C. Les mesures des fronts d'adsorption à deux températures de 15 et 40°C ont été déterminées par la méthode de prise en masse gravimétrique. Il convient de mentionner que la vitesse d'alimentation en ammoniac est de 200 mL.min⁻¹ à une concentration de 0,042 mol.m⁻³ à 15 °C et de 0,039 mol.m⁻³ à 40 °C.

En raison des complexités associées à la description exacte des paramètres cinétiques, une approche commune consiste à ajuster les résultats expérimentaux à une série de modèles cinétiques conventionnels et à sélectionner le modèle le mieux adapté. Dans cette étude, un modèle LDF simplifié a été utilisé, en négligeant les effets de la dispersion axiale :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial(vc)}{\partial z} = -\frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (4.53)$$

avec :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_{LDF}(q_e^* - q) \quad (4.54)$$

ainsi que ses conditions initiales et aux limites déjà mentionnées et exprimées comme suit :

- pour $0 \leq z \leq L$, $t = 0$: $c = 0$, $q = 0$ et
- pour $t > 0$, $z = 0$: $c = c_0$, $q = 0$ et $z = L$: $\partial c / \partial t = 0$.

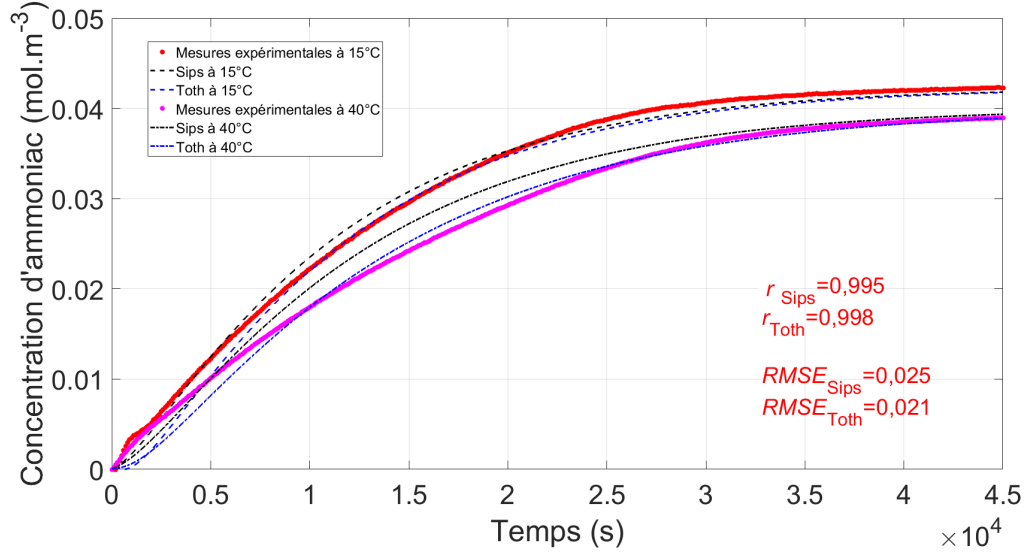


FIGURE 4.7 – Adsorption expérimentale de l’ammoniac dans du charbon actif à 15 et 40°C avec l’ajustement correspondant aux modèles cinétiques.

Tous les paramètres sont connus, à l’exception de k_{LDF} qui a été estimé en minimisant les erreurs quadratiques entre l’expérience et le modèle. Sa valeur dans les deux cas est de $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Pour quantifier et comparer la qualité du modèle LDF en utilisant soit l’isotherme d’adsorption Sips soit l’isotherme d’adsorption Toth, le coefficient de Pearson (r) et la fonction d’erreur quadratique moyenne ($RMSE$) ont été calculés en utilisant les équations 4.50 et 4.51 respectivement. Les valeurs élevées obtenues pour le coefficient de Pearson (proche de l’unité, $r \geq 0,99$) et les valeurs faibles du coefficient $RMSE$ (2,5% au maximum) révèlent un excellent accord entre les mesures et les prédictions pour les modèles sur la plage des données enregistrées. En comparant les deux isothermes, l’équation de Toth est plus précise et décrit mieux l’équilibre d’adsorption de l’ammoniac sur le charbon actif. Nous avons choisi par conséquent cette isotherme pour modéliser l’adsorption de l’ammoniac sur le lit d’adsorbant, ce qui sera vérifié dans le prochain chapitre, en tenant compte de tous les phénomènes qui interviennent dans le modèle mathématique.

4.4 Conclusions

Une méthode d’analyse d’estimabilité des paramètres inconnus a été développée et appliquée à deux modèles d’isothermes d’adsorption d’ammoniac sur du charbon actif dopé au sulfate de zinc. Elle a permis de classer les paramètres du plus estimable au moins estimable. Les paramètres estimables ont été identifiés à partir des mesures expérimentales de la quantité d’ammoniac adsorbée à différentes températures et à une concentration allant jusqu’à $0,066 \text{ mol.m}^{-3}$. Les valeurs des paramètres non estimables sont fixées à partir de la littérature ou d’études antérieures. Contrairement aux travaux de [Bedel et al. \(2017\)](#); [Lei et al. \(2013\)](#); [Yao et al. \(2003\)](#), la méthode est fondée sur les sensibilités globales et non locales. En outre, une procédure a été mise au point pour éviter que l’analyse de l’estimabilité ne dépende des valeurs initiales des paramètres et afin d’éviter le choix arbitraire du seuil d’estimabilité, elle est basée sur l’algorithme

de [Wu et al. \(2011\)](#). Les prédictions du modèle calculées à l'aide des paramètres identifiés ont été comparées aux mesures expérimentales et montrent que l'approche d'estimabilité basée sur les sensibilités globales conduit à une meilleure prédiction des mesures expérimentales pour les modèles Sips et Toth. Par ailleurs, la chaleur d'adsorption isostérique a été estimée pour les deux modèles. La valeur résultante à 288 K est supérieure à 40 kJ.mol^{-1} , ce qui prouve que l'ammoniac est susceptible d'être chimiquement adsorbé ([Králik, 2014](#)). Finalement, les isothermes ainsi identifiées seront utilisées ultérieurement dans la modélisation du procédé d'adsorption d'ammoniac sur charbon actif dopé.

Chapitre 5

Analyse du procédé d'adsorption d'ammoniac sur charbon actif dopé : modélisation et simulation

Sommaire

5.1	Introduction	112
5.2	Mesures expérimentales des fronts de percée	112
5.3	Simulation de la colonne d'adsorption à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics®	121
5.3.1	Création de la géométrie	121
5.3.2	Définition des équations physiques	121
5.3.3	Définition des conditions initiales et aux limites	122
5.3.4	Spécification des variables de couplage	122
5.3.5	Génération du maillage	122
5.3.6	Résolution numérique	123
5.3.7	Simulations des fronts de percée d'adsorption d'ammoniac sur charbon actif dopé	123
5.4	Analyse d'estimabilité des paramètres pour les modèles d'adsorption	124
5.5	Identification des paramètres à partir des fronts de percée mesurés	125
5.5.1	Influence du modèle d'isotherme d'adsorption	129
5.5.2	Analyse des résistances aux transferts de matière	131
5.6	Validation des modèles	132
5.7	Effet du débit d'alimentation	136
5.8	Effet de la concentration d'ammoniac en entrée	137
5.9	Effet de la longueur du lit	139
5.10	Effet de la porosité du lit et de la particule	139
5.11	Conclusions	140

5.1 Introduction

Ce chapitre traite de la simulation, l'identification et la validation des modèles du procédé d'adsorption de l'ammoniac sur charbon actif dopé développés dans le chapitre 2. Les fronts de percée expérimentaux mesurés dans une colonne pilote sont d'abord présentés. Ensuite, l'analyse de sensibilité des paramètres développée dans le chapitre 4 est utilisée afin d'évaluer l'estimabilité des paramètres inconnus mis en jeu dans les modèles tels que : le coefficient de transfert de matière global k_{LDF} , le coefficient de dispersion axiale D_{ax} , le coefficient de diffusion effectif D_e , le coefficient de transfert de matière du film externe k_f et le coefficient de diffusion intracristalline D_μ . Les paramètres estimables sont ensuite identifiés à partir de mesures expérimentales des fronts de percée à différentes concentrations d'ammoniac et différents débits de gaz. Les modèles d'adsorption sont mis en œuvre et résolus à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics®. Enfin, les modèles identifiés sont validés en utilisant quatre fronts de percée obtenus dans des conditions différentes de celles utilisées pour l'identification des paramètres.

5.2 Mesures expérimentales des fronts de percée

Plusieurs fronts de percée d'ammoniac sur charbon actif sont mesurés dans une colonne pilote à différentes concentrations d'ammoniac, débits de gaz, hauteurs de lit, masse de charbon actif, température de fonctionnement, humidité relative, types de charbon et cycles de saturation. Cette étude expérimentale comprend une trentaine de fronts qui sont vérifiés en reproduisant chaque expérience deux fois. Le tableau 5.1 résume les expériences réalisées.

Tableau 5.1 – Expériences réalisées sur la colonne pilote.

Exp	Type	c , mol.m ⁻³	Q_v , L.m ⁻¹	L , cm	mCA, g	T , °C	%HR	Cycle
1	K	0,066	13,8	4	22	21	5	1
2	K	0,054	13,8	4	22	21	5	1
3	K	0,041	13,8	4	22	21	5	1
4	K	0,029	13,8	4	22	21	5	1
5	K	0,021	13,8	4	22	21	5	1
6	K	0,012	13,8	4	22	21	5	1
7	K	0,066	9	4	22	21	5	1
8	K	0,054	9	4	22	21	5	1
9	K	0,041	9	4	22	21	5	5
10	K	0,029	9	4	22	21	5	1
11	K	0,066	4,4	4	22	21	5	1
12	K	0,054	4,4	4	22	21	5	1
13	K	0,041	4,4	4	22	21	5	1
14	K	0,029	4,4	4	22	21	5	1
15	K	0,041	25	4	22	21	5	1
16	K	0,041	17	4	22	21	5	1
17	K	0,041	13	4	22	21	5	1
18	K	0,041	7	4	22	21	5	1
19	K	0,041	13,8	6	33,8	21	5	1
20	K	0,041	13,8	8	43,6	21	5	1
21	K	0,041	13,8	4	23,5	21	5	1
22	K	0,041	13,8	4	22	30	5	1
23	K	0,041	13,8	4	22	35	5	1
24	A	0,041	13,8	4	22	21	5	1
25	A	0,041	13,8	4	22	21	5	2
26	K	0,066	13,8	4	22	21	5	2
27	K	0,054	13,8	4	22	21	5	2
28	K	0,041	13,8	4	22	21	5	2
29	K	0,029	13,8	4	22	21	5	2
30	K	0,021	13,8	4	22	21	5	2
31	K	0,012	13,8	4	22	21	5	2
32	K	0,207	30	9	45	21	30	1
33	K	0,207	30	9	45	21	50	1
34	K	0,207	30	9	45	21	90	1

Afin de mettre en évidence l'effet des différents paramètres opérationnels mentionnés, ces fronts seront représentés graphiquement et discutés en détail. La figure 5.1 présente des fronts de percée d'ammoniac sur charbon actif dopé mesurés en fonction du temps à différentes concentrations d'ammoniac 0,066 ; 0,054 ; 0,041 ; 0,029 ; 0,021 et 0,012 mol.m⁻³, et à trois débits d'alimentation de 13,8 ; 9,0 et 4,4 L.min⁻¹.

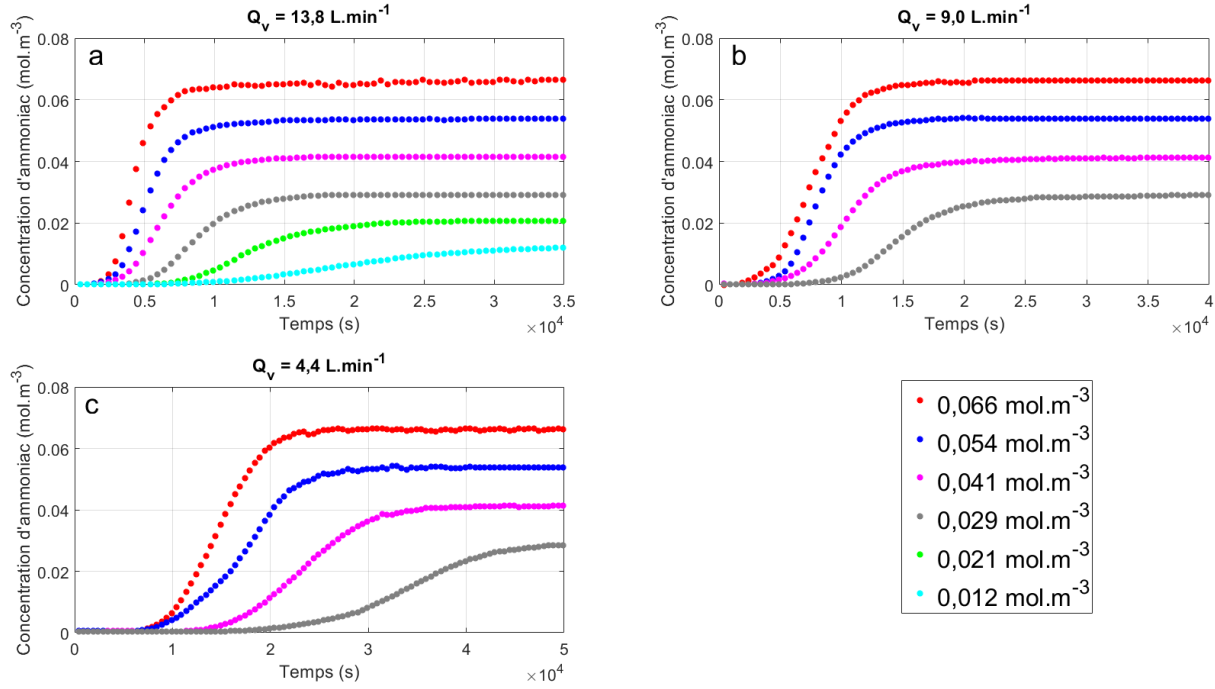


FIGURE 5.1 – Effet de la concentration d'alimentation sur les fronts de percée de l'adsorption d'ammoniac sur charbon actif dopé à différents débits (a) 13,8 L.min⁻¹, (b) 9,0 L.min⁻¹, et (c) 4,4 L.min⁻¹.

Cette figure montre que le temps de percée (défini dans la section 1.9 comme le temps nécessaire pour atteindre 10 % de la concentration d'ammoniac en phase gazeuse à l'entrée de la colonne) devient plus lent lorsque la concentration diminue. Ceci est dû au fait que le temps stœchiométrique (voir. Eq (3.9)) est lié à la quantité adsorbée (q_{ad}), qui diminue au fur et à mesure que la concentration en ammoniac (c) diminue. La figure 5.1, et surtout la figure 5.2 montre l'effet du débit d'alimentation du gaz sur les fronts de percée à une concentration de 0,041 mol.m⁻³ et à différents débits d'alimentation de 25, 17, 13 et 7 L.min⁻¹.

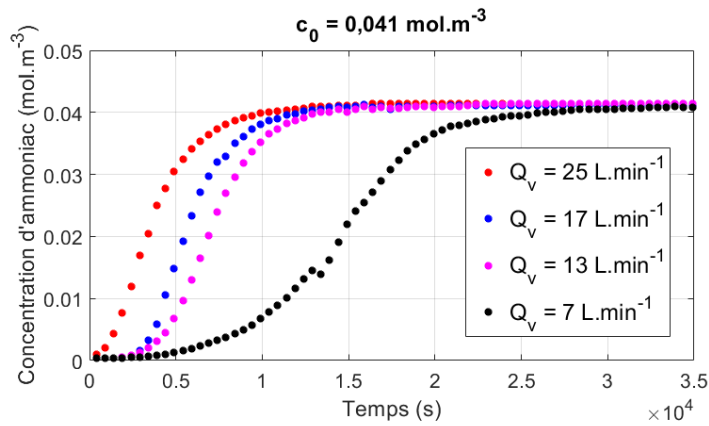


FIGURE 5.2 – Effet du débit d'alimentation du gaz sur les fronts de percée d'ammoniac sur charbon actif dopé à une concentration de 0,041 mol.m⁻³.

Comme le montre la figure 5.2, les fronts sont plus rapide lorsque le débit d'alimentation augmente. L'augmentation du temps de percée est simplement liée à la faible quantité d'ammoniac arrivant plus lentement aux faibles débits. Plusieurs longueurs du lit de la colonne à 4, 6 et 8 cm ont été testées comme le montre la figure 5.3.

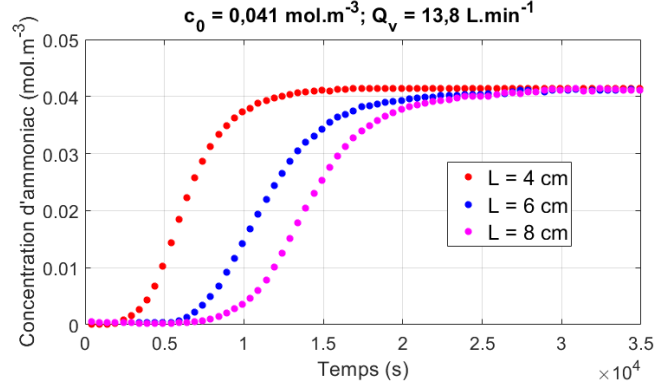


FIGURE 5.3 – Effet de la hauteur du lit sur les fronts de percée d'ammoniac sur charbon actif dopé à une concentration de 0,041 mol.m⁻³ et un débit d'alimentation du gaz à 13,8 L.min⁻¹

Cette figure 5.3 révèle une augmentation plus importante du temps de percée de 4 à 6 cm que de 4 à 8 cm. On s'attendait, à ce que le front de percée obtenu à 6 cm se situe au milieu de 4 et 8 cm, mais il est plus proche du front obtenu à 8 cm que de celui obtenu à 4 cm. Cela pourrait s'expliquer par le fait que le front n'a pas eu le temps d'atteindre sa forme d'équilibre lorsque le lit mesure 4 cm. Jusqu'à présent, nous avons considéré une température de fonctionnement de la colonne à 21 °C, mais il paraît intéressant de mesurer des fronts de percée à des températures plus élevées. C'est la raison pour laquelle nous avons mesuré des fronts à 30 et 35 °C afin d'évaluer les effets de la température comme indiqué sur la figure 5.4.

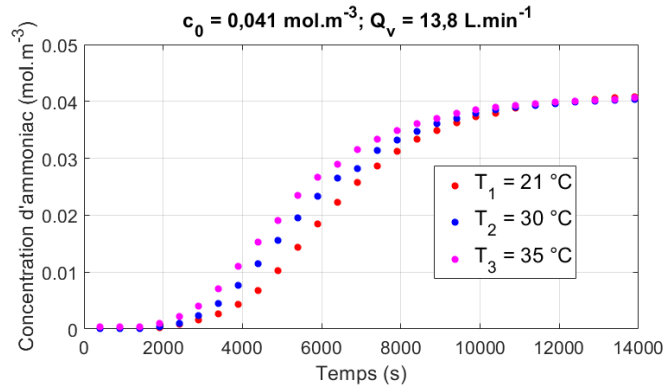


FIGURE 5.4 – Effet de la température de fonctionnement sur les fronts de percée d'ammoniac sur charbon actif dopé à une concentration de 0,041 mol.m⁻³ et un débit d'alimentation du gaz à 13,8 L.min⁻¹.

Cette figure montre que l'augmentation de la température diminue le temps de saturation, mais cette diminution est relativement faible. Les essais réalisés à 21°C représentent donc d'une façon très correcte l'utilisation du caisson à des températures différentes. D'autre part, il est

important de rappeler que pour les études réalisées dans le cadre de ce travail, une colonne de 4 cm a été utilisée, avec une masse constante de 22 g, et sans tasser la colonne. L'effet du tassement de la colonne est représenté sur la figure 5.5.

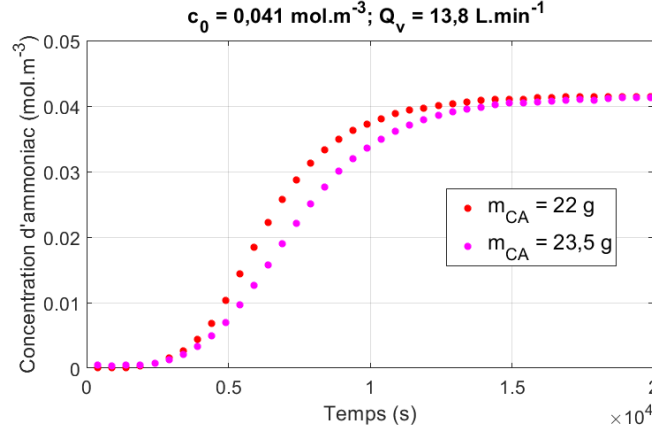


FIGURE 5.5 – Effet du tassement du charbon actif dopé sur les fronts de percée d'ammoniac à une concentration de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$ et un débit d'alimentation du gaz à $13,8 \text{ L.min}^{-1}$.

Une masse de charbon de 22 et 23,5 g donne une porosité du lit de 0,5 et 0,42 respectivement. Sur la figure 5.5, on observe une augmentation du temps stoechiométrique d'adsorption due au fait que la masse du charbon actif est passée de 22 à 23,5 g après le tassement, sachant que la quantité adsorbée (q_{ad}) est rapportée à une masse de charbon. Un autre effet important à prendre en compte est l'humidité relative du mélange gazeux. En faisant passer une partie de l'air séché dans un humidificateur, des fronts de percée à différentes humidités relatives sont présentés sur la figure 5.6.

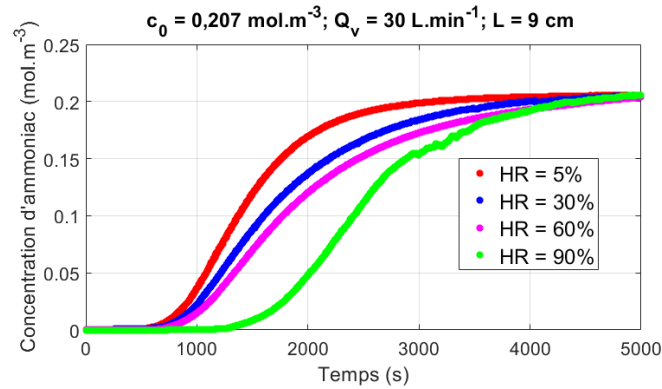


FIGURE 5.6 – Effet de l'humidité relative sur les fronts de percée d'ammoniac sur charbon actif dopé à une concentration de $0,207 \text{ mol.m}^{-3}$ et un débit d'alimentation du gaz à 30 L.min^{-1} .

Cette figure 5.6 met en évidence l'effet positif du travail dans un environnement humide car l'humidité augmente la quantité adsorbée d'ammoniac sur charbon actif dopé. Nous avons observé la formation d'un film blanchâtre à la fin de la saturation du charbon actif lors du front à une humidité relative de 90 %. Un échantillon a été analysé par microscopie électronique à

balayage (MEB) et spectromètre à dispersion d'énergie (EDX), comme le montre la figure 5.7.

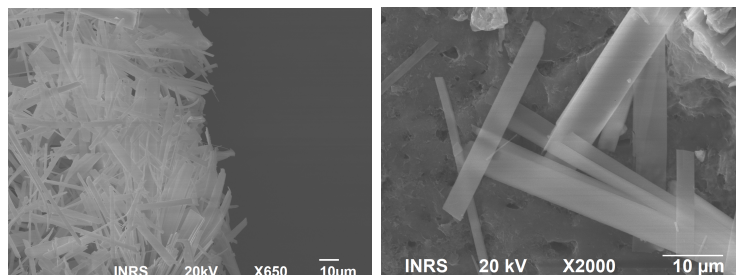


FIGURE 5.7 – Clichés MEB du charbon actif après un front en ammoniac avec une humidité de 90 %.

Sur cette figure, on observe des cristaux sous forme de longs bâtons avec un diamètre plus petit que $10\text{ }\mu\text{m}$.

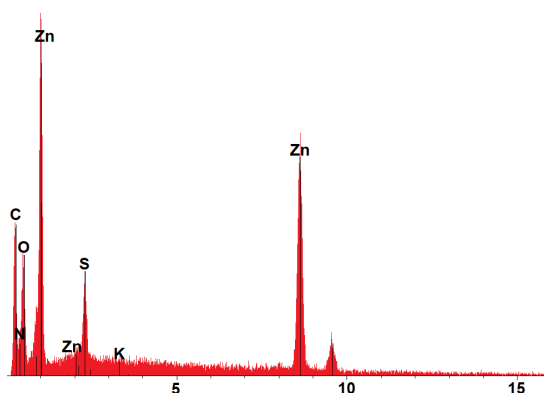


FIGURE 5.8 – Analyse EDX des cristaux de charbon actif de type K après un front en ammoniac avec une humidité de 90 %.

Les résultats de l'analyse par spectromètre dispersif en énergie présentés sur la figure 5.8, révèlent que les cristaux sont principalement composés de zinc et de soufre, confirmant la présence de sulfate de zinc dans le charbon actif dopé. L'estimation du diamètre moyen des cristaux est de $5\text{ }\mu\text{m}$. Après avoir mis en évidence certains effets opérationnels sur le charbon actif dopé ou de type K, il est également nécessaire de montrer ce qui se passe sur le charbon actif non dopé aussi appelé charbon de type A. La figure 5.9 montre les fronts de percée avec le charbon actif de type A.

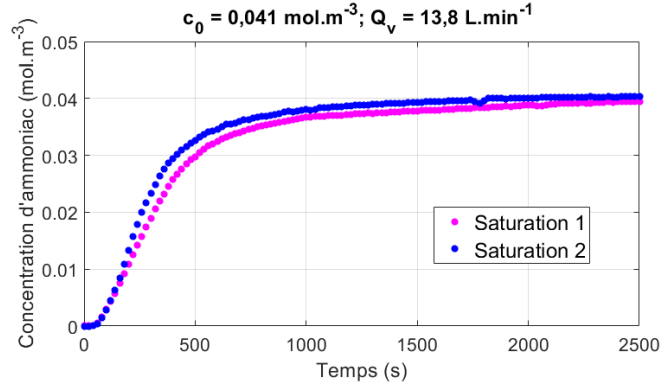


FIGURE 5.9 – Fronts de percée d'ammoniac sur charbon actif de type A à une concentration d'ammoniac de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$ et un débit d'alimentation du gaz de $13,8 \text{ L.min}^{-1}$.

Sur cette figure, la saturation 1 et la saturation 2 signifient que le charbon actif de type A a été saturé une fois et après avoir été régénéré par lavage à l'air sec à un débit de $13,8 \text{ L.min}^{-1}$ pendant 4 heures, a été réutilisé une nouvelle fois. Cela montre que le protocole de régénération utilisé est suffisant pour éliminer tout l'ammoniac physiquement adsorbé. Malgré cette capacité de régénération et de réutilisation du charbon de type A, sa capacité d'adsorption de l'ammoniac est faible par rapport à celle du charbon actif de type K. Plusieurs cycles adsorption/régénération ont également été réalisés sur le charbon actif dopé et sont représentés sur la figure 5.10.

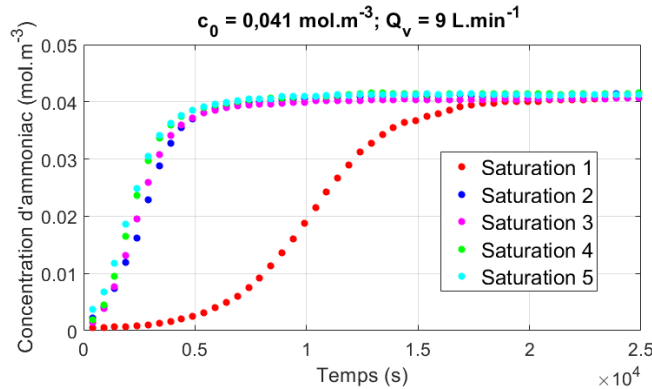


FIGURE 5.10 – Cycles d'adsorption d'ammoniac sur charbon de type K à une concentration de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$ et un débit d'alimentation du gaz à 9 L.min^{-1} .

Comme expliqué ci-dessus, la saturation 1 et les saturations 2, 3, 4 et 5 signifient que le charbon actif de type K a été saturé une fois puis régénéré par balayage à l'air sec à un débit de 9 L.min^{-1} pendant 8 heures, pour être réutilisé une seconde fois. Ce cycle a été répété 5 fois. La figure 5.10 révèle deux informations très importantes à mentionner. La première information est que le deuxième cycle donne un front de percée très différent du premier alors que les mêmes conditions de régénération ont été appliquées. Cet écart provient probablement de l'impossibilité de régénérer la part de chimisorption. En d'autres termes, la structure chimique du charbon actif a changé, ce n'est pas le même charbon actif de type K, mais plutôt un charbon actif de type K modifié. La deuxième information est que les cycles supérieurs à 2 sont reproductibles montrant que le processus mis en jeu devient régénérable. Sur la figure suivante, les fronts de percée

des trois charbons actifs (A, K, K modifié) dans les mêmes conditions de fonctionnement sont présentés :

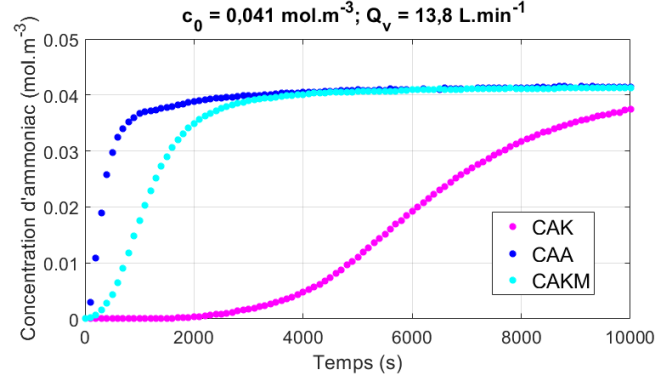


FIGURE 5.11 – Fronts de percée d’ammoniac sur charbon de type A, K et K modifié (saturation 2) à une concentration de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$ et un débit d’alimentation du gaz à 30 L.min^{-1} .

La figure 5.11 montre le rôle important que joue l’imprégnation dans le charbon actif car elle permet d’augmenter considérablement la capacité d’adsorption de l’ammoniac du charbon actif. On peut également observer que le charbon actif de type K modifié (saturation 2) adsorbe plus que le charbon actif de type A. Dans le but de déterminer la capacité d’adsorption de ce charbon actif du type K modifié (saturation 2) par rapport au charbon actif type K, nous avons mesuré des fronts de percée à différentes concentrations $0,066$; $0,054$; $0,041$; $0,029$; $0,021$; $0,012 \text{ mol.m}^{-3}$ et un débit d’alimentation du gaz de $13,8 \text{ L.min}^{-1}$. Ces fronts sont représentés sur la figure 5.12.

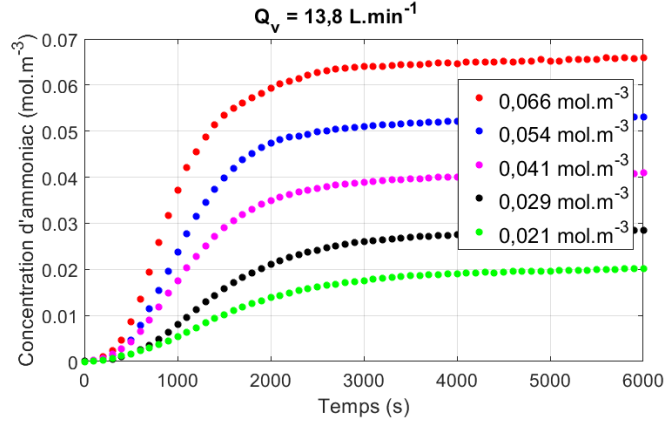


FIGURE 5.12 – Effet de la concentration d’alimentation sur les fronts de percée d’ammoniac sur charbon actif type K modifié à un débit de $13,8 \text{ L.min}^{-1}$.

À partir des figures 5.1(a) et 5.12 représentant les fronts de percée à différentes concentrations pour les charbons actifs de type K et K modifié (saturation 2) respectivement, il a été possible d’estimer leurs capacités d’adsorption à une température de 21°C en utilisant l’équation (3.7). Ces données sont présentées sur la figure 5.13, ainsi que l’isotherme d’adsorption de l’ammoniac sur le charbon actif de type K mesuré sur la thermobalance à 15°C .

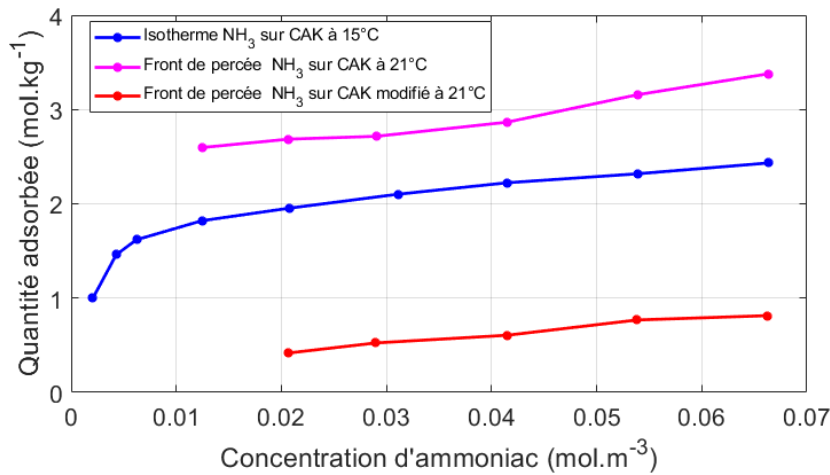


FIGURE 5.13 – Isothermes d’adsorption expérimentales à partir des fronts de percée d’ammoniac sur charbon actif de type K et K modifié et l’isotherme obtenue par gravimétrie.

La différence entre l’isotherme obtenue par gravimétrie et le front de percée est d’au moins 30%. Cela peut s’expliquer par le fait que l’échantillon de charbon actif de type K utilisé pour obtenir l’isotherme d’adsorption par gravimétrie a subi un prétraitement à 200°C pendant 15 heures pour éliminer l’humidité présente dans l’échantillon alors que les échantillons utilisés pour obtenir les fronts de percée n’ont subi aucun traitement. L’humidité joue un rôle important dans le procédé d’adsorption, comme le montre la figure 5.6, en augmentant la capacité d’adsorption. En plus de l’humidité résiduelle du charbon actif, il faut noter que la forme la plus stable d’imprégnation au sulfate de zinc est la forme hepta hydratée. De plus, si nous considérons l’adsorption chimique (représentée par la courbe “bleue”) et l’adsorption physique représentée par la courbe “rouge” comme des phénomènes indépendants, comme le suggère [Shafeeyan et al. \(2015a\)](#), nous pourrions les additionner et le résultat nous placerait au même niveau que l’isotherme d’adsorption globale obtenue des fronts d’adsorption d’ammoniac sur charbon actif dopé non traité (représentée par la courbe “rose”). Une analyse et identification des paramètres de l’isotherme d’adsorption physique pourraient être envisagées par la suite.

Enfin, la figure 5.13 révèle également que la capacité d’adsorption obtenue par intégration des fronts de percée du charbon actif de type K modifié est très faible par rapport à la capacité d’adsorption obtenue par les fronts de percée du charbon actif non traité. Par conséquent, l’utilisation de l’isotherme d’adsorption chimique obtenue par thermobalance pour la prédiction des fronts de percée obtenus par les fronts de percée sur charbon actif sans aucun traitement est discutable. Cette décision est prise parce qu’il est difficile de contrôler les conditions opératoires pendant la mesure des fronts expérimentaux, aussi parce qu’il faut modifier le montage expérimental pour mesurer les fronts à différentes températures et surtout à cause de la précision des appareils puisque les erreurs de mesure affecteront la performance du modèle. Tous les fronts de percée mesurés et présentés seront évalués et utilisés dans la modélisation numérique de manière plus détaillée.

5.3 Simulation de la colonne d'adsorption à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics®

Le logiciel Comsol Multiphysics®, version 5.5 a été utilisé pour résoudre l'ensemble des équations aux dérivées partielles pour la simulation, la prédiction et l'optimisation des performances du procédé d'adsorption d'ammoniac sur charbon actif. La méthode numérique de résolution est fondée sur la méthode des éléments finis. Lors de la mise en œuvre du modèle dans le logiciel, il est important de suivre les étapes de base suivantes :

5.3.1 Création de la géométrie

La géométrie de la colonne est illustrée sur la figure 5.14, où le domaine est discrétisé par un certain nombre d'éléments finis. Le domaine de modélisation comprend un intervalle de 4 cm et un modèle 1D avec deux variables indépendantes z , $\hat{r}$, est utilisé. À chaque coordonnée z , un modèle de particule adsorbante ($\hat{r}$, extradimensionnel) unique est supposé représentatif de toutes les particules à cette position dans le lit fixe.

5.3.2 Définition des équations physiques

Le module de génie des réactions chimiques disponible dans le logiciel est utilisé pour modéliser ce procédé d'adsorption d'ammoniac sur charbon actif. Comsol Multiphysics® travaille avec les équations suivantes :

- « Transport d'espèces diluées » par convection ($\mathbf{u}$) et dispersion ($\mathbf{D}_c$), lorsqu'il s'agit du domaine de la colonne :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla c + \nabla \cdot (-\mathbf{D}_c \nabla c) = \mathbf{R}_c \quad (5.1)$$

- « Lit de granulés réactifs » par diffusion $\mathbf{D}_{pe}$ pour le sous-domaine des particules :

$$\hat{r}^2 r_{pe}^2 \epsilon_{pe} \frac{\partial c_{pe}}{\partial t} + \nabla \cdot (-\hat{r}^2 \mathbf{D}_{pe} \nabla c_{pe}) = \hat{r}^2 r_{pe}^2 \mathbf{R}_{pe} \quad (5.2)$$

- « Transport d'espèces diluées » lorsqu'il s'agit du domaine du solide :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \mathbf{R}_q \quad (5.3)$$

où $\mathbf{R}_c$, $\mathbf{R}_{pe}$ et $\mathbf{R}_q$ ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) sont des termes sources.

Le tableau 5.2 met en relation les coefficients Comsol Multiphysics® des équations (5.1), (5.2) et (5.3) avec les termes équivalents des modèles définis dans le chapitre 2.

Tableau 5.2 – Définition des équations physiques dans Comsol Multiphysics®.

Modèle	Phase gaz			Particule			Solide
	u	D_c	R_c	ε_{pe}	D_{pe}	R_{pe}	R_q
M1	v	D_{ax}	$-\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b} \frac{\partial q}{\partial t}$	-	-	-	$k_{LDF}(q_e^* - q)$
M2	v	D_{ax}	$-\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b} \frac{3}{r_{pe}} k_f (c - c_{pe} _{\hat{r}=1}) \frac{1}{1+B_i}$	ε_{pe}^*	D_e	-	-
M3	v	D_{ax}	$-\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b} \frac{3}{r_{pe}} k_f (c - c_{pe}) \frac{1}{1+B_i}$	ε_{pe}	-	R_{pe}^*	$k_1(q_e^* - q)$
M4	v	D_{ax}	$-\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b} \frac{3}{r_{pe}} k_f (c - c_{pe} _{\hat{r}=1}) \frac{1}{1+B_i}$	ε_{pe}	D_e	$-(1 - \varepsilon_{pe}) \frac{\partial q}{\partial t}$	$k_1(q_e^* - q)$

$$\varepsilon_{pe}^* = \varepsilon_{pe} + (1 - \varepsilon_{pe}) \frac{\partial q_e^*}{\partial c^*}$$

$$R_{pe}^* = \frac{15D_e}{r_{pe}^2} (c - c_{pe}) \frac{Bi}{1+B_i} - (1 - \varepsilon_{pe}) \frac{\partial q}{\partial t}$$

Les expressions et les valeurs numériques des paramètres permettant de résoudre les équations des modèles sont données dans l'annexe B.

5.3.3 Définition des conditions initiales et aux limites

Les conditions initiales et aux limites des modèles : M1 équations (2.23)-(2.25); M2 équations (2.47)-(2.51); M3 équations (2.61)-(2.63) et M4 équations (2.64)-(2.68), sont fournies par référence aux conditions initiales et limites équivalentes du logiciel.

5.3.4 Spécification des variables de couplage

Une variable de couplage est utilisée pour faire correspondre les valeurs des domaines source et de destination, sachant que le domaine source est la particule et le domaine de destination est la colonne. Une variable générale est utilisée à la frontière ($\hat{r} = 1$) qui permet de récupérer la concentration à la surface de la particule appelée $c_{pe}|_{\hat{r}=1}$ ou c^* (voir l'équation 2.68). Cette concentration donnera lieu à un flux de matière entre la particule et la phase gaz.

5.3.5 Génération du maillage

Il est très important de générer un maillage adéquat pour obtenir des résultats précis sans nécessiter des calculs excessifs. Ainsi, Comsol Multiphysics® dispose de plusieurs options de taille des éléments du maillage parmi lesquelles on peut citer : grossier, normal et fin. Pour le modèle unidimensionnel, le maillage généré est de 27 éléments avec un maillage très fin dans la colonne granulaire comme le montre la figure 5.14.

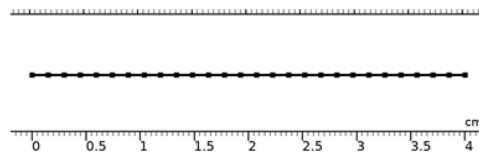


FIGURE 5.14 – Géométrie et maillage de la colonne.

5.3.6 Résolution numérique

Une fois les éléments définis à l'étape précédente, les valeurs de la concentration à chaque nœud seront estimées à l'aide d'une expression polynomiale. Il est essentiel de préciser dès le départ que le modèle dépend du temps afin de pouvoir voir comment la concentration varie en fonction du temps. Lors de la résolution numérique, des délais et des étapes de temps ont été définis. L'horizon de simulation est de 50000 s avec un pas de temps de 50 s, et les tolérances relatives et absolues sont fixées à 0,01 et 5×10^{-4} respectivement.

5.3.7 Simulations des fronts de percée d'adsorption d'ammoniac sur charbon actif dopé

Les résultats des simulations des différents modèles développés (voir le tableau 5.2) pour prédire les fronts de percée d'ammoniac sur charbon actif dopé à une concentration de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$ et à différents débits : 13,8; 9,0 et 4,4 L.min^{-1} , sont présentés sur la figure 5.15. Les valeurs numériques des paramètres utilisées pour résoudre ces modèles sont détaillées dans l'annexe B.

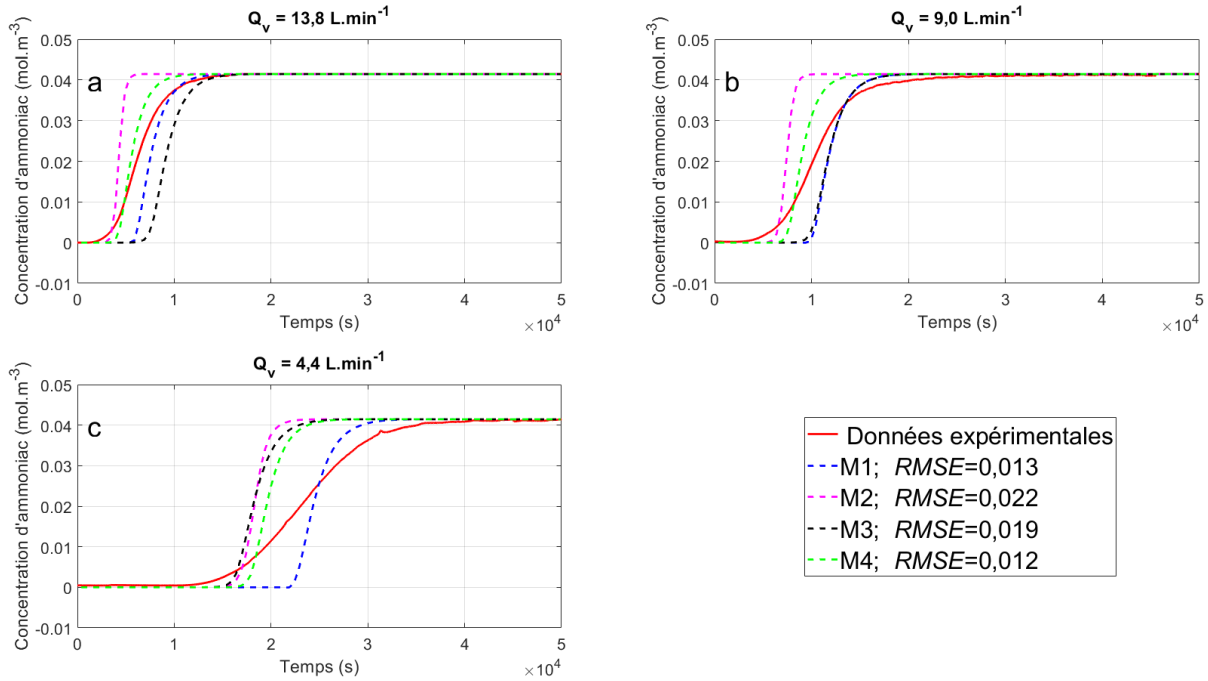


FIGURE 5.15 – Simulation de différents modèles développés des fronts de percée d'ammoniac sur charbon actif dopé à une concentration de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$ et différents débits (a) $13,8 \text{ L.min}^{-1}$, (b) $9,0 \text{ L.min}^{-1}$ et (c) $4,4 \text{ L.min}^{-1}$.

La figure 5.15 montre un mauvais accord entre les mesures et les prédictions des modèles dans le domaine de variation des données mesurées. Il convient de noter que, sur la base de la $RMSE$ globale calculée pour chaque modèle, il apparaît que (M4) Multi-échelles fickien > (M1) LDF > (M3) Multi-échelles LDF > (M2) fickien. Cela nous permet de conclure que le modèle multi-échelle donne de meilleures prédictions avec les valeurs des paramètres issues de

la littérature. De plus, le modèle M3 semble beaucoup moins impacté que les autres modèles par la variation du débit, ce qui peut s'expliquer par l'utilisation d'une seule coordonnée z pour résoudre ce qui se passe dans le gaz et dans la particule simultanément. Afin d'améliorer les prédictions de chaque modèle par une optimisation paramétrique, nous effectuons d'abord une analyse d'estimabilité des paramètres, puis leur identification, et enfin la validation des modèles identifiés.

Si on observe la figure 5.13, nous avons deux isothermes d'adsorption de l'ammoniac sur charbon actif : l'une mesurée dans des conditions sèches (mesures sur la thermobalance et représentée par la courbe "bleue") et l'autre mesurée dans des conditions sans prétraitement, c'est-à-dire certainement du charbon actif humide et du gaz humide (mesure des fronts de percée représentée par la courbe "rose"). L'isotherme d'adsorption mesurée dans des conditions sèches est utilisée dans tous les modèles pour représenter les fronts réalisés dans des conditions sans prétraitement. Or l'équilibre étant différent, le temps stoechiométrique de l'isotherme d'adsorption (courbe en "bleue") ne peut pas être égal au temps stoechiométrique obtenu des fronts expérimentaux sans prétraitement (courbe en "roses"). Cependant, en intégrant les fronts de percées prédits et en recalculant la quantité adsorbée, les valeurs sont très proches ($<5\%$) de celles des fronts expérimentaux sans prétraitement. Cela s'explique par le fait que lorsque le bilan de matière est établi pour déterminer la quantité d'adsorbat pour le front de percée mesuré, il est fait globalement, alors que dans la simulation des fronts de percée, il est fait localement où intervient la vitesse interstitielle. Il faut rappeler que cette vitesse dépend de la porosité du lit et que celle-ci présente des erreurs de mesure d'au moins 30% (voir l'annexe C). Dans notre cas, ces erreurs de mesure de la porosité se traduisent par le déplacement du front de percée prédit près du front expérimental. D'où l'importance de mesurer la porosité avec précision.

5.4 Analyse d'estimabilité des paramètres pour les modèles d'adsorption

Comme pour les isothermes d'adsorption, l'algorithme d'analyse d'estimabilité de Yao et al. (2003) a été appliqué aux fronts de percée, à la seule différence que la matrice Z a été remplie avec des sensibilités locales (Saltelli et al., 2008) en raison du temps de calcul coûteux pour résoudre les équations différentielles. Des points de départ ont donc été nécessaires pour mettre en place l'analyse de l'estimabilité des paramètres. Pour le coefficient k_{LDF} , il a été déterminé à partir de l'équation (B.23), tandis que pour les constantes c_{m2} , c_{m3} et c_{m4} , leurs valeurs sont déjà connues dans la corrélation proposée par Wakao et Funazkri (1978) et Rastegar et Gu (2017) respectivement. Dans cette étude, la valeur du seuil d'estimabilité est fixée à 0,04 comme dans (Bedel et al., 2017; Cardenas et al., 2020; Lei et al., 2013; Yao et al., 2003) car elle donne une bonne indication de la sensibilité réelle des modèles aux paramètres inconnus. Toutefois, il convient de rappeler qu'il existe dans la littérature des méthodes plus avancées et plus sophistiquées (Eghetesadi et al., 2013) pour éviter ce choix arbitraire, comme nous l'avons déjà expliqué et utilisé pour estimer les paramètres du modèle des isothermes d'adsorption, mais pour des raisons de facilité numérique, nous avons opté pour ce choix. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux suivants :

Tableau 5.3 – Analyse d’estimabilité des paramètres des modèles d’adsorption.

Modèle M1	Rank 1	Rank 2	Rank 3		
Paramètres	k_{LDF}, s^{-1}	c_{m3}	c_{m4}		
Valeurs initiales	9×10^{-4}	0,18	0,008		
Itération 1	181,9	17,8	3,8		
Itération 2	0	12,1	2,9		
Itération 3	0	0	2,0		
Modèle M2	Rank 1	Rank 2	Rank 3	Rank 4	
Paramètres	$D_M, m^2.s^{-1}$	c_{m3}	c_{m2}	c_{m4}	
Valeurs initiales	$2,1 \times 10^{-5}$	0,18	1,1	0,008	
Itération 1	473,5	117,9	199,5	32,2	
Itération 2	0	42,4	36,8	12,6	
Itération 3	0	0	10,5	3,2	
Itération 4	0	0	0	2,8	
Modèle M3	Rank 1	Rank 2	Rank 3	Rank 4	Rank 5
Paramètres	$D_M, m^2.s^{-1}$	c_{m2}	k_1, s^{-1}	c_{m3}	c_{m4}
Valeurs initiales	$2,1 \times 10^{-5}$	1,1	9×10^{-4}	0,18	0,008
Itération 1	1358,2	999,9	157,9	15,9	4,1
Itération 2	0	159,1	115,0	13,9	3,8
Itération 3	0	0	96,1	13,9	3,7
Itération 4	0	0	0	8,4	1,8
Itération 5	0	0	0	0	0,7
Modèle M4	Rank 1	Rank 2	Rank 3	Rank 4	Rank 5
Paramètres	k_1, s^{-1}	$D_M, m^2.s^{-1}$	c_{m2}	c_{m3}	c_{m4}
Valeurs initiales	9×10^{-4}	$2,1 \times 10^{-5}$	1,1	0,18	0,008
Itération 1	165,0	134,3	96,2	12,8	2,8
Itération 2	0	68,3	48,6	9,6	1,7
Itération 3	0	0	12,8	9,4	1,7
Itération 4	0	0	0	4,2	1,0
Itération 5	0	0	0	0	0,5

L’analyse de ces résultats indique que l’ordre d’estimabilité des paramètres de chaque modèle est donné comme suit : $k_{LDF} > c_{m3} > c_{m4}$ pour le modèle LDF (M1) ; $D_M > c_{m3} > c_{m2} > c_{m4}$ pour le modèle fickien (M2) ; $D_M > c_{m2} > k_1 > c_{m3} > c_{m4}$ pour le modèle de multi-échelles LDF (M3) et $k_1 > D_M > c_{m2} > c_{m3} > c_{m4}$ pour le modèle multi-échelles fickien (M4). Enfin, on remarque que tous les paramètres sont estimables à partir des mesures expérimentales disponibles.

5.5 Identification des paramètres à partir des fronts de percée mesurés

Les données expérimentales (voir la figure 5.1) utilisées correspondent à un ensemble de mesures avec quatre concentrations différentes d’ammoniac (0,066 ; 0,054 ; 0,041 et 0,029 mol.m⁻³) et trois débits différents (13,8 ; 9 et 4,4 L.min⁻¹), soit un total de 12 expériences pour identifier

les paramètres. La figure 5.16 compare les mesures expérimentales aux prédictions des modèles obtenues à l'aide des paramètres optimisés pour chaque modèle, en utilisant l'isotherme de Toth.

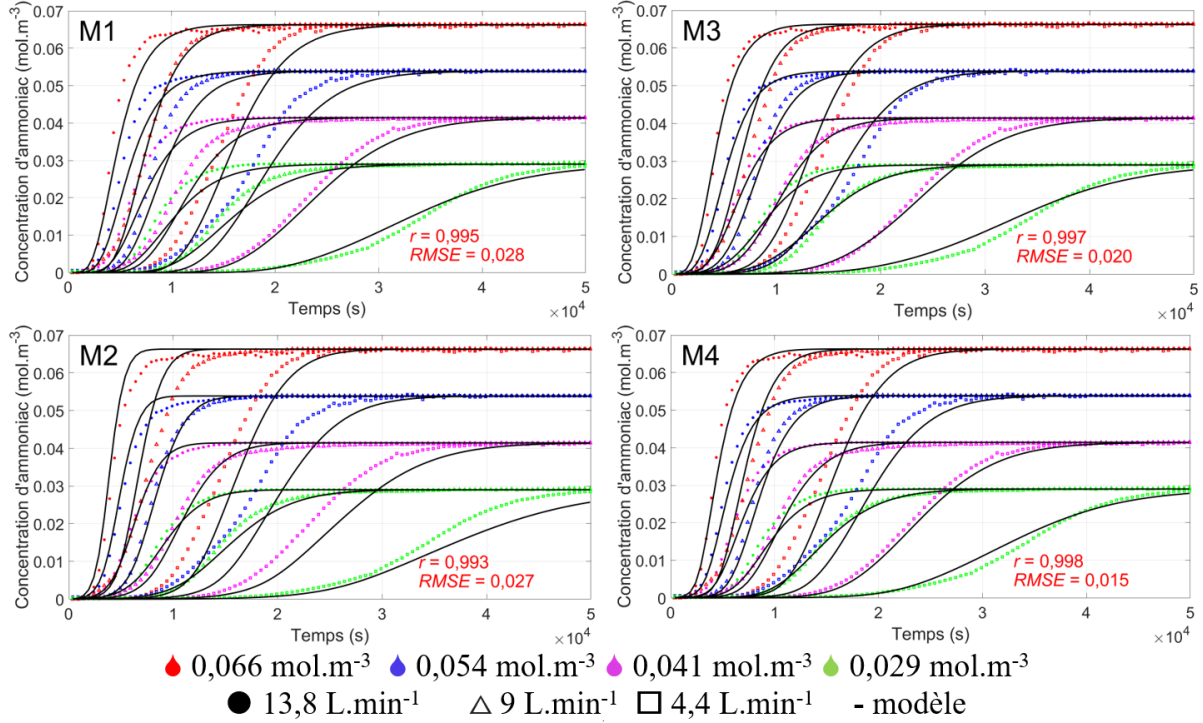


FIGURE 5.16 – Comparaison des fronts de percée prédits avec les données expérimentales pour différents modèles (M1) LDF, (M2) fickien, (M3) Multi-échelles LDF, (M4) Multi-échelles fickien.

Les valeurs optimisées des paramètres ainsi que leur intervalle de confiance à 95% (IC), la matrice de corrélation et le nombre adimensionnel de Biot matériel (B_i) de chaque modèle sont présentés dans les tableaux suivants :

Tableau 5.4 – Valeurs identifiées des paramètres du modèle LDF - M1.

Paramètres	Valeur	IC (95%)	Matrice de corrélation		
			k_{LDF}	c_{m3}	c_{m4}
k_{LDF}, s^{-1}	$6,6 \times 10^{-4}$	$\pm 2,9 \times 10^{-5}$	1		
c_{m3}	$4,9 \times 10^{-3}$	$\pm 4,7 \times 10^{-4}$	-0,05	1	
c_{m4}	$6,9 \times 10^{-4}$	$\pm 2,8 \times 10^{-4}$	-0,18	-0,96	1

Tableau 5.5 – Valeurs identifiées des paramètres du modèle fickien - M2.

$B_i = 2, 2$			Matrice de corrélation			
Paramètres	Valeur	IC (95%)	c_{m2}	c_{m3}	c_{m4}	D_M
c_{m2}	1,33	$\pm 0,20$	1			
c_{m3}	0,0114	$\pm 0,003$	-0,11	1		
c_{m4}	$2,3 \times 10^{-4}$	$\pm 5,7 \times 10^{-5}$	-0,10	-0,95	1	
$D_M, m^2.s^{-1}$	$3,2 \times 10^{-5}$	$\pm 1,8 \times 10^{-6}$	-0,97	0,09	0,05	1

Tableau 5.6 – Valeurs identifiées des paramètres du modèle multi-échelles LDF - M3.

$B_i = 0,83$			Matrice de corrélation				
Paramètres	Valeur	IC (95%)	k_1	c_{m_2}	c_{m_3}	c_{m_4}	D_M
k_1, s^{-1}	$9,1 \times 10^{-4}$	$\pm 5,9 \times 10^{-5}$	1				
c_{m_2}	1,94	$\pm 0,63$	-0,52	1			
c_{m_3}	0,005	$\pm 0,001$	-0,46	0,76	1		
c_{m_4}	$6,7 \times 10^{-4}$	$\pm 2,3 \times 10^{-4}$	0,46	-0,76	-0,98	1	
$D_M, m^2.s^{-1}$	$6,9 \times 10^{-5}$	$\pm 1,9 \times 10^{-5}$	0,51	-0,98	-0,76	0,80	1

Tableau 5.7 – Valeurs identifiées des paramètres du modèle multi-échelles fickien - M4.

$B_i = 0,84$			Matrice de corrélation				
Paramètres	Valeur	IC (95%)	k_1	c_{m_2}	c_{m_3}	c_{m_4}	D_M
k_1, s^{-1}	$8,9 \times 10^{-4}$	$\pm 6,6 \times 10^{-5}$	1				
c_{m_2}	1,09	$\pm 0,78$	0,22	1			
c_{m_3}	0,005	$\pm 0,001$	0,15	0,20	1		
c_{m_4}	$7,5 \times 10^{-4}$	$\pm 9,9 \times 10^{-5}$	-0,30	-0,06	-0,94	1	
$D_M, m^2.s^{-1}$	$7,5 \times 10^{-5}$	$\pm 4,1 \times 10^{-5}$	-0,25	-1,00	-0,21	0,07	1

Les valeurs des intervalles de confiance étant inférieures aux valeurs des paramètres, nous pouvons considérer que la détermination des paramètres se fait avec une bonne précision et avec des coefficients de corrélation globalement faibles. Par ailleurs, l'estimation du coefficient de dispersion axiale pourrait se faire avec une autre corrélation que celle utilisée ici (voir tableau 1.69) et permettrait d'avoir éventuellement des erreurs relatives plus faibles. Il faut garder à l'esprit qu'une augmentation du coefficient de dispersion axiale allant jusqu'à 10 fois plus que celles prévues théoriquement entraîne un élargissement des fronts prédits. En observant la forme des fronts obtenus avec des paramètres estimés à l'aide de corrélations sur la figure 5.15, il est clair que l'écart entre les prédictions des modèles et les données expérimentales peut s'expliquer notamment par la non prise en compte de quantité adsorbée par l'adsorption physique sur l'isotherme globale et des erreurs sur l'estimation de la porosité des particules. Malgré cet écart, les coefficients de dispersion axiale résultants (voir le tableau 5.8) obtenus pour différents débits de gaz sont conformes avec les ordres de grandeur rapportés dans la littérature, par exemple Knox et al. (2016); Valdés-Solís et al. (2004).

Tableau 5.8 – Valeurs du coefficient de transfert de matière externe du film et de la dispersion axiale à différents débits.

Modèle	M1	M2		M3		M4	
$Q_v, L.min^{-1}$	$D_{ax}, m^2.s^{-1}$	$D_{ax}, m^2.s^{-1}$	$k_f, m.s^{-1}$	$D_{ax}, m^2.s^{-1}$	$k_f, m.s^{-1}$	$D_{ax}, m^2.s^{-1}$	$k_f, m.s^{-1}$
13,8	0,037	0,026	0,18	0,035	0,24	0,033	0,15
9	0,027	0,018	0,15	0,025	0,19	0,024	0,13
4,4	0,015	0,009	0,11	0,014	0,14	0,014	0,10

La figure 5.16 montre que les prédictions des quatre modèles sont globalement en bon ac-

cord avec les mesures expérimentales. On peut également constater que plus la concentration d'ammoniac et le débit augmentent, plus le front de percée est raide. Le modèle qui décrit le mieux le phénomène d'adsorption d'ammoniac sur charbon actif dopé est le modèle M4 (modèle multi-échelles fickien), car il prend en compte les trois échelles : la phase gazeuse de la colonne, la phase gazeuse et la phase solide de la particule. Le coefficient de corrélation est proche de 1 ($r = 0,998$) et l'erreur $RMSE$ est faible (0,015). Par ailleurs, la valeur du nombre de Biot pour ce modèle est comprise entre 0,1 et 3 ; le mécanisme d'adsorption est par conséquent contrôlé à la fois par le transfert externe dans le film et par le mécanisme de diffusion interne. C'est également le cas du modèle M3 (modèle multi-échelle LDF) qui donne de bons résultats très proches de ceux du modèle M4.

En revanche, le procédé d'adsorption est contrôlé par le mécanisme de diffusion interne pour le modèle de M2 (modèle de fickien) puisque le nombre de Biot s'approche à 3. Le coefficient de diffusion moyen du mélange de gaz D_M est faible, mais sa valeur est conforme avec les données de la littérature (Cussler, 2009). Il convient également de noter que le modèle M1 (LDF) s'adapte très bien au procédé d'adsorption avec des valeurs des paramètres identifiées proches de celles de la littérature (Kärger et al., 2012; Yang, 1997). Ce modèle ne permet pas de comprendre tous les différents mécanismes mis en jeu dans la colonne d'adsorption puisque toutes les résistances de transfert de matière sont représentées par un seul coefficient global et considère également la particule comme une sphère solide "non poreuse". De plus, un écart non négligeable entre les prédictions et les mesures, surtout à faibles débit et concentration, est observé. Les écarts entre les mesures et les modèles de prédiction M1 et M3 peuvent probablement s'expliquer par l'erreur commise dans l'estimation de la vitesse interstitielle utilisée dans les modèles (voir Annexe C). En effet, cette vitesse s'exprime en fonction de la vitesse superficielle du gaz et de la porosité de la colonne qui dépend de la porosité de la particule entre autres. Cette dernière est mesurée avec une erreur qui peut être estimée à 15%. En tenant compte des erreurs de mesure de la masse volumique apparente du lit et de celle du charbon actif solide, l'erreur sur la porosité du lit, et par conséquent sur la vitesse interstitielle (l'erreur sur la mesure du débit de gaz est supposée très faible), peut atteindre jusqu'à 30%. Grâce aux modèles M2 et M4, il est possible d'accéder aux profils radiaux de la concentration d'ammoniac dans la particule (voir la figure 5.17), ce qui n'est pas le cas des modèles M1 et M3 où l'on considère que sa valeur est constante dans toute la particule.

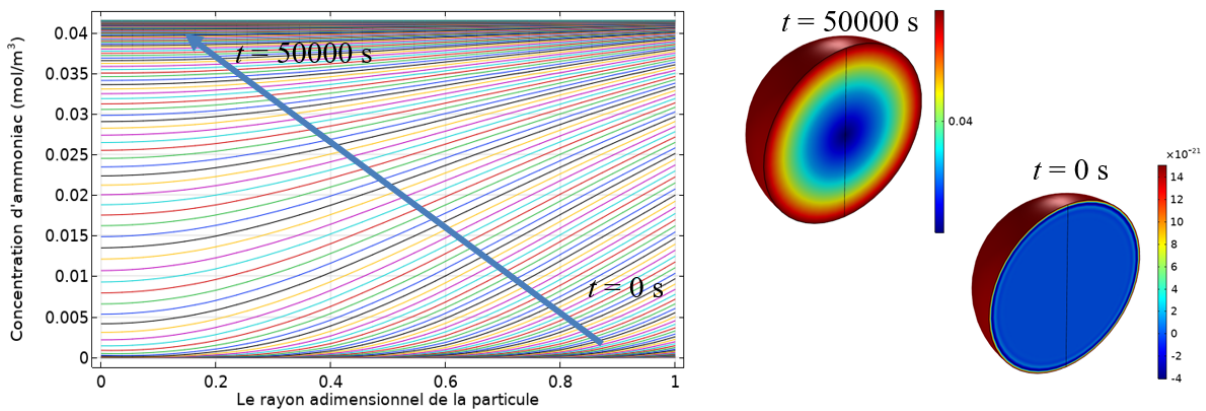


FIGURE 5.17 – Profil radial de la concentration d'ammoniac dans la particule de charbon actif dopé.

La figure 5.17 à gauche montre les profils de concentration dans la particule de 0 à 50000 secondes. Chaque ligne représente un incrément de 100 s par rapport à la ligne précédente. Au temps $t = 0$ s, la concentration est faible, et au temps $t = 50000$ s, elle est égale à la concentration d'ammoniac dans le fluide. On voit que la concentration dans la particule n'est pas constante en fonction du temps. La figure 5.17 à droite montre les profils de concentration à l'intérieur de la particule pour deux temps caractéristiques, avec une concentration élevée à la surface et une plus faible au centre de la particule.

5.5.1 Influence du modèle d'isotherme d'adsorption

Suite aux raison des résultats préliminaires sur l'utilisation des modèles des isothermes de Sips et de Toth (voir la section 4.3.6), nous avons travaillé qu'avec l'isotherme Toth, mais que se passerait-il si nous utilisions le modèle isotherme Sips ? Pour répondre à cette question,, nous avons utilisé le modèle LDF (M1) et identifié les paramètres du modèle. Les résultats sont présentés sur la figure 5.18.

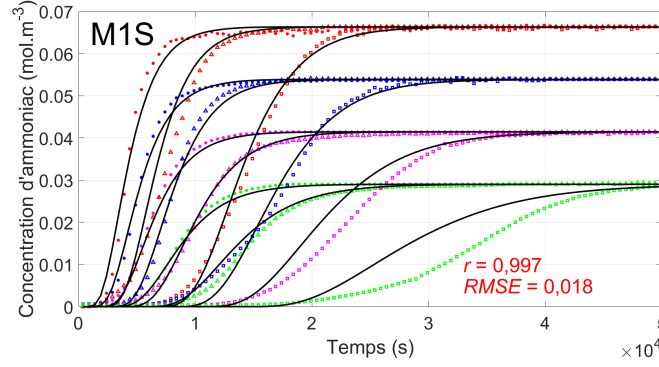


FIGURE 5.18 – Comparaison des fronts de percée prédits avec les données expérimentales utilisant l'isotherme de Sips dans le modèle LDF (M1S).

Les valeurs optimisées, ainsi que les intervalles de confiance (IC) à 95 % et la matrice de corrélation sont présentées dans le tableau 5.9.

Tableau 5.9 – Valeurs des paramètres identifiées du modèle LDF - M1S.

Paramètres	Valeur	IC (95%)	Matrice de corrélation		
			k_{LDF}	c_{m3}	c_{m4}
k_{LDF}, s^{-1}	$6,7 \times 10^{-4}$	$\pm 2,9 \times 10^{-5}$	1		
c_{m3}	0,011	$\pm 3,0 \times 10^{-4}$	-0,25	1	
c_{m4}	$1,7 \times 10^{-3}$	$\pm 5,9 \times 10^{-4}$	-0,31	-0,81	1

En comparant les tableaux 5.4 et 5.9, on constate que les valeurs des paramètres identifiés sont similaires. Les résultats du coefficient de corrélation de Pearson proche de 1 ($r = 0,997$) et la valeur de l'erreur $RMSE$ faible (0,018) présentés sur la figure 5.18 montrent un meilleur accord entre les mesures et les prédictions que celui obtenu avec l'isotherme de Toth. Cependant, il faut noter qu'il y a des problèmes numériques à faibles concentrations comme le montre la figure

5.19, le temps de calcul (simulations effectuées sur un ordinateur avec un processeur Xeon® Bronze 3106 1,7 GHz double) est très élevé (17 min) par rapport au cas où l'isotherme de Toth est utilisée et qui ne prend qu'environ 10 s pour converger.

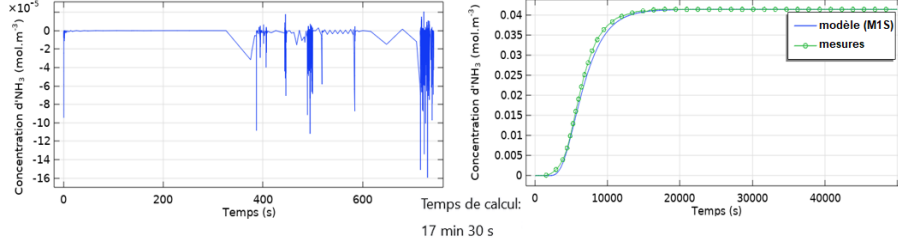


FIGURE 5.19 – Comparaison des fronts de percée prédits et mesurés à une concentration de 0,041 mol.m⁻³ et un débit de 13,8 L.min⁻¹ utilisant l'isotherme Sips dans le modèle LDF (M1S).

Pour résoudre ce problème, nous proposons d'utiliser le concept de pente locale déjà décrit dans le chapitre 2. Nous avons ainsi tracé la pente locale ($\partial \bar{q}/\partial c$ et $\partial q_e^*/\partial c$) en fonction de la concentration d'ammoniac à différents débits d'alimentation de la colonne comme suit :

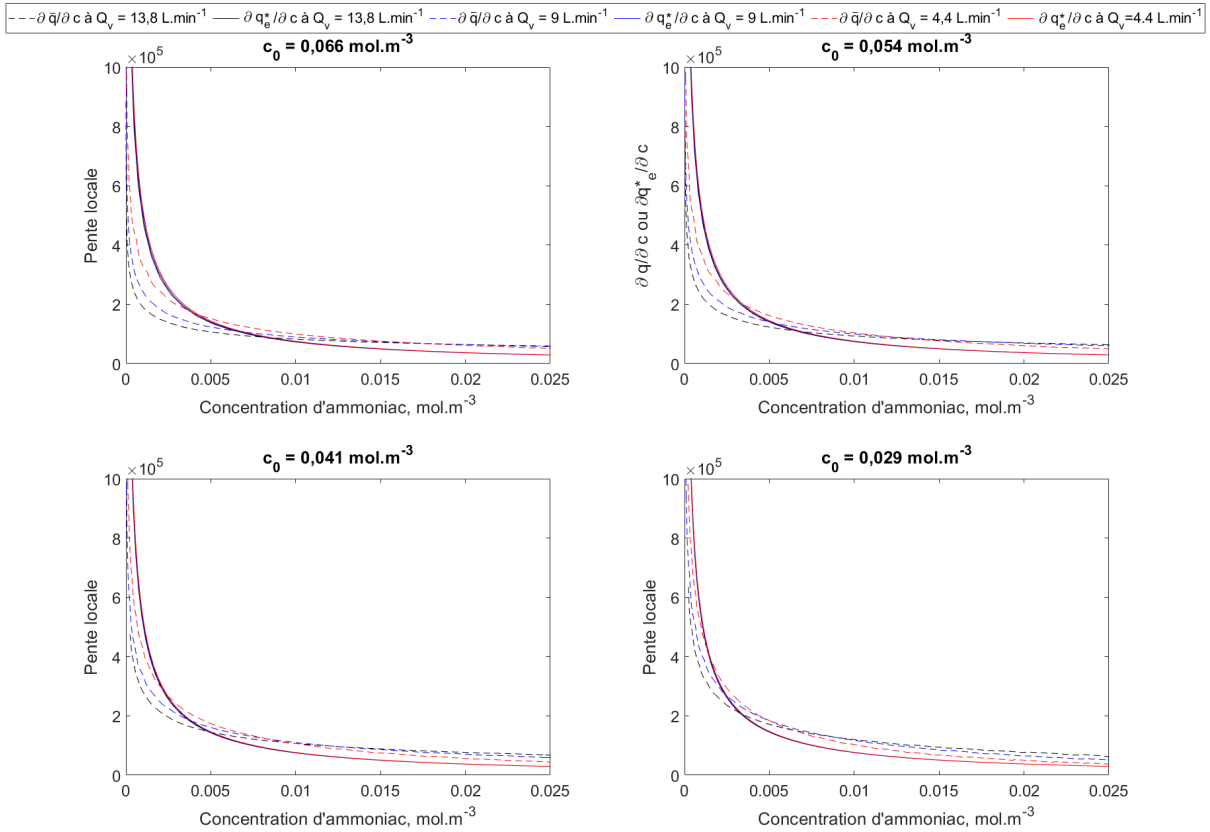


FIGURE 5.20 – Représentation de la pente locale à différentes concentrations d'ammoniac et à différents débits d'alimentation du gaz.

On constate qu'à partir d'une concentration supérieure à 0,01 mol.m⁻³ la pente locale devient

plate dans tous les cas étudiés. À ce point, la valeur de la pente locale moyenne ($\bar{k}_{pe}$) est $8,76 \times 10^4$. De plus, la figure 4.5 permet de vérifier qu'à partir de ce point, il y a une proportionnalité entre la quantité adsorbée et la concentration d'ammoniac, ainsi qu'une plus grande résistance de transfert de matière aux faibles concentrations. Cela nous permet de nous affranchir de l'équation dans le solide et de reformuler l'équation (2.13) du modèle LDF en tenant compte de la pente locale dans le terme d'accumulation dans la particule comme suit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial(vc)}{\partial z} = -\frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \bar{k}_{pe} \frac{\partial c}{\partial t} \quad (5.4)$$

Cette équation (5.4) est complétée par les conditions initiales et aux limites dans la colonne :

- à $t = 0$:

$$c = 0, \forall z \quad (5.5)$$

- à $z = 0$:

$$-D_{ax} \frac{\partial c}{\partial z} = v(c_0 - c) \quad (5.6)$$

- à $z = L$:

$$\frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad (5.7)$$

À titre d'exemple sur la figure 5.21, nous avons comparé les fronts de percés mesurés et prédits à une concentration de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$ et un débit d'alimentation du gaz de $13,8 \text{ L.min}^{-1}$, en utilisant la pente locale dans le modèle.

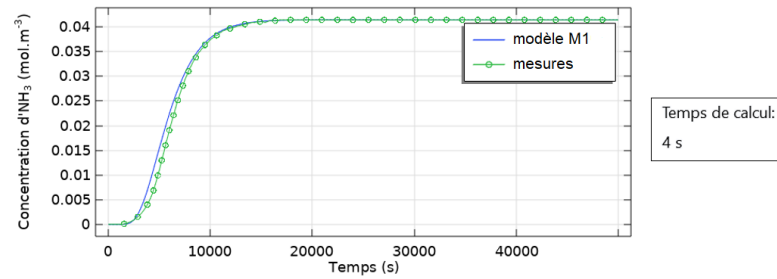


FIGURE 5.21 – Comparaison des fronts de percée mesurés et prédits à une concentration de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$ et un débit d'alimentation du gaz de $13,8 \text{ L.min}^{-1}$, en utilisant la pente locale dans le modèle (M1).

Il est intéressant de noter que cette approche permet de gagner du temps de calcul en passant de 17 min à 4 s. Cependant, elle ne permet pas de comprendre les mécanismes mis en jeu dans le procédé d'adsorption. En d'autres termes, ce modèle peut être utilisé lorsque l'étape limitante n'est pas l'adsorption.

5.5.2 Analyse des résistances aux transferts de matière

En utilisant l'équation 1.60, les temps caractéristiques des différentes résistances au transfert de matière du procédé d'adsorption d'ammoniac sur charbon actif peut être estimé. Les résultats

de l'estimation sont présentés dans le tableau 5.10.

Tableau 5.10 – Temps caractéristiques des différentes résistances au transfert de matière.

Q_v L.min	k_{LDF} 10^{-5} s	$\bar{k}_{pe}$ 10^4	r_{pe} mm	r_μ μm	k_f m.s $^{-1}$	D_e 10^{-4} m ^{2} .s $^{-1}$	k_1 10^{-4} s $^{-1}$	t_{k_f} s	t_{mp} s	t_μ s
13,8	6,6	8,7	0,6	2,5	0,15	2,21	8,9	0,0013 8,68%	0,0011 7,02%	0,013 84,29%
9	6,6	8,7	0,6	2,5	0,13	2,21	8,9	0,0015 9,89%	0,0011 6,92%	0,013 83,18%
4,4	6,6	8,7	0,6	2,5	0,10	2,21	8,9	0,0020 12,49%	0,0011 6,72%	0,013 80,78%

t_{k_f} (s) est le temps caractéristique pour les résistances de transfert externe, t_{mp} (s) est le temps caractéristique de la diffusion macroporeuse et t_μ (s) est le temps caractéristique de la diffusion microporeuse ou intra-cristalline.

Comme le montre le tableau 5.10, la résistance globale au transfert de matière est contrôlée à 80 % par la diffusion dans les cristaux de charbon actif, de sorte que : $(1/\bar{k}_{pe}k_{LDF}) \approx (r_\mu^2/15D_\mu\bar{k}_{pe})$. Alors que les 20 % restants sont contrôlés par la résistance au transfert externe dans le film et la diffusion dans la particule $(r_{pe}^2/3k_f) \geq (r_{pe}^2/15D_e)$. Ce point signifie que les paramètres estimés à un débit compris entre 4,4 et 13,8 L.min $^{-1}$ peuvent être utilisés pour prédire avec précision les fronts de percée pour des débits plus élevés ou plus faibles car le transfert de matière dans le cristal est le facteur limitant du procédé. De plus, la valeur estimée du coefficient de diffusion intracristalline D_μ est de l'ordre de $3,7 \times 10^{-16}$ m ^{2} .s $^{-1}$, cette valeur se trouve dans l'ordre de grandeur rapporté dans la littérature (Henley et al., 2011).

5.6 Validation des modèles

Les modèles identifiés sont ensuite validés à l'aide de mesures supplémentaires des fronts de percée effectuées à trois débits de gaz 17, 15 et 7 L.min $^{-1}$ et deux concentrations 0,021 et 0,012 mol.m $^{-3}$, différents de ceux utilisés pour l'identification des paramètres. Les valeurs optimisées des paramètres présentées dans les tableaux 5.4 à 5.7 sont utilisées pour simuler ces fronts. La figure 5.22 montre la comparaison entre les fronts prédits et mesurés à différents débits de gaz et concentration d'ammoniac.

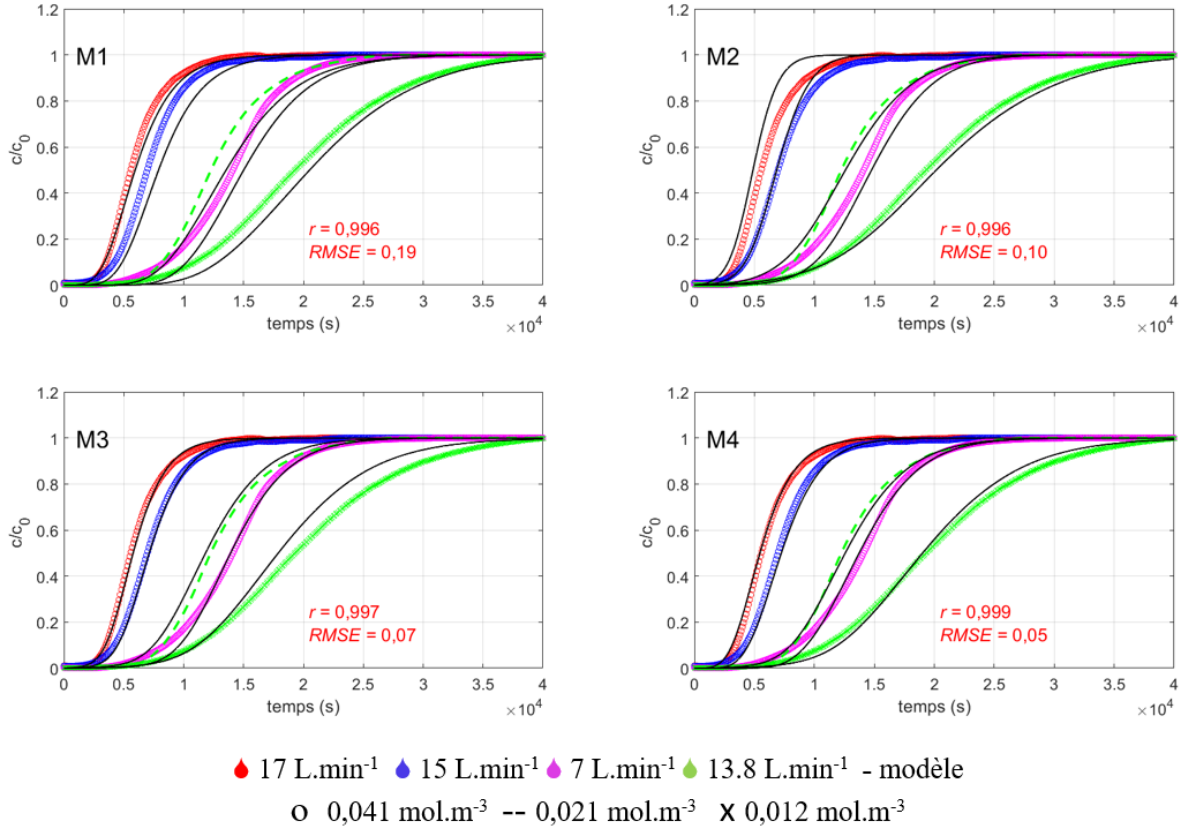


FIGURE 5.22 – Validation des modèles en comparant les fronts de percée prédits avec des mesures expérimentales à différents débits de gaz et concentrations d'ammoniac.

Les valeurs élevées obtenues pour le coefficient de Pearson (proche de l'unité, $r \geq 0,996$) et les valeurs faibles du $RMSE$ (au maximum 19%) montrent l'excellente qualité de prédiction des modèles développés. La distribution des données des fronts prédits et mesurés sont au cœur de nombreux tests d'hypothèses de validation. Par exemple, le test t de Student, le test F de Fisher-Snedecor, le test T de Hotelling, supposent que les variables aléatoires obéissent à une loi normale. L'ensemble des écarts entre les distributions des modèles et des expériences est généralement analysé par le test khi-deux, qui suit également une distribution normale. Pour utiliser des tests de probabilité paramétriques afin de valider les modèles, la première chose à démontrer est que les modèles et les mesures suivent une distribution normale. Pour contourner ce problème, le test de Kolmogorov-Smirnov est utilisé, qui n'est pas soumis à ces restrictions et qui est facile à appliquer. Les détails du test de validation pour la distribution normale des modèles et des mesures sont expliqués dans l'annexe D. Le test de Kolmogorov est utilisé pour valider statistiquement les modèles. L'hypothèse nulle (H_0) a été définie comme suit : les fronts de percée prédits et mesurés ont la même distribution avec une probabilité de 95%. Alors que l'hypothèse alternative (H_1) est la suivante : les fronts de percée prédits et mesurés n'ont pas la même distribution avec une probabilité de 95%.

Dans cette étude, la performance du modèle a été évaluée selon différents critères qui sont détaillés ci-dessous :

- L'indice d'agrément (IA), qui représente l'erreur quadratique moyenne et l'erreur potentielle ([Willmott, 1981](#)), est donné par l'équation suivante :

$$IA = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n_m} (y_i^{mes} - \hat{y})^2}{\sum_{i=1}^{n_m} \left(|\hat{y} - \bar{y}_i| + |y_i^{mes} - \bar{y}_i^{mes}| \right)^2} \quad (5.8)$$

Comme r , la valeur de l'indice d'agrément varie entre 0 et 1, plus sa valeur est élevée, meilleure est la corrélation entre les valeurs mesurées et prédites.

- Pour réduire l'effet des termes carrés, [Willmott et al. \(2012\)](#) proposent d'utiliser l'indice d'agrément modifié (IAM) qui est défini par la relation suivante :

$$IAM = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n_m} |y_i^{mes} - \hat{y}_i|}{\sum_{i=1}^{n_m} \left(|\hat{y}_i - \bar{y}_i| + |y_i^{mes} - \bar{y}_i^{mes}| \right)} \quad (5.9)$$

- Pour terminer, le test de khi deux non linéaire (χ^2) qui compare les distributions entre les mesures et les prédictions du modèle. Cette fonction est très importante dans la détermination du meilleur ajustement des modèles. La valeur de cette fonction est obtenue à partir de l'équation suivante ([Ayawei et al., 2017](#)) :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n_m} \frac{(y_i^{mes} - \hat{y}_i)^2}{y_i^{mes}} \quad (5.10)$$

où n_m est le nombre de points des expériences, n_k représente des conditions opératoires (la température, le débit ou la concentration par exemple), l'exposant "mes" fait référence aux valeurs mesurées du modèle, $\bar{y}^{mes}$ et $\bar{\hat{y}}$ sont les valeurs moyennes des données mesures et prédites, respectivement.

Les valeurs de khi-deux (χ^2), la divergence (D_n), les indices de performance (IA et IAM) et les temps de percée ($t_{p_{mod}}$, $t_{p_{mes}}$) des fronts mesurés et prédits sont présentés dans le tableau [5.11](#).

Tableau 5.11 – Critères de performance et validation des modèles de prédiction.

Modèle LDF - M1						Modèle fickien - M2				
Q_v L.min ⁻¹	17	15	7	13,8		17	15	7	13,8	
c_0 mol.m ⁻¹	0,041			0,021	0,012	0,041			0,021	0,012
χ^2	0,001	0,032	0,009	0,004	0,007	0,008	0,013	0,005	0,012	0,001
D_n	0,076	0,149	0,128	0,127	0,076	0,088	0,053	0,095	0,048	0,046
IA	0,996	0,995	0,996	0,996	0,998	0,991	0,998	0,996	0,999	0,999
IAM	0,979	0,954	0,955	0,961	0,961	0,937	0,980	0,970	0,984	0,975
t_{pmes}	3400	4200	8400	8200	10900	3400	4200	8400	8200	10900
t_{pmod}	3300	4800	10200	8500	12800	2800	4200	10000	7300	11100

Modèle multi-échelles LDF - M3						Modèle multi-échelles fickien - M4				
Q_v L.min ⁻¹	17	15	7	13,8		17	15	7	13,8	
c_0 mol.m ⁻¹	0,041			0,021	0,012	0,041			0,021	0,012
χ^2	0,0003	0,018	0,003	0,005	0,004	0,001	0,020	0,003	0,002	0,002
D_n	0,038	0,027	0,054	0,068	0,099	0,048	0,052	0,047	0,038	0,040
IA	0,999	0,999	0,999	0,999	0,997	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
IAM	0,988	0,987	0,989	0,979	0,958	0,986	0,982	0,988	0,991	0,978
t_{pmes}	3400	4200	8400	8200	10900	3400	4200	8400	8200	10900
t_{pmod}	3400	4400	9600	7400	11100	3100	4400	9300	8000	11900

Par ailleurs, la valeur critique de la divergence (D_n^*) du test de Kolmogorov-Smirnov est pour un nombre de mesures expérimentales (n), et un niveau de signification du test (5%), est donnée par $D_n^* = \frac{1,36}{\sqrt{n}}$ et égale à 0,06. Dans le tableau 5.11 les valeurs en gras de la divergence calculée sont inférieures à la valeur critique, ce qui signifie que nous ne pouvons pas rejeter l'hypothèse nulle (H_0), c'est-à-dire que nous pouvons affirmer avec une probabilité de 95% que les fronts de percée prédits et mesurés ont la même distribution. En plus, les indices de performance IA et IAM proches de l'unité et une très faible valeur de khi-deux χ^2 permettent de confirmer le bon accord entre les prédictions des modèles et les mesures expérimentales. Le modèle de prédiction le plus performant est sans aucun doute le modèle multi-échelle fickien (M4) car il a été validé statistiquement par tous les tests. D'autre part, nous constatons que le modèle LDF, malgré ses bons coefficients de performances, n'a pas été validé statistiquement au niveau de signification de 5%. Cela se reflète sur l'erreur entre les temps de percée prédit et mesuré qui est de (20%) comparée aux autres modèles.

Les modèles qui sont identifiés et validés peuvent maintenant être utilisés comme des outils pour prédire le temps de percée dans une colonne d'adsorption d'ammoniac avec du charbon actif dopé afin de protéger les opérateurs travaillant dans un environnement pollué en ammoniac. Ces modèles peuvent également être utilisés pour étudier l'effet de différentes conditions de fonctionnement telles que la température, la concentration, le débit, la porosité, la géométrie du lit.

5.7 Effet du débit d'alimentation

Le modèle multi-échelles fickien (M4) validé au niveau de signification du test (5%) a été utilisé pour déterminer la concentration d'ammoniac en sortie de colonne en fonction des différentes conditions opératoires. Ce modèle est utilisé car c'est le seul modèle entièrement validé dans la section précédente et parce qu'il fournit les meilleurs indicateurs de performance. La figure 5.23 montre l'effet du débit d'alimentation sur les fronts de percée prédits à différentes concentrations d'ammoniac.

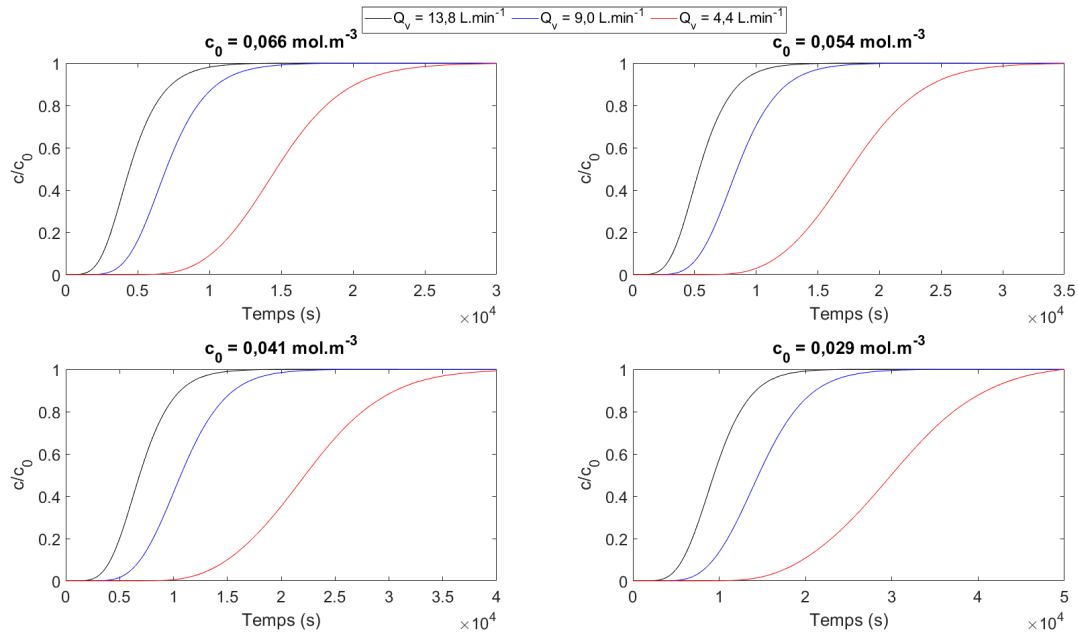


FIGURE 5.23 – Effet du débit d'alimentation de la colonne en utilisant le modèle multi-échelle.

Cette figure permet de constater qu'à mesure que le débit augmente, la percée se produit plus rapidement. Le temps de percée diminue en raison de la diminution du temps de séjour du fluide dans la colonne, ce qui ne permet plus d'atteindre l'équilibre d'adsorption à haut débit. Afin d'établir les meilleures conditions opératoires pour capter le maximum d'ammoniac le concept d'efficacité de colonne détaillé dans le chapitre 3 (voir la section 3.6.2) a été utilisé. Elle est basée sur le concept conventionnel de la longueur de lit inutilisé (L_{UB}) à l'aide de l'équation (3.11). La figure 5.24 représente l'effet du débit d'alimentation sur l'efficacité de la colonne à une concentration d'ammoniac de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$.

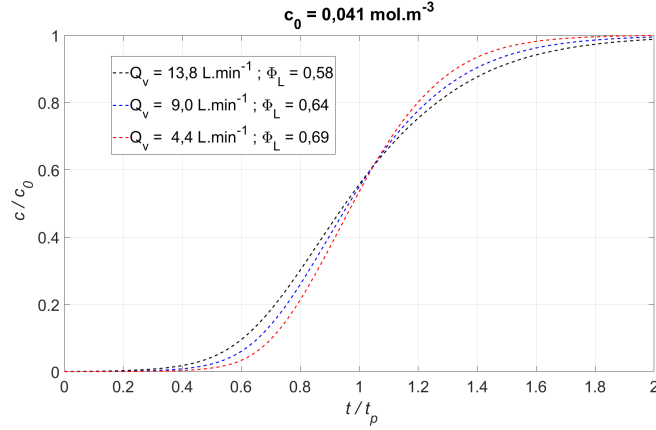


FIGURE 5.24 – Effet du débit d'alimentation sur l'efficacité de la colonne à une concentration d'ammoniac de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$.

Un débit d'alimentation plus grand conduit à un déplacement plus rapide de la zone de transfert de matière, ce qui diminue l'efficacité de la colonne comme le montre sur la figure 5.24. Inversement, un débit plus faible du gaz d'alimentation s'accompagne d'un transport plus lent des molécules d'ammoniac, ce qui allonge le temps de percée et donc augmente le temps de diffusion du gaz dans la particule et par conséquent l'efficacité de la colonne (Babu et Gupta, 2005).

5.8 Effet de la concentration d'ammoniac en entrée

L'effet de la concentration d'ammoniac à l'entrée de la colonne est montré dans la figure 5.25. Les concentrations d'ammoniac considérées sont $0,066$; $0,054$; $0,041$ et $0,029 \text{ mol.m}^{-3}$ à différents débits. La figure montre qu'à mesure que la concentration d'ammoniac à l'entrée augmente de $0,029$ à $0,066 \text{ mol.m}^{-3}$, le temps de percée diminue. À des concentrations d'alimentation plus élevées, on observe des fronts de percée plus raides en raison du flux plus faible de transfert de matière de l'ammoniac à la surface des particules, dû à la force motrice plus faible. En outre, à des concentrations plus élevées, le gradient isotherme est plus faible, ce qui entraîne une force motrice plus élevée dans les pores. Par conséquent, l'équilibre est atteint plus rapidement à des valeurs de concentration d'adsorbat plus élevées.

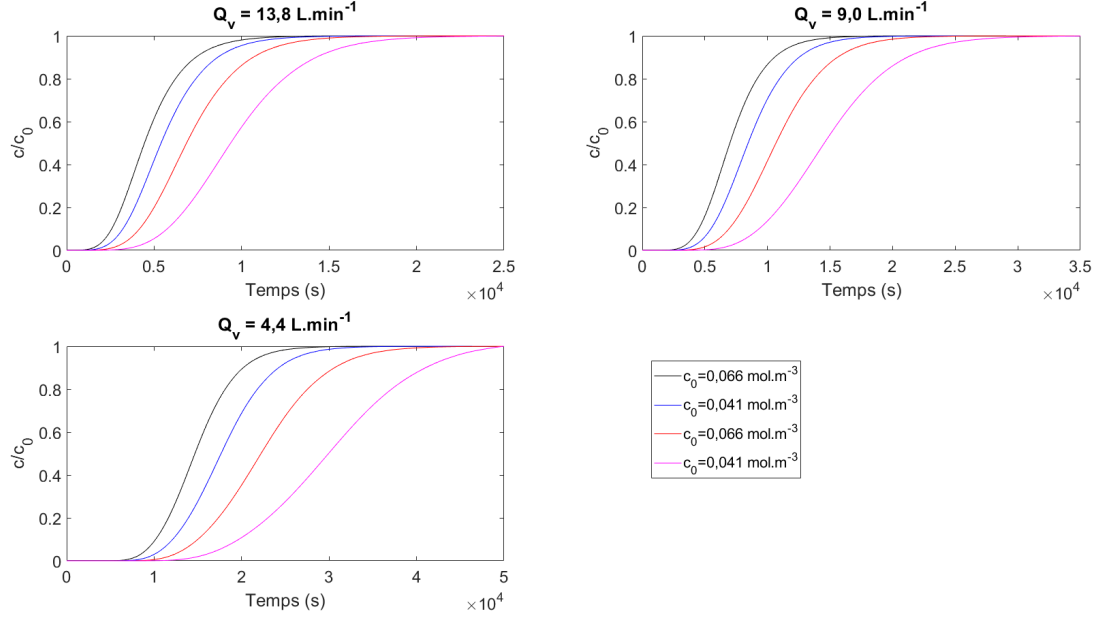


FIGURE 5.25 – Effet de la concentration d'ammoniac en entrée en utilisant le modèle multi-échelles.

À titre d'exemple, les effets de la concentration d'ammoniac en entrée sur l'efficacité de la colonne à un débit de gaz de $13,8 \text{ L.min}^{-1}$ sont illustrés sur la figure 5.26.

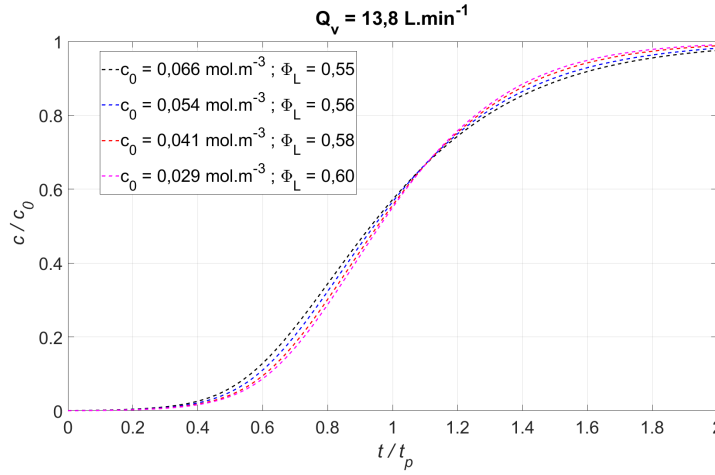


FIGURE 5.26 – Effet de la concentration d'ammoniac à l'entrée sur l'efficacité de la colonne à un débit de gaz de $13,8 \text{ L.min}^{-1}$.

L'efficacité (Φ_L) (voir l'équation (3.11)) de la capture de l'ammoniac dans la colonne d'adsorption a diminué de 60 à 55 % avec une augmentation de la concentration initiale d'ammoniac de $0,029 \text{ mol.m}^{-3}$ à $0,066 \text{ mol.m}^{-3}$ respectivement. Le charbon actif se sature plus rapidement à des concentrations d'ammoniac plus élevées. Alors que pour une faible concentration initiale d'ammoniac, la percée se produit plus tard et la surface de l'adsorbant se sature en un temps relativement plus long. Cela est probablement lié à la disponibilité de sites d'adsorption autour

ou à l'intérieur des particules de charbon actif qui sont capables de capturer l'ammoniac à un temps de saturation inférieur (Gupta et Babu, 2009).

5.9 Effet de la longueur du lit

L'effet de la longueur du lit sur l'efficacité de la colonne à un débit de gaz de $13,8 \text{ L.min}^{-1}$ et une concentration d'ammoniac de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$ sur la figure 5.27. Les longueurs du lit considérées sont de 4, 6 et 8 cm.

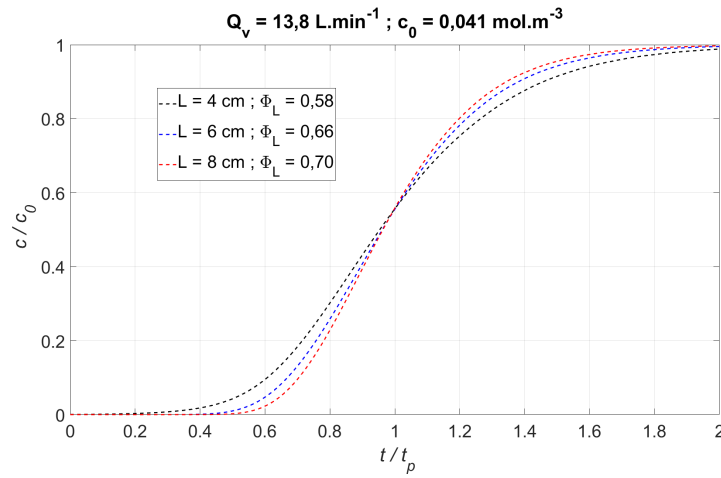


FIGURE 5.27 – Effet de la longueur du lit sur l'efficacité de la colonne à un débit de $13,8 \text{ L.min}^{-1}$ et une concentration d'ammoniac de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$.

Sur cette figure, on remarque que lorsque la longueur du lit augmente de 4 à 8 cm, l'efficacité de la colonne augmente de 0,58 à 0,70. Cela montre que le lit sature en un temps plus long pour des longueurs de lit plus importantes. Plus la longueur du lit est importante, plus la quantité d'adsorbant est importante et donc plus la capacité du lit à adsorber l'ammoniac est grande. Une longueur de lit plus importante correspond à un temps plus long afin que le front de percée se développe pleinement. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Esfandian et al. (2017); Sulaymon et al. (2015).

5.10 Effet de la porosité du lit et de la particule

Les effets de la porosité du lit et de la particule sur l'efficacité de la colonne à un débit de gaz de $13,8 \text{ L.min}^{-1}$ et une concentration d'ammoniac de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$ illustrés sur les figures 5.28 et 5.27 respectivement.

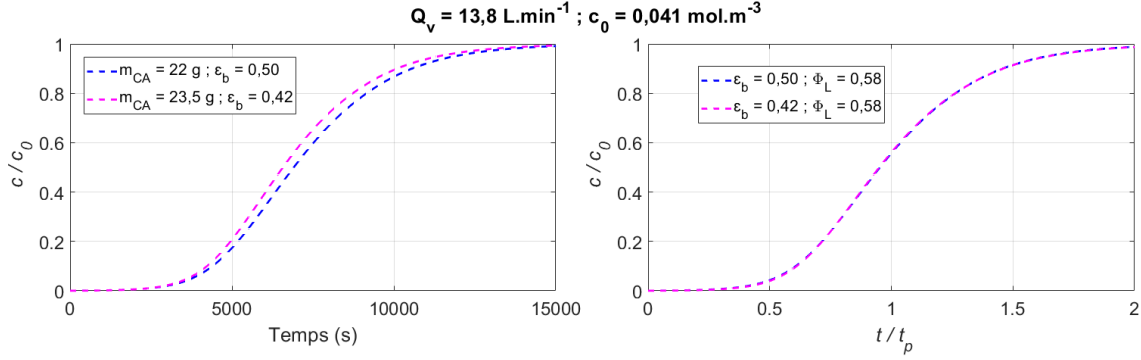


FIGURE 5.28 – Effet de la porosité du lit sur l'efficacité de la colonne à un débit de gaz de $13,8 \text{ L.min}^{-1}$ et une concentration d'ammoniac de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$.

Bien que le temps de percée soit décalé de 4200 à 4300 s en raison de l'augmentation de la masse du charbon actif par le tassement de la colonne, en observant la figure 5.28, on constate que l'efficacité d'adsorption de la colonne est la même.

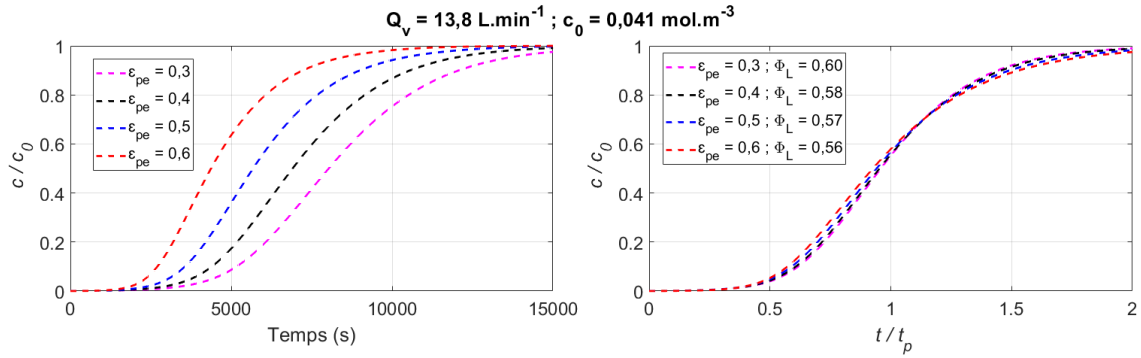


FIGURE 5.29 – Effet de la porosité de la particule sur l'efficacité de la colonne à une débit de gaz de $13,8 \text{ L.min}^{-1}$ et une concentration d'ammoniac de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$.

La figure 5.29 révèle que l'efficacité de la colonne peut être améliorée si la porosité des particules diminue. Cela est cohérent car il a été démontré précédemment que la résistance limite se trouve dans le cristal, c'est-à-dire que la diffusion et l'adsorption dans l'imprégnant contrôlent le procédé. Cette figure met également en évidence l'importance de mesurer avec précision la porosité des particules, car les erreurs de mesure déplacent le temps stœchiométrique et modifient ainsi la valeur de la quantité adsorbée.

5.11 Conclusions

Quatre modèles monodimensionnels basés sur l'isotherme d'équilibre de Toth sont développés pour simuler le procédé d'adsorption d'ammoniac sur charbon actif, allant du plus simple à une échelle au plus complexe à plusieurs échelles. L'analyse d'estimabilité des paramètres a montré que tous les paramètres mis en jeu dans ces modèles pouvaient être estimés à partir des mesures expérimentales disponibles. Plus spécifiquement, le coefficient de dispersion axiale, la cinétique

de transfert de matière externe du film dans la particule, la diffusion moyenne du mélange et le coefficient de transfert de matière interne dans le cristal ont été estimés. L'ensemble des équations différentielles couplées a été résolu en utilisant la méthode des éléments finis mise en œuvre dans Comsol Multiphysics®.

Par ailleurs, il a été démontré que les étapes limitantes du procédé d'adsorption sont la diffusion et l'adsorption de l'ammoniac sur le cristal de sulfate de zinc. Ensuite, la meilleure adéquation entre les mesures et les prévisions a été obtenue à l'aide du modèle multi-échelle fickien, avec des erreurs relatives moyennes inférieures à 1,5% et un coefficient de Pearson (r) très proche de 1. En outre, la précision et l'efficacité du modèle monodimensionnel d'adsorption (M4) ont été démontrées. Il peut donc être utilisé dans la conception et l'optimisation des caissons de purification d'air industriels pour les appareils mécaniques. Une étude de l'effet du débit d'alimentation en gaz, de la concentration d'entrée d'ammoniac, de la longueur du lit et de la porosité des particules a révélé que l'utilisation du charbon actif dopé dans des conditions de fonctionnement à faible débit et faible concentration d'ammoniac et l'augmentation de la quantité du sulfate de zinc se traduisait par une efficacité d'adsorption de l'ammoniac supérieure à 70% donc une augmentation du temps de percée.

Toutefois, les performances des modèles peuvent être encore améliorées en perfectionnant, en particulier, les modèles de cinétique d'équilibre et de transfert. En effet, comme l'ammoniac est susceptible d'être adsorbé chimiquement, il serait intéressant d'étudier l'adsorption avec réaction chimique ([Tien, 1994](#)) en utilisant une isotherme de type Langmuir-Hinshelwood. Enfin, la combinaison de ces équations d'équilibre (chimique et physique) avec un modèle multi-échelle de transport de matière dans les particules poreuses améliorerait considérablement le modèle d'adsorption et permettrait de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption de l'ammoniac sur le charbon actif dopé.

Chapitre 6

Simulation de l'écoulement d'un gaz dans un caisson filtrant pour engin de chantier

Sommaire

6.1	Introduction	144
6.2	Technologies des cabines pressurisées à air épuré (CPAE)	144
6.3	Hypothèses du modèle	145
6.4	Modélisation de l'écoulement	146
6.5	Modèles de turbulence	146
6.5.1	Modèles algébriques	147
6.5.2	Modèles à une équation	147
6.5.3	Modèles à deux équations	148
6.5.3.1	Modèle de turbulence ($k - \varepsilon$)	148
6.5.3.2	Modèle de turbulence ($k - \omega$)	150
6.6	Écoulement dans un milieu poreux	150
6.7	Distribution des temps de séjour dans le caisson	151
6.8	Simulation du caisson avec le logiciel COMSOL Multiphysics®	152
6.8.1	Propriétés physiques et géométrie du caisson	152
6.8.2	Définition des équations physiques	153
6.8.3	Définition des conditions initiales et aux limites	154
6.8.4	Génération du maillage	155
6.9	Résultats de la simulation du caisson d'épuration	156
6.9.1	Vérification du profil turbulent dans une conduite	156
6.9.2	Profils de vitesse et pression dans un caisson vide	157
6.9.3	Profils de vitesse et pression pour un caisson d'épuration avec un lit de charbon au milieu	159
6.9.4	Profils dans un caisson d'épuration avec un conduit de ventilation à la sortie	161
6.10	Conclusions	164

6.1 Introduction

L'objectif ultime de ce travail de thèse est la modélisation et simulation de l'écoulement avec adsorption d'un gaz dans un caisson filtrant équipant les engins industriels. L'adsorption sera décrite à l'aide des modèles développés dans les chapitres précédents. Mais avant d'incorporer ces modèles, nous nous sommes d'abord intéressés à la modélisation et simulation de l'écoulement du gaz dans le caisson. C'est l'objet de ce dernier chapitre qui synthétise les travaux effectués par [Guerrero \(2020\)](#) (Élève-ingénieur de 3ème année en filière I2C spécialisé en « Génie des procédés et des bioprocédés » à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques) dans le cadre de son Master que j'ai encadré.

6.2 Technologies des cabines pressurisées à air épuré (CPAE)

La plupart des machines mobiles utilisées dans des domaines tels que le bâtiment, le secteur routier, l'agriculture ou la gestion des déchets (méthanisation), sont généralement équipées d'une cabine pour protéger l'opérateur et lui permettre de travailler en toute sécurité. La cabine réduit les risques pour la santé liés au bruit, aux collisions, aux chutes, aux vibrations et aux atmosphères défavorables ([Hanotel et Cleveland, 2016](#)). Outre la fonction de base de prévention des risques mécaniques, la cabine a également pour fonction de protéger l'opérateur des conditions climatiques (chaud, froid, intempéries) et des polluants pouvant exister à l'extérieur et notamment la poussière. Elle doit également assurer un apport suffisant d'air frais (air de l'extérieur) pour garantir une concentration en oxygène suffisante au conducteur pour éliminer le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau émise par le conducteur et, si nécessaire, les contaminants qui ont pu pénétrer dans la cabine. L'alimentation en air frais de la cabine fermée est assurée par un système de ventilation. La norme NF EN 474-1 et la norme NF EN 1459-1 exigent un débit d'air neuf d'au moins $43 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, ce qui est conforme au droit du travail français pour une personne seule effectuant des travaux manuels légers. Pour éviter l'intrusion des poussières extérieures et prévenir plus efficacement contre les polluants, une protection efficace doit filtrer l'air extérieur introduit par le système de ventilation, d'une part, et d'autre part, elle doit filtrer l'air en surpression dans la cabine pour empêcher le passage des contaminants par ses fuites. L'évaluation des risques dépend de l'utilisation de la machine et des conditions de fonctionnement, ce qui détermine le niveau de protection que la cabine de la machine doit garantir. C'est le cas, par exemple, des engins de terrassement travaillant sur des sols d'amiante dans des environnements restreints, des machines utilisées dans des carrières dont la roche contient beaucoup de silice cristalline ou des machines travaillant sur des sites de compostage où elles sont facilement affectées par l'ammoniac et d'autres gaz. La protection de la cabine n'est qu'un des éléments nécessaires à la protection des opérateurs. Cependant, cette situation n'est pas actuellement couverte par la normalisation. Les normes EN 474-1 et EN 1459-1 exigent que les cabines équipées d'un système de pressurisation soient en mesure de garantir une surpression d'au moins 50 Pa. Si un gaz nocif pour la santé est présent, il faut utiliser une unité d'épuration avec un filtre adsorbant, qui doit être choisi en fonction de la nature du gaz éventuellement présent. Au moins $25 \text{ m}^3/\text{h}/\text{personne}$ d'air frais (air extérieur propre) doivent être fournis. En outre, l'air de la cabine doit être recyclé à travers un système de filtrage, de sorte que le débit total d'air (air frais + air recyclé) soit 40 fois le volume de la cabine par heure pour assurer une purification rapide. Bien que cette cabine soit utilisée pour protéger le conducteur, elle doit être accompagnée de certaines précautions pour s'assurer qu'elle est propre et ne devient pas une source d'exposition pour les opérateurs.

Afin de l'informer et de s'assurer qu'il est protégé des polluants gazeux identifiés (H_2S , NH_3 , etc.), l'opérateur doit être équipé d'un détecteur de gaz automatique portable placé au plus près des voies respiratoires. Si l'alarme se déclenche, l'opérateur doit conduire la machine en dehors de la zone contaminée pour vérifier le module d'épuration et l'étanchéité.

Caisson d'épuration commercial

Un caisson d'épuration dispose de deux filtres. Un filtre en mousse polyester ou en papier visant à retenir les particules solides et un filtre à charbon actif qui doit assurer l'élimination des gaz toxiques (l'ammoniac dans notre cas). Il existe plusieurs types de caissons développés et commercialisés notamment par Brotec, SP Défense, Nederman, Mann+Hummel, Baldwin, Donaldson, BMAIR, etc. Le caisson d'épuration choisi pour la modélisation de l'écoulement est le modèle Filagric K100 de l'entreprise Honeywell SP Défense illustré sur la figure 6.1.

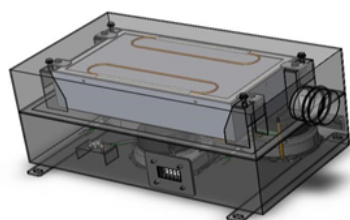


FIGURE 6.1 – Caisson d'épuration Filagric K100 de l'entreprise Honeywell SP Défense

Ainsi, le caisson d'épuration d'air représenté est constitué de 4 parties principales :

- Le canal qui représente l'entrée.
- Le lit de particules constitué par du charbon actif dopé.
- Le ventilateur qui aspire l'air.
- La conduite de sortie des gaz.

6.3 Hypothèses du modèle

Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- (i) Les propriétés du gaz telles que la viscosité dynamique, la masse volumique et masse molaire sont celles de l'air, étant donné que l'ammoniac représente une concentration environ de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$.
- (ii) La température du caisson ainsi que les propriétés physiques de l'adsorbant sont constantes.
- (iii) Les propriétés moyennes du milieu poreux comme la porosité, tortuosité, et la perméabilité sont isotropes.
- (iv) Le matériau poreux étudié suit le postulat du volume élémentaire représentatif (REV), autrement dit qu'il existe un tout petit volume dont les propriétés peuvent représenter les propriétés poreuses du volume total.

- (v) Il n'y pas d'influence de la gravité sur l'acheminement de l'écoulement fluide.
- (vi) L'écoulement est incompressible, c'est-à-dire la masse volumique n'est pas dépendante du temps.
- (vii) Les particules adsorbants sont supposées sphériques et homogènes en taille et densité.

6.4 Modélisation de l'écoulement

Le modèle d'écoulement développé est fondé sur les équations dynamiques de continuité et de Navier-Stokes, données par : Le bilan de conservation de la masse :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (6.1)$$

Le bilan de conservation de la quantité de mouvement :

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\nabla p + \nabla \cdot \left(\mu \left(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T \right) \right) + \mathbf{F} \quad (6.2)$$

où ρ (kg.m⁻³) est la masse volumique, $\mathbf{u}$ (m.s⁻¹) est le vecteur vitesse, p (Pa) est la pression, μ (Pa.s) est la viscosité dynamique et $\mathbf{F}$ (N.m⁻³) est le vecteur des forces extérieures appliquées au fluide, telles que les forces électromagnétiques, les forces dues au gradient de pression occasionné par la présence d'un milieu poreux, etc. Ces équations permettent de déterminer les champs de pression et de vitesse dans le caisson. Par ailleurs, des modèles de turbulence sont également pris en compte lorsque le régime d'écoulement le nécessite.

6.5 Modèles de turbulence

La plupart des modèles semi-empiriques de turbulence sont basés sur les équations de Navier-Stokes moyennées par Reynolds (RANS) pour la vitesse et adoptent la décomposition suivante de $u(\mathbf{x}, t)$ et $p(\mathbf{x}, t)$:

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \bar{\mathbf{u}}(\mathbf{x}) + \mathbf{u}'(\mathbf{x}, t) \quad (6.3)$$

$$p(\mathbf{x}, t) = \bar{p}(\mathbf{x}) + p'(\mathbf{x}, t) \quad (6.4)$$

où $\bar{\mathbf{u}}$ (m.s⁻¹), $\bar{p}$ (Pa), sont la vitesse et la pression moyennes dans le temps et $\mathbf{u}'$ (m.s⁻¹), p' (Pa) leur partie fluctuante de la vitesse. En remplaçant l'équation (6.3) et (6.4) dans les equations de continuité (6.1) et de Navier-Stokes (6.2), et après plusieurs simplifications telles que décrites par McDonough (2004), il en résulte les équations suivantes :

$$\rho \nabla \cdot \bar{\mathbf{u}} = 0 \quad (6.5)$$

$$\rho \frac{\partial \bar{\mathbf{u}}}{\partial t} + \rho \bar{\mathbf{u}} \cdot \nabla \bar{\mathbf{u}} + \nabla \cdot \overline{(\rho \mathbf{u}' \otimes \mathbf{u}')} = -\nabla \bar{p} + \nabla \cdot \mu \left(\nabla \bar{\mathbf{u}} + (\nabla \bar{\mathbf{u}})^T \right) + \mathbf{F} \quad (6.6)$$

En comparant l'équation (6.6) avec l'équation (6.2), la seule différence est la présence du dernier terme du membre à gauche de l'égalité. Ce terme représente l'interaction entre les parties fluctuantes du champ de vitesse et est connu sous le nom de contraintes de Reynolds. Ainsi, il est nécessaire de connaître des informations sur la structure à petite échelle afin d'obtenir les caractéristiques moyennes de l'écoulement. À ce stade, nous avons plus de variables inconnues que d'équations, ce qui nous amène à un problème de fermeture qui consiste à modéliser les contraintes de Reynolds à l'aide de grandeurs moyennes de l'écoulement. Pour ce faire, la manière la plus populaire est l'utilisation de l'approximation de Boussinesq (1877) qui introduit le concept de viscosité turbulente faisant le lien entre les contraintes de Reynolds et le taux moyen de déformation (Argyropoulos et Markatos, 2015). Cela s'écrit comme suit :

$$\overline{\rho \mathbf{u}' \mathbf{u}'} = -\mu_T \left(\nabla \bar{\mathbf{u}} + (\nabla \bar{\mathbf{u}})^T \right) + \frac{2}{3} \rho k \quad (6.7)$$

où μ_T (Pa.s) est la viscosité turbulente qui est une propriété dépendant de l'écoulement et k ($\text{m}^2.\text{s}^{-2}$) est l'énergie cinétique turbulente, définie par :

$$k = \frac{1}{2} \overline{\mathbf{u}' \mathbf{u}'} = \frac{1}{2} \left(\overline{u'^2} + \overline{v'^2} + \overline{w'^2} \right) \quad (6.8)$$

Il existe 3 catégories de modèles qui permettent le calcul du coefficient de viscosité turbulente. Il s'agit des modèles algébriques, des modèles à une équation et des modèles à deux équations. Ces modèles sont basés sur les hypothèses de Boussinesq (1877), Kolmogorov (1991) et sur les théories de Prandtl (1925), Kármán (1963) et autres.

6.5.1 Modèles algébriques

Les modèles algébriques de turbulence ou les modèles de turbulence à équation zéro sont des modèles qui ne nécessitent pas la résolution d'équations supplémentaires, et sont calculés directement à partir des variables de débit. Par conséquent, les modèles à équation zéro peuvent ne pas être en mesure de tenir compte correctement des effets historiques sur la turbulence, tels que la convection et la diffusion de l'énergie turbulente. Ces modèles sont souvent trop simples pour être utilisés dans des situations générales, mais peuvent être très utiles pour des géométries de flux plus simples ou dans des situations de démarrage comme par exemple, les phases initiales d'un calcul dans lesquelles un modèle plus compliqué peut avoir des difficultés. Les deux modèles d'équation zéro les plus connus sont les modèles de Baldwin et Lomax (1978) et de Cebeci et al. (1980). D'autres modèles encore plus simples, tels que ceux écrits sous la forme $\mu_T = f(y^+)$, où y^+ est la distance adimensionnelle de la paroi qui sert à calculer la viscosité turbulente adimensionnelle, sont parfois utilisés dans des situations particulières (par exemple les couches limites ou les jets). Un autre modèle algébrique bien connu est le modèle de Johnson et King (1985), parfois appelé modèle d'équation 1/2 car il incorpore la solution d'une équation différentielle ordinaire.

6.5.2 Modèles à une équation

Les modèles de turbulence d'une équation résolvent une équation de transport turbulent, généralement l'énergie cinétique turbulente (k). Le modèle original à une équation le plus connu

est le modèle de longueur de mélange de [Prandtl \(1925\)](#), qui modélise bien les jets, les couches de mélange et les flux internes. Dans la couche limite, la viscosité turbulente est exprimée comme suit :

$$\mu_T = \rho l_m^2 \left| \frac{\partial \bar{\mathbf{u}}}{\partial y} \right| \quad (6.9)$$

où l_m (m) est la longueur de mélange, une propriété qui dépend du type d'écoulement et peut être décrite comme la longueur maximale pouvant passer à travers un ensemble de particules en maintenant constante la vitesse moyenne dans le temps, tandis que y est la direction normale à la paroi ([Faghri et al., 2010](#)). Les autres modèles à une équation courants sont les modèles de [Barrett et Timothy \(1990\)](#), [Spalart et Allmaras \(1994\)](#), [Rahman et al. \(2011\)](#) et [Han et al. \(2018\)](#).

6.5.3 Modèles à deux équations

Ces modèles ajoutent deux équations de transport pour deux propriétés turbulentes en plus des équations de Navier-Stokes moyennées par Reynolds. La première propriété turbulente est l'énergie cinétique turbulente (k) et la seconde est généralement le taux de dissipation turbulente (ε), le taux de dissipation turbulente spécifique (ω), l'échelle de longueur du tourbillon (l), etc. Des modèles comme le modèle ($k - \varepsilon$) et le modèle ($k - \omega$) sont devenus des modèles standard pour les calculs de la CFD et sont couramment utilisés pour la plupart des types de problèmes d'ingénierie.

6.5.3.1 Modèle de turbulence ($k - \varepsilon$)

Le modèle standard ($k - \varepsilon$) a été proposé par [Launder et Spalding \(1974\)](#) qui ont introduit le concept de viscosité turbulente :

$$\mu_T = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (6.10)$$

où C_μ est un coefficient de modèle pour la viscosité turbulente, k ($\text{m}^2.\text{s}^2$) est l'énergie cinétique turbulente et ε ($\text{m}^2.\text{s}^{-3}$) est le taux de dissipation turbulente. Le modèle met en jeu deux équations de transport additionnelles en plus des équations de de Navier-Stokes moyennées par Reynolds (Eq. (6.5) et ensuite (6.6)) :

(i) L'énergie cinétique turbulente (k) :

$$\rho \frac{\partial k}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla k = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k} \right) \nabla k \right] + P_k - \rho \varepsilon \quad (6.11)$$

où P_k est le terme de production gouverné par l'équation :

$$P_k = \mu_T \left[\nabla \mathbf{u} : (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u})^2 \right] - \frac{2}{3} \rho k \nabla \cdot \mathbf{u} \quad (6.12)$$

(ii) Le taux de dissipation turbulente (ε) :

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \varepsilon = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right] + C_{\varepsilon_1} \frac{\varepsilon}{k} P_k - C_{\varepsilon_2} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (6.13)$$

Les valeurs des constantes du modèle sont déterminées à partir de données expérimentales. Des valeurs sont toutefois disponibles dans la littérature (Wilcox, 2006), elles sont données par $C_\mu = 0,09$; $C_{\varepsilon_1} = 1,44$; $C_{\varepsilon_2} = 1,92$; $\sigma_k = 1,0$ et $\sigma_\varepsilon = 1,3$. Pour le traitement des parois, ce modèle utilise des équations spécifiques. Il s'agit des formules semi-empiriques qui sont utilisées pour lier les régions au voisinage des parois dominées par les effets visqueux et la région de turbulence stable. De nombreuses versions du modèle telles que le modèle $(k - \varepsilon)$ réalisable (De Souza et al., 2017), le modèle $(k - \varepsilon)$ RNG (Yakhot et al., 1992), etc., existent. Si peu de critères sont connus pour choisir le modèle de turbulence, le modèle standard $(k - \varepsilon)$ est conseillé comme une première approximation pour le traitement de la turbulence. Les points faibles de ce modèle sont liés aux difficultés pour calculer de manière précise les écoulements avec des gradients de pression inverses, des couches limites incurvés, ou des écoulements rotationnels, entre autres.

Modèle de turbulence $(k - \varepsilon)$ à bas Reynolds

Les hypothèses faites pour le développement du modèle $(k - \varepsilon)$ ne sont pas forcément valables dans les zones proches des parois. Lorsqu'une résolution plus précise des parois est requise, un modèle $(k - \varepsilon)$ à bas Reynolds (LRN) peut être choisi. Il existe différentes versions du modèle de turbulence à bas Reynolds comme le modèle (CHC) de Chang et al. (1995), le modèle (AKN) de Abe et al. (1994a), le modèle (YS) de Yang et Shih (1993), le modèle (LS) de Launder et Spalding (1974) et le modèle de Patel et al. (1985). Jagadeesh et Murali (2005) ont comparé les performances des modèles et ont constaté que le modèle (AKN) est le plus performant pour des applications spécifiques. La particularité qui les caractérise est la nécessité d'avoir des mailles très fines dans les couches proches des parois, ce qui augmente les ressources informatiques pour les résoudre avec une lente convergence. Ces modèles adaptent les équations de transport avec l'introduction de facteurs d'amortissement dépendant du nombre de Reynolds turbulent ($Re_T = \frac{k^2}{\eta \varepsilon}$). Le modèle AKN utilise les facteurs f_ε et f_μ qui modifient les équations (6.10) et (6.13) comme suit :

Pour la viscosité turbulente (k) :

$$\mu_T = \rho C_\mu f_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (6.14)$$

Pour le taux de dissipation turbulente (ε) :

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \varepsilon = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right] + C_{\varepsilon_1} \frac{\varepsilon}{k} P_k - C_{\varepsilon_2} \rho f_\varepsilon \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (6.15)$$

avec :

$$f_\mu = \left(1 - e^{-\frac{\ell^*}{14}} \right)^2 \left[1 + \frac{5}{Re_t^{\frac{3}{4}}} e^{-\left(\frac{Re_T}{200} \right)^2} \right] \quad (6.16)$$

$$f_\varepsilon = \left(1 - e^{-\frac{\ell^*}{3,1}} \right)^2 \left[1 - 0,3 e^{-\left(\frac{Re_T}{6,5} \right)^2} \right] \quad (6.17)$$

Ces deux facteurs dépendent de la masse volumique ρ , de la viscosité dynamique μ , de l'énergie cinétique turbulente k , du taux de dissipation turbulente ε , et de la distance à la paroi ℓ_w :

$$\ell^* = \frac{\rho u_\varepsilon \ell_w}{\mu} \quad \text{et} : \quad u_\varepsilon = \left(\frac{\mu \varepsilon}{\rho} \right)^{1/4} \quad (6.18)$$

Les valeurs des constantes du modèle disponibles dans la littérature (Abe et al., 1994b) sont $C_\mu = 0,09$; $C_{\varepsilon_1} = 1,5$; $C_{\varepsilon_2} = 1,9$; $\sigma_k = 1,4$ et $\sigma_\varepsilon = 1,4$.

6.5.3.2 Modèle de turbulence ($k - \omega$)

Le modèle ($k - \omega$) est l'un des modèles de turbulence les plus utilisés. Il a été développé à peu près en même temps que le modèle ($k - \varepsilon$), son développement remontant aux travaux de Kolmogorov, Prandtl, Saffman et Wilcox (Bardina et al., 1997) pour les flux à fort gradient de pression. Il résout une équation de transport pour la fréquence des grands tourbillons et traite le flux près des parois d'une meilleure manière que le modèle ($k - \varepsilon$). L'échelle de vitesse dans le modèle ($k - \omega$) est $\sqrt{k}$, similaire au modèle ($k - \varepsilon$), mais pour l'échelle de longueur, on utilise la fréquence de turbulence ω (s^{-1}), c'est-à-dire $\ell = \frac{\sqrt{k}}{\omega}$. L'équation de ω peut être déduite de celle de ($k - \varepsilon$) par la relation (dérivée particulière) suivante :

$$\frac{D\omega}{Dt} = \frac{D(\varepsilon/k)}{Dt} = \frac{1}{k} \frac{D\varepsilon}{Dt} - \frac{\omega}{k} \frac{Dk}{Dt} \quad (6.19)$$

Les équations de ($k - \omega$) sont ainsi développées à partir des équations de ($k - \varepsilon$) comme suit :

Pour l'énergie cinétique turbulente (k) :

$$\rho \frac{\partial k}{\partial t} + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)k = P_k + \nabla [(\mu + \sigma^* \mu_T) \nabla k] - \rho \beta_w^* k \omega \quad (6.20)$$

Pour le taux de dissipation turbulente spécifique (ω) :

$$\rho \frac{\partial \omega}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \omega = \alpha \frac{\omega}{k} P_k - \rho \beta_w \omega^2 + \nabla [(\mu + \sigma \mu_T) \nabla \omega] \quad (6.21)$$

Selon Wilcox (2006), les valeurs des constantes du modèle sont données par : $\alpha = \frac{5}{9}$; $\beta_w = \frac{3}{40}$; $\beta_w^* = \frac{9}{100}$; $\sigma = \frac{1}{2}$; $\sigma^* = \frac{1}{2}$ et $\varepsilon = \beta_w^* \omega k$. D'autres modèles ($k - \omega$) couramment utilisés sont le modèle ($k - \omega$) modifié de Wilcox (2006) et le modèle de transport des contraintes de cisaillement SST ($k - \omega$) de Menter (1993) qui peut être utilisé comme un modèle bas Reynolds sans l'utilisation des facteurs d'amortissement.

6.6 Écoulement dans un milieu poreux

Pour fermer les équations (6.6), nous avons besoin de modéliser le terme source $\mathbf{F}$. Pour ce faire, nous avons utilisé l'équation de pertes de charge de Ergun (1952) exprimée par :

$$\nabla p_t = -\frac{150}{d_{pe}^2} \frac{(1 - \varepsilon_b)^2}{\varepsilon_b^3} \mu_f \mathbf{u} - \frac{1,75}{d_{pe}} \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b^3} \rho_f |\mathbf{u}| \mathbf{u} \quad (6.22)$$

où p_t (Pa) est la pression totale, μ_f (Pa.s) est la viscosité dynamique du fluide, ρ_f (kg.m⁻³) est la masse volumique du fluide, d_{pe} (m) est le diamètre moyen des particules, ε_b est la porosité du lit et $\mathbf{u}$ (m.s⁻¹) est le vecteur de vitesse du fluide (vitesse moyenne sur le milieu poreux) qui est liée à la vitesse interstitielle v (m.s⁻¹) (vitesse moyenné sur l'espace des pores) par $\mathbf{u} = v\varepsilon_b$. Les valeurs des facteurs de forme (150 et 1,75) sont déterminés empiriquement. Le terme source $\mathbf{F}$ (N.m⁻³) des équations de Navier-Stokes (6.6) peut être ainsi exprimé par :

$$\mathbf{F} = -\frac{\mu_f \mathbf{u}}{B_{erg}} - \beta_{erg} \rho |\mathbf{u}| \mathbf{u} \quad (6.23)$$

avec :

$$B_{erg} = \frac{150 (1 - \varepsilon_b)^2}{d_{pe}^2 \varepsilon_b^3} \quad \text{et} \quad \beta_{erg} = \frac{1,75 (1 - \varepsilon_b)}{d_{pe} \varepsilon_b^3} \quad (6.24)$$

où B_{erg} (m²) et β_{erg} (m⁻¹) sont des constantes dans l'équation d'Ergun (1952).

6.7 Distribution des temps de séjour dans le caisson

Le concept de distribution des temps de séjour (DTS) a été proposé par (Danckwerts, 1953). Elle est basée sur une description statistique du temps qu'il faut à chaque molécule entrant dans le système étudié pour atteindre la sortie. Elle est réalisée expérimentalement en injectant un traceur à l'entrée du système, puis en suivant dans le temps la concentration du traceur à la sortie. Cette injection peut se faire de deux manières, la première est une impulsion (voir figure 6.2(a)) où le traceur est injecté sur un intervalle de temps très court (idéalement moins de 1% du temps de passage) ou sous la forme d'un échelon (voir figure 6.2(b)) où la concentration du traceur à l'entrée de l'appareil passe soudainement d'une valeur nulle à une valeur non nulle.

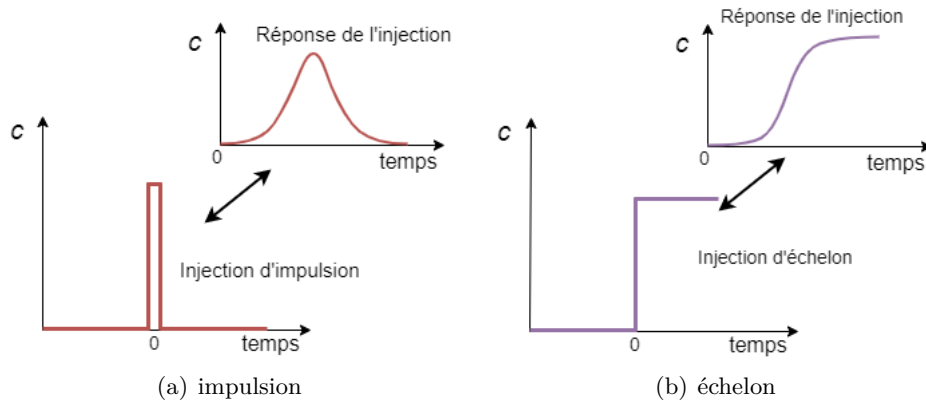


FIGURE 6.2 – Concentration en traceur en entrée du système et sa réponse selon le type d'injection.

La DTS est exploitée selon la méthode des moments. Si $E(t)$ (s⁻¹) est la fonction de distribution des temps de séjour normées, son moment d'ordre 0 défini par l'équation (6.25) est égal à 1 (Courtais, 2021).

$$\mu_0 = \int_0^{\infty} E(t)dt = 1 \quad (6.25)$$

Ensuite, les moments d'ordre 1 et 2 sont donnés par les relations suivantes :

$$\mu_1 = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (6.26)$$

$$\mu_2 = \int_0^{\infty} t^2 E(t)dt \quad (6.27)$$

Ces moments sont utilisés pour déterminer le temps de séjour moyen $t_s = \mu_1$ et l'écart type de la distribution défini par :

$$\sigma = \sqrt{\mu_2 - \mu_1^2} \quad (6.28)$$

Dans ce chapitre, la DTS est analysée numériquement à l'aide du modèle d'écoulement précédemment développé.

6.8 Simulation du caisson avec le logiciel COMSOL Multiphysics®

Comme cela a été fait dans le chapitre précédent pour simuler une colonne granulaire, la version 5.5 de COMSOL Multiphysics® a été utilisée pour résoudre les équations du modèle d'écoulement dans le caisson filtrant d'origine commerciale Filagric 100 K.

6.8.1 Propriétés physiques et géométrie du caisson

La géométrie du caisson d'épuration d'air est illustrée sur la figure 6.3, où le domaine est discrétisé à l'aide d'éléments finis. Un modèle en trois dimensions (3D) avec trois variables indépendantes x , y et z a été utilisé. Les dimensions du filtre d'adsorption sont détaillées dans les tableaux 6.1.

Tableau 6.1 – Caractéristiques du filtre Filagric 100 K.

Filtre	Dimensions du lit de charbon (L×l×h) mm	Masse du charbon actif kg	Surface m ²	Masse volumique kg.m ⁻³	Porosité du lit
Filagric 100 K	460×270×40	3,6	0,124	724,6	0,41

Les propriétés du fluide sont les mêmes que celles utilisées pour la modélisation de la colonne, elles sont donc disponibles dans l'annexe B.

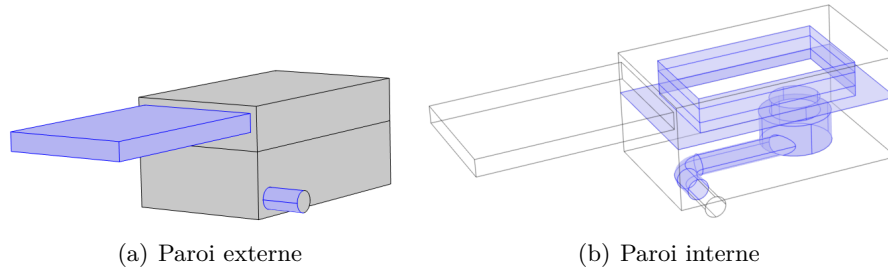


FIGURE 6.3 – Géométrie du caisson d'épuration (a) Paroi externe (b) Paroi interne.

Comme le montre la figure 6.3, la géométrie du caisson a été modifiée par rapport à celle de la figure 6.1, ceci est dû au fait que lors des mesures expérimentales, il a été nécessaire d'ajouter un canal d'entrée du caisson afin d'établir un écoulement stable (figure 6.3(a)). La figure 6.3(b) montre la géométrie réelle du caisson (Filagric 100 K), où la partie bleue simule les parois internes qui forcent le gaz à s'écouler seulement dans certaines zones. Ainsi, pour la partie inférieure, le gaz est forcé de passer par une conduite de ventilation avant de quitter le caisson. En fait, cette géométrie donne une représentation plus proche de la réalité.

6.8.2 Définition des équations physiques

Pour mieux choisir le modèle physique à utiliser dans le logiciel, il convient d'abord d'identifier le régime d'écoulement du gaz dans le caisson à l'aide du nombre de Reynolds. Comme la géométrie n'a pas une section transversale constante, il faut estimer le nombre de Reynolds à certains points et ainsi vérifier si l'écoulement est laminaire ou turbulent. La vitesse et le diamètre hydraulique sont calculés en tenant compte de chacune des dimensions des domaines sélectionnées indiquées sur la figure 6.4 à un débit de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

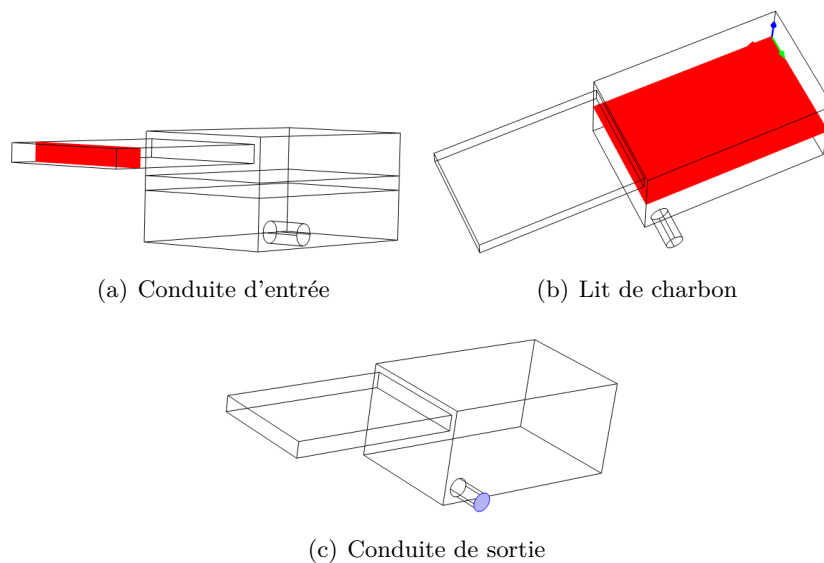


FIGURE 6.4 – Domaines sélectionnées pour le calcul du nombre de Reynolds

Les résultats du calcul du nombre de Reynolds pour chaque domaine indiqué sur la figure 6.4 sont présentés dans le tableau 6.2.

Tableau 6.2 – Calcul des nombres de Reynolds.

Plan de coupe	Diamètre hydraulique (ℓ), m	Section, m ²	Vitesse m.s ⁻¹	Re_ℓ
(a)	0,09	$1,7 \times 10^{-2}$	1,6	9165
(b)	0,48	$7,8 \times 10^{-3}$	3,6	8942
(c)	0,06	$2,7 \times 10^{-3}$	10,2	39560

Comme on peut le voir sur le tableau 6.2, le régime d'écoulement est turbulent puisque tous les nombres de Reynolds sont supérieurs à 3500. Le choix du modèle de turbulence est l'une des étapes décisives de la modélisation, car il s'agit d'un compromis entre les capacités de calcul, la précision souhaitée et la performance du modèle. Ainsi, la stratégie utilisée consiste à partir d'un modèle connu et largement utilisé pour ce type de problème, le comparer à d'autres modèles de turbulence, et éventuellement changer de modèle en fonction de la qualité des résultats. L'idée est de vérifier les caractéristiques des régimes turbulents en contrôlant, par exemple, les vitesses de paroi nulles. Les équations de Navier-Stokes moyennées par Reynolds (Eq. (6.5)) et Eq (6.6)), associées à l'équation de Ergun (Eq. (6.23)) et au modèle de turbulence ($k - \varepsilon$) à bas Reynolds (Eq. (6.11) et Eq. (6.15)) forment le modèle choisi. Ce modèle satisfait à la fois la pression requise et une puissance de calcul raisonnable même s'il consomme plus de ressources qu'avec un modèle ($k - \varepsilon$) standard ou un modèle ($k - \varepsilon$) réalisable.

6.8.3 Définition des conditions initiales et aux limites

Les conditions aux limites de la vitesse et de la pression sont relativement simples à définir. Pour les valeurs de k et ε dans le plan de symétrie, la surface libre et l'écoulement, nous avons utilisé des conditions aux limites de type Neumann, c'est-à-dire :

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{n}} = -U_{ref}; \quad \frac{\partial k}{\partial \mathbf{n}} = 0; \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{n}} = 0 \quad (6.29)$$

Cependant, aux limites d'entrée et de sortie, leurs valeurs ne sont pas connues. Pour les conditions aux limites de l'entrée, l'intensité de turbulence I_T et l'échelle de longueur de la turbulence L_T (m) ont été utilisées :

$$k = \frac{3}{2} (U_{ref} I_T); \quad \varepsilon = C_\mu^{3/4} \frac{k^{3/2}}{L_T} \quad (6.30)$$

Les valeurs typiques de l'intensité de turbulence pour un écoulement turbulent complètement développé sont d'environ 5 à 10 % et pour les écoulements avec une faible turbulence, elles sont d'environ 0,1 %. L'échelle de longueur est choisie en fonction du type de flux, qui est d'environ 0,01 m. Dans le logiciel Comsol Multiphysics®, il est possible de choisir des conditions aux limites de type Dirichlet (c'est-à-dire des valeurs explicites) pour k et ε en entrée. Comme il s'agit, en

principe, de valeurs statistiques et non physiques, l'utilisation de cette option pour les conditions aux limites doit être faite avec soin et avec des données justificatives fiables (Tabatabaian, 2015).

La condition limite de non-glissement est $k = 0$, à la paroi. La condition limite pour ε n'est pas définie au niveau de la paroi, mais plutôt au niveau de la maille adjacente à la paroi à une distance de $2 \frac{\mu k}{\rho \ell_w^2}$. Il s'agit de valeurs par défaut au niveau de la paroi, qui sont définies automatiquement par le logiciel Comsol Multiphysics®. Ensuite, les conditions aux limites de la vitesse et de la pression dans les domaines d'entrée et de sortie sont indiquées sur la figure 6.5.

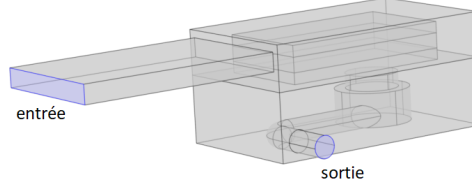


FIGURE 6.5 – Représentation des domaines d'entrée et de sortie dans le caisson d'épuration.

Pour la vitesse $\mathbf{u}$ ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) dans le domaine d'entrée :

$$\mathbf{u} = U_0 \mathbf{n} \quad (6.31)$$

où U_0 ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) est la vitesse normale d'entrée et sa valeur est calculé en fonction du débit Q_v ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) et de la section droite d'entrée Ω_{conduite} (m^2) ($U_0 = \frac{Q_v}{\Omega_{\text{conduite}}}$).

Pour la pression p_0 (Pa) dans le domaine de sortie :

$$[-p\mathbf{I} + (\mu + \mu_T) (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)] \mathbf{n} = -p_0 \mathbf{n} \quad (6.32)$$

où p_0 (Pa) est la pression relative avec une valeur de p_0 fixée à 0 kPa.

6.8.4 Génération du maillage

Deux types de maillage peuvent être générés : structuré ou non structuré. Dans le logiciel Comsol Multiphysics®, différents types de polyèdres tels que les pyramides, les prismes, les tétraèdres et les hexaèdres constituent les géométries discrètes. Les techniques de maillage libre génèrent des maillages non structurés qui conviennent à la plupart des types de géométrie.

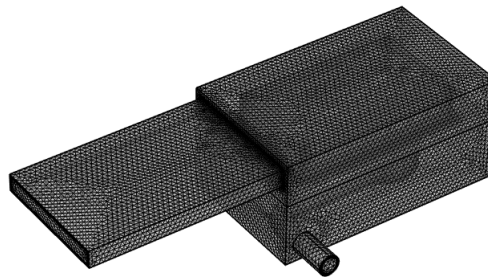


FIGURE 6.6 – Représentation de la géométrie et maillage final du caisson d'épuration.

Comme le montre la figure 6.6, le maillage est de type non structuré. Pour cela, on a d'abord utilisé le maillage par défaut, puis on a modifié les maillages maximum et minimum en contrôlant le taux de croissance entre un élément et le suivant afin de respecter les conditions de qualité de maillage minimum et de générer des mailles de la meilleure qualité possible.

Remarque : Si la solution change lorsque le maillage est raffiné, il faudra analyser alors la dépendance du maillage.

6.9 Résultats de la simulation du caisson d'épuration

6.9.1 Vérification du profil turbulent dans une conduite

Pour commencer, les caractéristiques de l'écoulement turbulent pour le modèle $(k - \varepsilon)$ à bas Reynolds, comme la forme du profil, ont été vérifiées. À cette fin, la conduite de 55 cm à l'entrée du caisson et une conduite de 2,5 m ont été simulées. Cette longueur de 2,5 m est nécessaire pour établir un écoulement turbulent entièrement développé. Les lignes rouges illustrées sur la figure 6.7 sont des lignes de coupe.

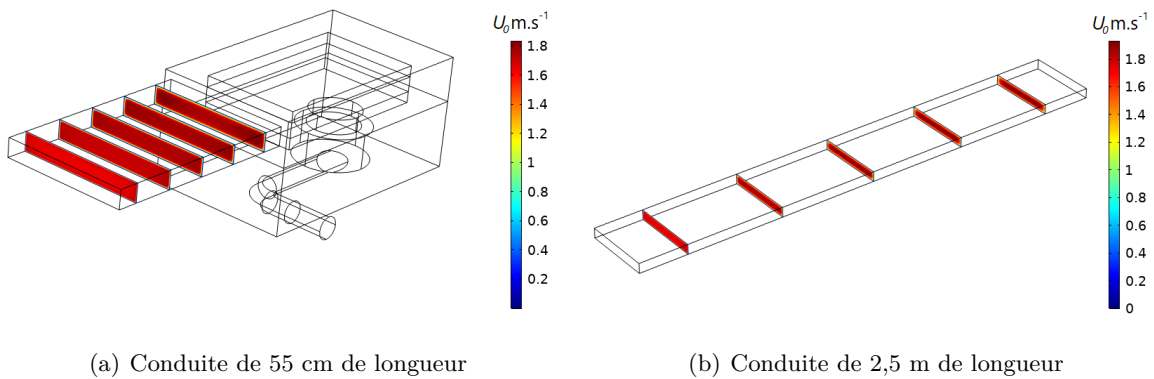


FIGURE 6.7 – Représentation des lignes de coupe.

Les profils de vitesse de chaque ligne de coupe sont présentés sur la figure 6.8.

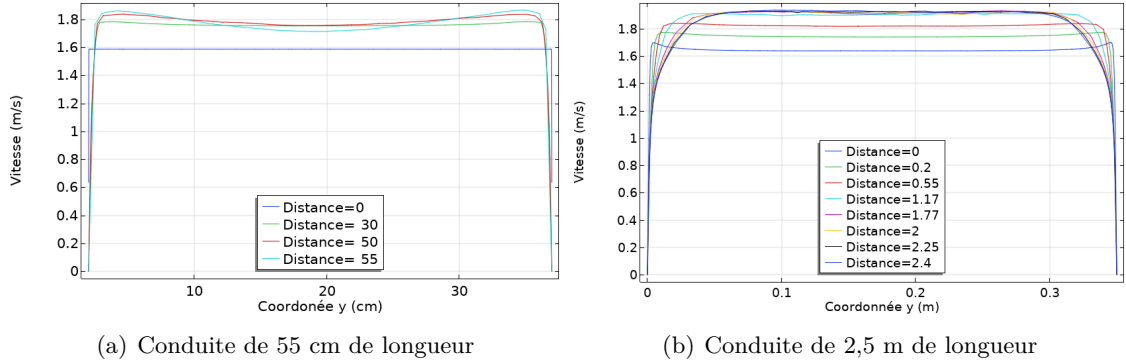


FIGURE 6.8 – Profils de vitesse dans les conduites.

La figure 6.8 montre que la vitesse est nulle au niveau de la paroi. Par ailleurs, un plateau est observé à l'entrée et lorsqu'on s'en éloigne, un profil parabolique se développe. Cela nous permet de dire qu'une longueur d'au moins 1,5 m serait nécessaire pour établir un profil de turbulence entièrement développé.

6.9.2 Profils de vitesse et pression dans un caisson vide

Nous avons ensuite décidé de simplifier la simulation du caisson et de le considérer comme un caisson vide à l'intérieur (sans lit filtrant), avec une ouverture à l'entrée et à la sortie du caisson pour permettre le passage du gaz. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 6.9.

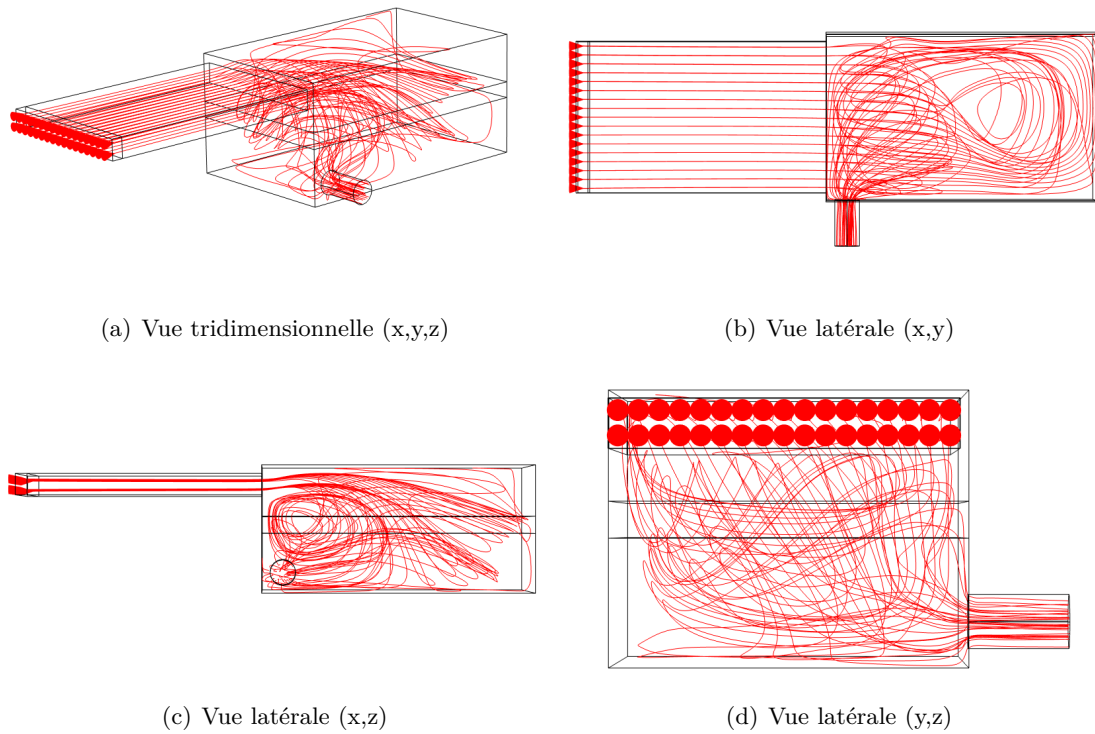


FIGURE 6.9 – Lignes de courant de vitesse dans le caisson d'épuration vide.

On remarque que les lignes de courant suivent forment des tourbillons au fond du caisson. Avec cette configuration vide, la distribution des vitesses n'est pas homogène. La vitesse moyenne de sortie est de $12,46 \text{ m.s}^{-1}$. La figure 6.10 illustre 5 coupes de pression à l'intérieur du caisson.

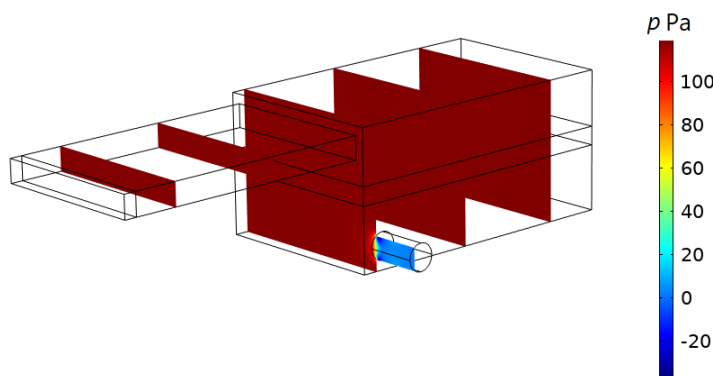


FIGURE 6.10 – Représentation des lignes de coupe du champ de pression dans le caisson vide.

Sur la figure 6.10, une pression relative de 119 Pa est observée presque partout, sauf dans la conduite de sortie, où cette pression varie jusqu'à atteindre une pression de 0 Pa, c'est-à-dire la pression statique qui était fournie comme condition limite.

6.9.3 Profils de vitesse et pression pour un caisson d'épuration avec un lit de charbon au milieu

Le matériau poreux filtrant est placé dans le caisson à une position plus basse qu'en réalité, car le besoin de calcul est réduit permettant d'analyser le changement de profils, en particulier les lignes de courant qui sont plus complexes à établir avec une géométrie plus complexe. Il est nécessaire de préciser que d'après les mesures expérimentales pour le débit de gaz de $100 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, la vitesse à la sortie du caisson est de $10,2 \text{ m.s}^{-1}$ et la différence de pression est de 400 Pa. La figure 6.11 montre la qualité du maillage utilisé pour représenter le caisson (a) et le lit de charbon (b).

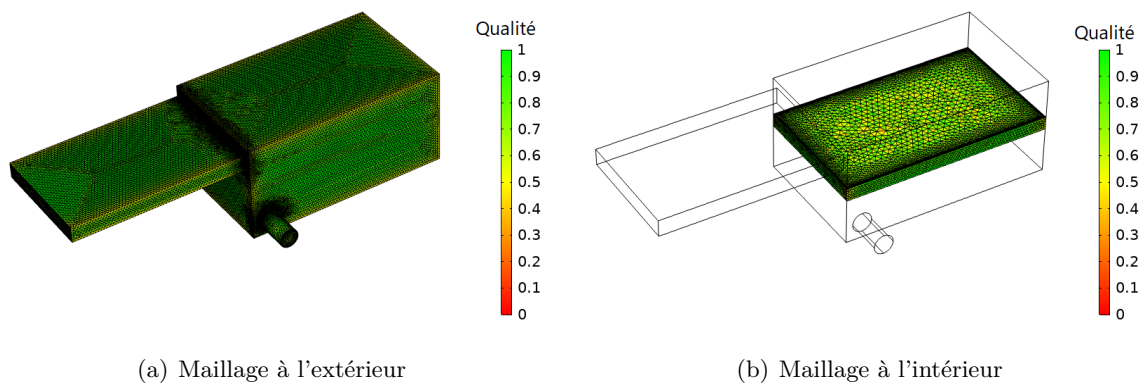


FIGURE 6.11 – Qualité du maillage du caisson d'épuration avec un lit de charbon à l'intérieur.

Le maillage utilisé pour la discrétisation est de type « normal ». Avec un nombre de mailles de 1602716, la qualité moyenne de la maille est de 0,72 et sa qualité minimale est de 0,1. Malgré cela, la solution dépend toujours du maillage. Grâce aux statistiques du maillage il est possible de trier les éléments de maillage selon la valeur de leur qualité en termes d'asymétrie. (COMSOL, 2020) recommande 0,15 comme valeur minimale. Ainsi, on utilise un filtre d'éléments pour voir dans quelle région du caisson et avec quelle quantité il y a des éléments avec de qualité inférieure à 0,15. La figure 6.12 montre les éléments de maille avec une qualité inférieure à 0,15.

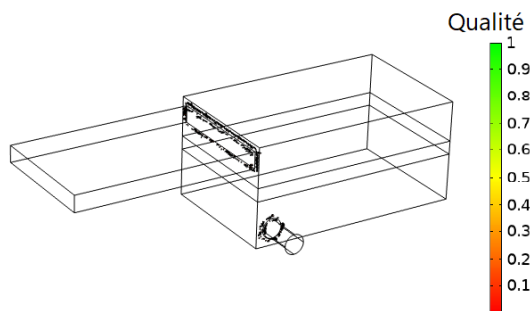


FIGURE 6.12 – Éléments de maillage avec une qualité inférieure à 0,15.

Ces éléments se situent aux intersections entre le conduit d'entrée, la paroi externe du caisson et la conduite de sortie du caisson où il est difficile de générer un maillage homogène. Un maillage

plus fin à ces intersections permettrait de résoudre ce problème, avec l'inconvénient qu'une capacité de calcul plus élevée serait nécessaire. Les lignes de courant et 5 coupes de vitesse à l'intérieur du caisson sont présentées sur la figure 6.13.

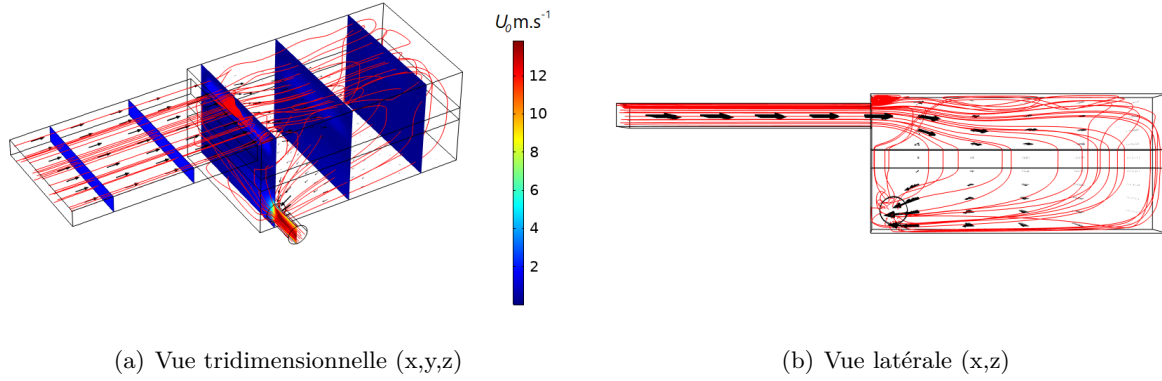


FIGURE 6.13 – Représentation des lignes de courant et 5 coupes de vitesse à l'intérieur du caisson avec un lit de charbon au milieu.

Comme on peut voir sur la figure 6.13(a), les lignes de courant sont réparties dans tout le lit de charbon et la vitesse moyenne à la sortie est de $13,5 \text{ m.s}^{-1}$. La figure 6.13(b) montre plus de lignes de courant, plus la flèche est longue, plus la vitesse est élevée. Ainsi, nous pouvons voir que bien que les vecteurs de vitesse suivent les directions indiquées par les lignes d'écoulement, la plus grande partie du fluide atteint le centre du lit, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de distribution homogène de la vitesse dans le lit de charbon. La figure 6.14 présente 5 coupes de pression dans le caisson avec un lit de charbon au milieu.

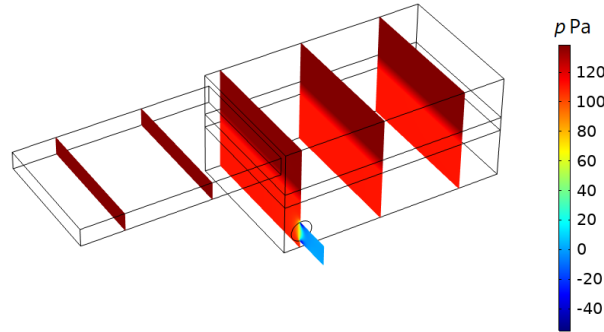


FIGURE 6.14 – Coupes de pression dans le caisson avec un lit de charbon au milieu.

Cette figure montre qu'une pression relative de 138 Pa est calculée. Si on compare avec la pression relative du caisson vide, on a une perte de charge de 19 Pa due au lit de charbon.

Distribution des temps de séjour dans le caisson

Le temps de passage a été calculé en divisant le volume du caisson qui est égal $0,084 \text{ m}^3$ par le débit d'entrée de $100 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, ce qui donne un temps de passage de 3,05 s. Ensuite, une

condition de concentration d'entrée de $c_0 = 0,041 \text{ mol.m}^{-3}$ est appliquée à l'aide d'une fonction du type échelon. Également, une sonde sur la frontière de sortie avec le but de déterminer la concentration moyenne de concentration en fonction du temps a été définie. La figure 6.15 présente la fonction de distribution des temps de séjour normée.

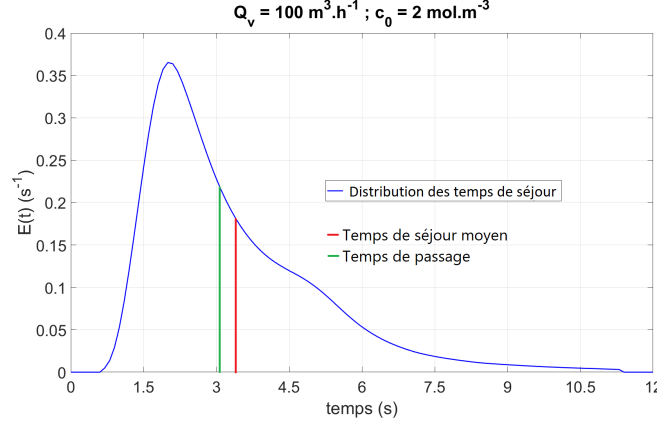


FIGURE 6.15 – Fonction de distribution des temps de séjour.

À partir de cette figure, le temps de séjour moyen a été déterminé en utilisant l'équation (6.26), sa valeur est de 3,36 s. Ainsi le temps de séjour moyen est plus grand que le temps de passage, ce qui signifie que les molécules restent en moyenne plus longtemps qu'on ne le supposerait si la distribution des vitesses était homogène. Cette valeur est essentielle pour évaluer l'efficacité du caisson car plus l'écart entre le temps de passage et le temps de séjour est faible, plus la distribution des vitesses dans le lit est homogène. Dans cette configuration étudiée, nous avons un écart de 10% par rapport à la distribution idéale homogène. Par ailleurs, la longue traînée de la DTS indiquerait la présence de zones mortes qui dégradent les performances du caisson.

6.9.4 Profils dans un caisson d'épuration avec un conduit de ventilation à la sortie

Il s'agit de la dernière configuration du caisson qui a été simulée. Elle intègre un lit granulaire de charbon à la hauteur où il se trouve en réalité et avec des parois internes dans le caisson qui empêchent le passage du gaz à certains endroits. Pour simuler cette configuration, plusieurs techniques sont testées pour la génération du maillage le plus approprié possible. Celles-ci consistent à assembler tous les éléments, à définir les conditions de non-glissement sur les parois intérieures et les intersections chaque fois que deux figures géométriques se croisent. Il faut préciser que le déroulement de cette démarche est assez compliqué en raison du nombre de couches limites utilisées pour ce modèle de turbulence, ainsi que des dimensions des formes géométriques internes du caisson. Le maillage du caisson est indiqué sur la figure 6.6, tandis que la qualité du maillage est représentée sur la figure 6.16.

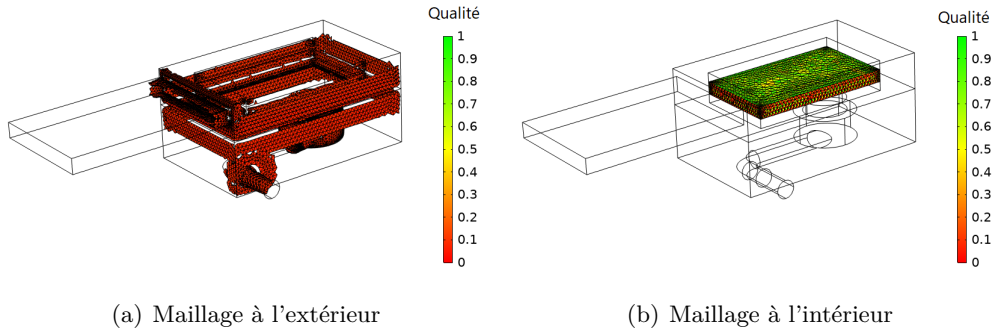


FIGURE 6.16 – Qualité du maillage du caisson d'épuration avec un conduit de ventilation à la sortie.

Le maillage de la figure 6.6 est composé de 910932 éléments, 261888 points de maille, avec une qualité minimale de 0,04 et une qualité moyenne de 0,65. On constate que, bien que la qualité minimale soit de 0,04, il reste du travail à faire, car il existe une quantité non négligeable d'éléments de qualité inférieure à 0,1 comme on peut le constater sur la figure 6.16. Les lignes de courant et 5 coupes de vitesse à l'intérieur du caisson sont présentées sur la figure 6.17.

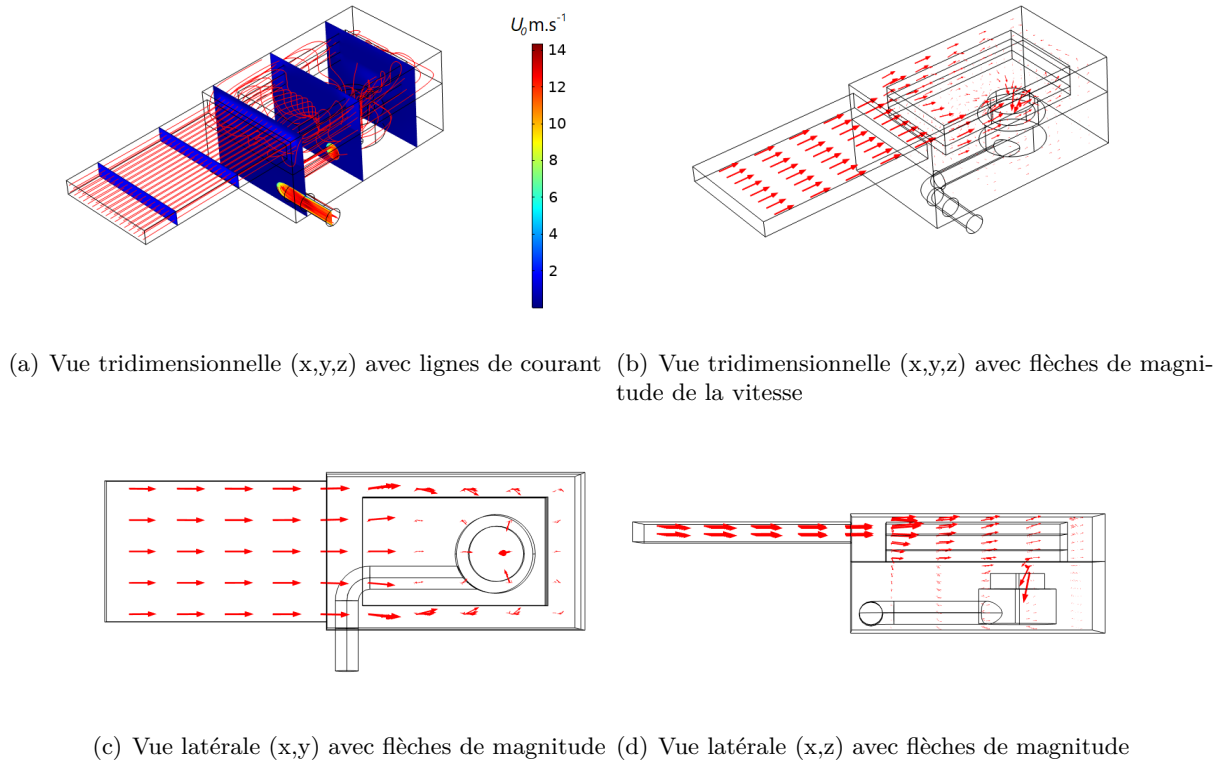


FIGURE 6.17 – Lignes de courant et flèches de magnitude de vitesse dans le caisson d'épuration avec un conduit de ventilation à la sortie.

Quant à la figure 6.17(a), elle présente la forme des lignes de courant dans le caisson avec

une vitesse moyenne de sortie du gaz de $11,8 \text{ m.s}^{-1}$ proche de la mesure expérimentale avec une différence de 15,7 %. Elles donnent une idée sur les trajectoires suivies par le gaz depuis son admission dans le caisson jusqu'à sa sortie. Ces trajectoires sont cohérentes avec la géométrie interne du caisson. Les flèches de magnitude de la vitesse indiquées sur les figures 6.17(b), 6.17(c) et 6.17(d) montrent l'effet de placer un ventilateur du côté opposé à la sortie du gaz, ce qui permet de mieux répartir le gaz sur le lit granulaire. Il faut noter qu'aux extrémités du caisson, les flèches de magnitude de la vitesse sont petites. Cependant, la distribution des vitesses dans le lit est plus homogène que celle étudiée dans le caisson avec un lit de charbon au milieu. La figure 6.18 illustre 6 coupes de vitesse et flèches de magnitude à l'intérieur du lit de charbon.

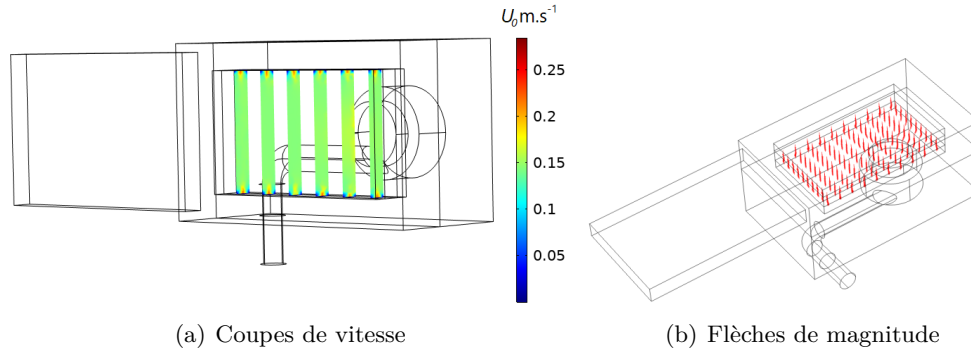


FIGURE 6.18 – Profils de vitesse à l'intérieur du lit de charbon.

Cette figure montre une distribution homogène dans tout le lit de charbon avec une vitesse moyenne d'environ $0,18 \text{ m.s}^{-1}$. Il est important de souligner que la condition de vitesse nulle en paroi n'est pas respectée. Ce qui signifie que le maillage doit être davantage raffiné, et il faut probablement s'attendre à des résultats différents pour les champs de pression et de vitesse. Les profils de pression dans le caisson et dans le lit de charbon sont illustrés sur la figure 6.19.

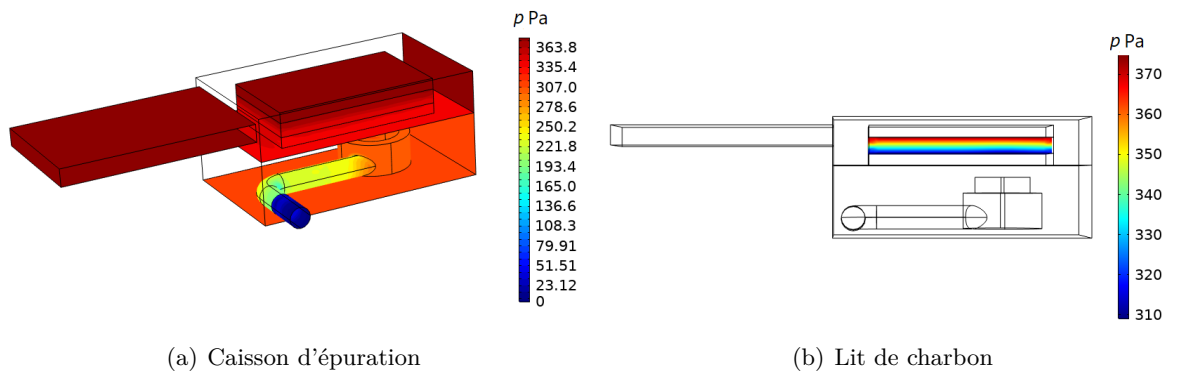


FIGURE 6.19 – Profils de pression

La différence de pression expérimentale est de 400 Pa, tandis que le résultat de la simulation représenté sur la figure 6.19(a) est de 374 Pa, soit un écart d'environ 6,5 %. Dans le lit de charbon actif, la perte de charge observée sur la figure 6.19(b) est de 64 Pa, alors que la perte

de charge mesurée dans la colonne pilote est d'environ 100 Pa. Cela nous permet de prouver que la perte de charge dans le lit du charbon actif est relativement faible.

6.10 Conclusions

La simulation CFD de l'écoulement d'un gaz, majoritairement de l'air, dans un caisson filtrant pour engin de chantier a été étudié. Le modèle développé est constitué des équations de Navier-Stokes moyennées par Reynolds, de l'équation d'Ergun et des équations de turbulence ($k - \varepsilon$) à bas Reynolds. Des comparaisons entre les prédictions et les valeurs expérimentales de vitesse et de pression pour un débit de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sont effectuées. Elles montrent un écart d'environ 10% pour les valeurs de vitesse et de pression. Toutefois, ces résultats doivent être pris avec prudence, car ils ne sont pas totalement indépendants du maillage et la résolution de la couche limite turbulente n'a pas été vérifiée. Le temps de séjour moyen calculé à l'aide du logiciel est de 3,36 s tandis que le temps de passage est de 3,05 s. Cette valeur est essentielle pour évaluer l'efficacité du caisson car plus l'écart est faible, plus la distribution des vitesses dans le lit est homogène. Il est important de préciser que l'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus pendant la période du confinement du printemps 2020 dans des conditions très dégradées. En effet, seuls des moyens de calcul très modestes pouvaient être accessibles et fournissait un résultat au bout de plusieurs heures avec un maillage grossier quand les calculs convergeaient. Cependant, bien que les résultats obtenus soient prometteurs, il faudrait les approfondir et les étoffer avec des moyens de calcul plus appropriés en testant la simulation avec des maillages de meilleure qualité que celui utilisé et en faisant varier le débit d'entrée. Enfin, les modèles d'adsorption développés seront incorporés dans le modèle CFD afin de bien prédire les performances du caisson pour mieux les optimiser.

Conclusions générales & perspectives

L'objectif principal de cette thèse a été de développer un modèle décrivant l'adsorption dynamique de l'ammoniac sur un lit granulaire de charbon actif dopé afin de déterminer le temps de percée et l'efficacité des adsorbants utilisés dans les caissons de purification d'air des engins de chantier. La prédiction du temps de percée présente un grand intérêt pour l'INRS, car cet outil permettra de prévenir les opérateurs sur la durée de vie des lits d'adsorbants.

Des études expérimentales et de modélisation de l'adsorption de l'ammoniac sur du charbon actif dopé ont été réalisées. L'équilibre d'adsorption et la caractérisation du charbon actif constituent une base de données importante pour la simulation des fronts expérimentaux. Par conséquent, toutes les techniques utilisées pour obtenir des informations sur la caractérisation du charbon actif, telles que la morphologie par microscope électronique à balayage (MEB); la composition chimique par spectromètre à dispersion d'énergie (EDX); la densité solide par pycnomètre à hélium; la distribution de taille macroporeuse et mésoporeuse par porosimétrie à intrusion de mercure; la surface spécifique et la distribution de taille microporeuse par isotherme d'adsorption d'azote et la distribution de taille ultramicroporeuse par isotherme d'adsorption de dioxyde de carbone, ont été présentées en détail.

Le volume total des pores obtenu par la théorie fonctionnelle de la densité non locale DTP-NLDFT à partir de l'isotherme d'adsorption du dioxyde de carbone à 0°C a été utilisé pour estimer la porosité interne de la particule. Toutefois, une approche intégrée comprenant la méthode [Horvath et Kawazoe \(1983\)](#) (H-K) pourrait être envisagée par la suite pour estimer avec précision ce paramètre dans toute la plage de pression relative.

Une méthode d'analyse d'estimabilité des paramètres inconnus a d'abord été développée et appliquée aux modèles de Sips et de Toth des isothermes d'adsorption de l'ammoniac sur le charbon actif. Elle a permis de classer les paramètres du plus estimable au moins estimable. Les paramètres estimables ont été identifiés à partir des mesures expérimentales de la quantité d'ammoniac adsorbée dans une gamme de température de 288-313 K et de concentration allant jusqu'à 0,061 mol.m⁻³. Les valeurs des paramètres non estimables sont fixées à partir de la littérature. Contrairement aux travaux de [Bedel et al. \(2017\)](#); [Benyahia \(2009\)](#); [Bousbia-Salah \(2018\)](#); [Lei \(2014\)](#), la méthode est fondée sur les sensibilités globales et non locales. Par ailleurs, une procédure a été mise au point pour éviter que l'analyse de l'estimabilité ne dépende des valeurs initiales des paramètres. De plus, le problème du choix arbitraire du seuil d'estimabilité des paramètres et le désir d'obtenir un modèle précis et fiable ont été résolus en utilisant une méthode basée sur l'erreur quadratique de [Wu et al. \(2011\)](#) qui nous a permis de calculer la valeur du seuil d'estimabilité pour chaque paramètre et de déterminer les plus estimables quelles que soient leurs valeurs initiales. Les prédictions du modèle calculées à l'aide des paramètres optimisés

ont été comparées aux mesures expérimentales et montrent que l'approche d'estimabilité basée sur les sensibilités globales conduit à une bonne prédiction des mesures expérimentales pour les modèles de Sips et de Toth. Par ailleurs, la chaleur isostérique en fonction de la charge fractionnelle à 288 K a été calculée pour les deux modèles et leurs valeurs sont supérieures à 40 kJ.mol⁻¹, ce qui prouve que l'ammoniac est susceptible d'être adsorbé chimiquement (Králik, 2014).

Quatre modèles monodimensionnels ont été développés pour simuler le procédé d'adsorption, allant du plus simple à une échelle au plus complexe à plusieurs échelles. L'analyse d'estimabilité a montré que tous les paramètres mis en jeu dans ces modèles pouvaient être estimés à partir des mesures expérimentales disponibles des fronts de percée. Plus spécifiquement, le coefficient de transfert de matière global (k_{LDF}), le coefficient de dispersion axiale (D_{ax}), le coefficient de diffusion effectif (D_e) et le coefficient de diffusion intracristalline (D_μ) mis en jeu dans les équations du modèle ont été identifiés à l'aide de la méthode d'optimisation basée sur le gradient (MMA : Method of Moving Asymptotes) disponible dans le logiciel Comsol Multiphysics®. Il a été démontré que les étapes limitantes du procédé d'adsorption sont la diffusion et l'adsorption de l'ammoniac sur le cristal de sulfate de zinc. Ensuite, la meilleure adéquation entre les mesures et les prévisions a été obtenue à l'aide du modèle multi-échelle fickien, avec des erreurs relatives moyennes inférieures à 1,5%, et des indices de performance IA , IAM et un coefficient de Pearson (r) et très proche de 1, et par validation statistique au niveau de signification de 5% du test de Kolmogorov-Smirnov. En outre, la précision et l'efficacité du modèle monodimensionnel d'adsorption ont été démontrées. Une étude de l'effet du débit d'alimentation en gaz, de la concentration d'entrée d'ammoniac, de la longueur du lit et de la porosité des particules a révélé que l'utilisation du charbon actif dopé dans des conditions de fonctionnement à faible débit et faible concentration d'ammoniac et l'augmentation de la quantité du sulfate du zinc se traduisait par une efficacité d'adsorption de l'ammoniac supérieure à 70%.

Toutefois, les performances des modèles peuvent être encore améliorées en perfectionnant, en particulier, les modèles de cinétique d'équilibre et de transfert. En effet, comme l'ammoniac est susceptible d'être adsorbé chimiquement, il serait intéressant d'étudier l'adsorption avec réaction chimique (Tien, 1994) en utilisant une isotherme de type Langmuir-Hinshelwood. De plus, l'utilisation de l'analyse d'estimabilité basée sur les sensibilités globales comme nous l'avons fait pour les isothermes d'adsorption, nous permettra de calculer la valeur du seuil d'estimabilité pour chaque paramètre et de déterminer les plus estimables quelles que soient leurs valeurs initiales. Une autre amélioration importante pour la précision consiste à utiliser la méthode de calibration bayésienne (Smith, 2013) qui est fondamentalement différente des méthodes de calibration conventionnelles où la différence entre les données observées et les sorties du modèle est minimisée. La calibration bayésienne est une méthode itérative où les distributions d'incertitude des paramètres du modèle sont mis à jour de manière cohérente avec les données observées. Enfin, la combinaison de ces équations d'équilibre (chimique et physique) avec un modèle multi-échelle de transport de matière dans les particules poreuses améliorerait considérablement le modèle d'adsorption et permettrait de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption de l'ammoniac sur le charbon actif dopé.

La simulation CFD de l'écoulement d'un gaz étant (majoritairement de l'air) dans un caisson filtrant pour engin de chantier a été étudié. Le modèle développé est constitué des équations de Navier-Stokes moyennées par Reynolds, de l'équation d'Ergun et des équations de turbulence ($k - \epsilon$) à bas Reynolds. La comparaison des valeurs prédites de vitesse et de pression avec les valeurs expérimentales pour le débit d'écoulement de 100 m³.h⁻¹ montre un écart d'environ

10%. Toutefois, ces résultats doivent être interprétés avec prudence, car ils ne sont pas totalement indépendants du maillage et la résolution de la couche limite turbulente n'a pas été vérifiée. Le temps de séjour moyen calculé par le logiciel est de 3,36 s et le temps de percée est de 3,05 s.

Cette valeur est cruciale pour évaluer l'efficacité du caisson, car plus la différence est faible, plus la distribution de la vitesse dans le lit est uniforme. Il est important de noter que tous les résultats présentés ont été obtenus dans des conditions très dégradées pendant la période de confinement au printemps 2020. En effet, des moyens de calcul très modestes ont été mobilisés et les calculs mettaient plusieurs heures pour converger (si convergence il y avait) avec un maillage grossier et pas précis. Cependant, bien que les résultats obtenus soient encourageants, ils devraient être approfondis et enrichis en testant des simulations avec des maillages de meilleure qualité que ceux utilisés, en modifiant les flux d'entrée et avec des méthodes de calcul plus appropriées.

La suite de ce travail consiste à approfondir l'hydrodynamique du caisson d'épuration où le modèle d'adsorption multi-échelle fickien développé sera incorporé. Des mesures expérimentales des fronts sur l'adsorbant commercial Filagric 100 K sont disponibles et peuvent être utilisées pour la validation du modèle. Cela nous permettra également de déterminer l'efficacité du filtre étudié. Enfin, les conditions de fonctionnement seront optimisées pour homogénéiser la distribution du gaz sur toute la surface de l'adsorbant et ainsi augmenter sa durée de vie. Le modèle résultant sera utilisé pour évaluer l'efficacité des différents filtres disponibles sur le marché, et optimiser le dimensionnement de nouveaux filtres.

Bibliographie

- K. Abe, T. Kondoh, et Y. Nagano. A new turbulence model for predicting fluid flow and heat transfer in separating and reattaching flows-I. Flow field calculations. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 37(1), 139–151, 1994a, [http://dx.doi.org/10.1016/0017-9310\(94\)90168-6](http://dx.doi.org/10.1016/0017-9310(94)90168-6).
- K. I. Abe, Y. Nagano, et T. Kondoh. Two-Equation Heat-Transfer Model for Turbulent Flows with Separation and Reattachment. *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series B*, 60(573), 1743–1750, 1994b, <http://dx.doi.org/10.1299/kikaib.60.1743>.
- G. Amos, M. J. Rhodes, et H. Mineo. Gas mixing in gas-solids risers. *Chemical Engineering Science*, 48(5), 943–949, 1993, [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(93\)80332-K](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(93)80332-K).
- G. E. Archer, A. Saltelli, et I. M. Sobol. Sensitivity measures, anova-like techniques and the use of bootstrap. *Journal of Statistical Computation and Simulation*, 58(2), 99–120, 1997, <http://dx.doi.org/10.1080/00949659708811825>.
- C. D. Argyropoulos et N. C. Markatos. Recent advances on the numerical modelling of turbulent flows. *Applied Mathematical Modelling*, 39(2), 693–732, 2015, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apm.2014.07.001>.
- S. Armenise, E. García-Bordejé, J. L. Valverde, E. Romeo, et A. Monzón. A Langmuir-Hinshelwood approach to the kinetic modelling of catalytic ammonia decomposition in an integral reactor. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(29), 12104–12117, 2013, <http://dx.doi.org/10.1039/c3cp50715g>.
- A. M. Athalye, S. J. Gibbs, et E. N. Lightfoot. Predictability of chromatographic protein separations. Study of size-exclusion media with narrow particle size distributions. *Journal of Chromatography A*, 589(1-2), 71–85, 1992, [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9673\(92\)80007-H](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9673(92)80007-H).
- M. Avrami. Kinetics of phase change. I : General theory. *The Journal of Chemical Physics*, 7(12), 1103–1112, 1939, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1750380>.
- M. Avrami. Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III. *The Journal of Chemical Physics*, 9(2), 177–184, 1941, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1750872>.
- N. Ayawei, A. N. Ebelegi, et D. Wankasi. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017, 11, 2017, <http://dx.doi.org/10.1155/2017/3039817>.
- D. C. Azevedo, R. B. Rios, R. H. López, A. E. Torres, C. L. Cavalcante, J. P. Tosó, et G. Zgrablich. Characterization of PSD of activated carbons by using slit and triangular pore geometries. *Applied Surface Science*, 256(17), 5191–5197, 2010, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.094>.

- B. Babu et S. Gupta. Modeling And Simulation Of Fixed Bed Adsorption Column : Effect Of Velocity Variation. *i-manager's Journal on Future Engineering and Technology*, 1(1), 60–66, 2005, <http://dx.doi.org/10.26634/jfet.1.1.966>.
- A. M. Backes, A. Aulinger, J. Bieser, V. Matthias, et M. Quante. Ammonia emissions in Europe, part II : How ammonia emission abatement strategies affect secondary aerosols. *Atmospheric Environment*, 126, 153–161, 2016, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.11.039>.
- B. S. Baldwin et H. Lomax. Thin-layer approximation and algebraic model for separated turbulent flows. *16th Aerospace Sciences Meeting*, 78–257. Huntsville, USA., 1978, <http://dx.doi.org/10.2514/6.1978-257>.
- T. J. Bandosz et C. O. Ania. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. *Interface Science and Technology*, 7(C), 159–229, 2006, [http://dx.doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80013-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80013-X).
- T. J. Bandosz et C. Petit. On the reactive adsorption of ammonia on activated carbons modified by impregnation with inorganic compounds. *Journal of Colloid and Interface Science*, 338(2), 329–345, 2009, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.06.039>.
- R. C. Bansal et M. Goyal. *Activated carbon adsorption*. Taylor and Francis Inc., Boca Raton, 2005, ISBN : 9781420028812, <http://dx.doi.org/10.1680/bwtse.63341.147>.
- J. E. Bardina, P. G. Huang, et T. J. Coakley. Turbulence Modeling Validation, Testing, and Development. *Nasa Technical Memorandum*, 110446, 100, 1997.
- R. M. Barrer. Intracrystalline Diffusion. *Molecular Sieve Zeolites-II*, 42, chapter 42, 42volume : 1–36. Washington, DC, 1971, <http://dx.doi.org/10.1021/ba-1971-0102.ch042>.
- S. B. Barrett et J. B. Timothy. A one-equation turbulence transport model for high Reynolds number wall-bounded flows. *29th aerospace sciences meeting*, 23. Washington, DC, 1990, <http://dx.doi.org/10.2514/6.1991-610>.
- S. Bedel, C. Vallières, et M. A. Latifi. Parameters estimability analysis and identification for adsorption equilibrium models of carbon dioxide. *Adsorption*, 23(2-3), 373–380, 2017, <http://dx.doi.org/10.1007/s10450-017-9864-7>.
- D. Bémer, M. T. Lecler, I. Subra, J. P. Larrat, et D. Schaeffner. Performance of agricultural vehicle cabs pressurised against pesticides—aerosol testing method. *Biosystems engineering*, 91(3), 313–320, 2005, <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.biosystemseng.2005.04.007>.
- D. Bémer, B. Courtois, P. Ferrari, et É. Silvente. Assainissement de l'air des cabines d'engins mobiles. *Institut National de Recherche et de Sécurité*, ED6228, 16, 2015.
- J. Benesty, J. Chen, Y. Huang, et I. Cohen. Pearson correlation coefficient. *Noise reduction in speech processing*, 1–4. 2009, http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-00296-0_5.
- B. Benyahia. *Modélisation, expérimentation et optimisation multicritère d'un procédé de copolymérisation en émulsion en présence d'un agent de transfert de chaîne*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2009.
- R. B. Bird, W. E. Stewart, et E. Lightfoot. *Transport phenomena*. John Wiley and Sons, New York, USA, second edition, 2002, ISBN : 0-471-41077-2.

- G. Blanchard, M. Maunaye, et G. Martin. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Research*, 18(12), 1501–1507, 1984, [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90124-6](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(84)90124-6).
- H. P. Boehm. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5), 759–769, 1994, [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0).
- I. Bouchkira, A. M. Latifi, L. Khamar, et S. Benjelloun. Global sensitivity based estimability analysis for the parameter identification of Pitzer’s thermodynamic model. *Reliability Engineering and System Safety*, 207(107263), 1–14, 2021, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ress.2020.107263>.
- R. Bousbia-Salah. *Optimisation dynamique en temps-réel d’un procédé de polymérisation par greffage*. Thèse de doctorat, Univeristé de Lorraine, 2018.
- J. Boussinesq. *Essai sur la théorie des eaux courantes, Mémoires présentés par divers savants à l’Académie des Sciences*, XXIII. 1877.
- A. Bouzaza, S. Marsteau, A. Laplanche, et B. Garrot. Élimination du sulfure d’hydrogène par adsorption sur tissu de charbon actif. Essais sur site RATP. *Pollution Atmosphérique*, 1(178), 263–272, 2003, <http://dx.doi.org/10.4267/pollution-atmospherique.1964>.
- D. A. Bruggeman. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der Physik*, 416(7), 636–664, 1935, <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19354160705>.
- S. Brunauer, P. H. Emmett, et E. Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319, 1938, <http://dx.doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- S. G. Brush. Kinetic Theory. The Chapman–Enskog Solution of the Transport Equation for Moderately Dense Gases. *Elsevier*, 3, 283. New York, USA, 2013.
- A. D. Buckingham, D. A. Dunmur, et R. L. Disch. The quadrupole moments of some simple molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 90(12), 3104–3107, 1968, <http://dx.doi.org/10.1021/ja01014a023>.
- M. A. Buzanowski et R. T. Yang. Approximations for intraparticle diffusion rates in cyclic adsorption and desorption. *Chemical engineering science*, 46(10), 2589–2598, 1991, [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2509\(91\)80052-Z](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2509(91)80052-Z).
- Q. Cai, A. Buts, M. J. Biggs, et N. A. Seaton. Evaluation of methods for determining the pore size distribution and pore-network connectivity of porous carbons. *Langmuir*, 23(16), 8430–8440, 2007, <http://dx.doi.org/10.1021/la7007057>.
- C. Cardenas, S. Marsteau, L. Sigot, C. Vallières, et A. M. Latifi. Analysis of an Industrial Adsorption Process based on Ammonia Chemisorption : Modeling and Simulation. *Computer Aided Chemical Engineering*, 48, 625–630. 2020, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-823377-1.50105-1>.
- P. J. Carrott, M. M. Carrott, et R. A. Roberts. Physical adsorption of gases by microporous carbons. *Colloids and Surfaces*, 58(4), 385–400, 1991, [http://dx.doi.org/10.1016/0166-6622\(91\)80217-C](http://dx.doi.org/10.1016/0166-6622(91)80217-C).

- O. J. Catchpole, R. Bernig, et M. B. King. Measurement and correlation of packed-bed axial dispersion coefficients in supercritical carbon dioxide. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35(3), 824–828, 1996, <http://dx.doi.org/10.1021/ie9502953>.
- E. Cavallo. Effectiveness of agricultural tractors cabs for protection against hazardous substances in accordance with EN 15695 Part I. *Proceedings of the XVIIth World Congress of the International Commission of Agricultural and Biosystems Engineering (CIGR)*, 13–17. Québec, Canada, 2010.
- T. Cebeci, K. C. Chang, et K. Kaups. A general method for calculating three-dimensional laminar and turbulent boundary layers on ship hulls. *Ocean Engineering*, 7(2), 229–280, 1980, [http://dx.doi.org/10.1016/0029-8018\(80\)90058-X](http://dx.doi.org/10.1016/0029-8018(80)90058-X).
- K. C. Chang, W. D. Hsieh, et C. S. Chen. A modified low-reynolds-number turbulence model applicable to recirculating flow in pipe expansion. *Journal of Fluids Engineering, Transactions of the ASME*, 117(3), 417–423, 1995, <http://dx.doi.org/10.1115/1.2817278>.
- S. Chapman et T. G. Cowling. *The mathematical theory of non-uniform gases : an account of the kinetic theory of viscosity, thermal conduction, and diffusion in gases*. Cambridge University Press, third edition, 1995, ISBN : 0-521-40844-X.
- Y. C. Chiang, P. C. Chiang, et C. P. Huang. Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon. *Carbon*, 39(4), 523–534, 2001, [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00161-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00161-5).
- S. Chowdhury et P. D. Saha. Comparative analysis of linear and nonlinear methods of estimating the pseudo-second-order kinetic parameters for sorption of malachite green onto pretreated rice husk. *Bioremediation Journal*, 15(4), 181–188, 2011, <http://dx.doi.org/10.1080/10889868.2011.624140>.
- S. F. Chung et C. Y. Wen. Longitudinal dispersion of liquid flowing through fixed and fluidized beds. *AIChE Journal*, 14(6), 857–866, 1968, <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690140608>.
- A. B. COMSOL. *Reference Manual*. COMSOL Multiphysics® v. 5.6, Stockholm, Sweden, 2020.
- A. Courtais. *Conceptions optimales de réacteurs à lit fixe par fabrication additive*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2021.
- B. Courtois et S. Cadou. Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France. *Institut National de Recherche et de Sécurité*, ED984, 14, 2016.
- J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, New York, USA, second edition, 1975, ISBN : 0-19-853344-6.
- E. L. Cussler. *Diffusion : mass transfer in fluid systems*. Cambridge University Press, New York, third edition, 2009, ISBN : 978-0-511-47892-5.
- J.-F. Daïan. Porométrie au mercure Le modèle XDQ. Technical report, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 2007.
- P. V. Danckwerts. Continuous flow systems. Distribution of residence times. *Chemical Engineering Science*, 2(1), 1–13, 1953, [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(53\)80001-1](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(53)80001-1).

- G. M. Davies et N. A. Seaton. The effect of the choice of pore model on the characterization of the internal structure of microporous carbons using pore size distributions. *Carbon*, 36(10), 1473–1490, 1998, [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00140-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00140-7).
- L. M. De Souza, G. Janiga, et D. Thévenin. Multi-objective optimisation of the model parameters for the realisable k- ϵ turbulence model. *Progress in Computational Fluid Dynamics*, 17(2), 90–101, 2017, <http://dx.doi.org/10.1504/PCFD.2017.082523>.
- R. C. Deka, D. Ajitha, et K. Hirao. Adsorption of small molecules in zeolites : A local hard-soft acid-base approach. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(33), 8574–8577, 2003, <http://dx.doi.org/10.1021/jp034311i>.
- J. M. Delgado. A critical review of dispersion in packed beds. *Heat and Mass Transfer*, 42(4), 279–310, 2006, <http://dx.doi.org/10.1007/s00231-005-0019-0>.
- P. Dirrenberger, J. Grosjean, N. Monta, T. Nicot, J. Kunz-Iffli, C. Coulais, V. Koehler, A. Pedros, et B. Facon. Occupational exposure to bioaerosols and ammonia in anaerobic digestion units. *17th International Waste Management and Landfill Symposium*, 138–146. Sardaigne, Italie, 2019.
- D. D. Do et P. L. Mayfield. A new simplified model for adsorption in a single particle. *AIChE Journal*, 33(8), 1397–1400, 1987, <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690330819>.
- D. D. Do et R. G. Rice. Validity of the parabolic profile assumption in adsorption studies. *AIChE Journal*, 32(1), 149–154, 1986, <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690320118>.
- D. D. Do. *Adsorption Analysis : Equilibria and Kinetics*, 2. Imperial college press London, 1998, ISBN : 1860941303.
- M. D. Donohue et G. L. Aranovich. Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77, 137–152, 1998, [http://dx.doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00044-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00044-X).
- M. M. Dubinin. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chemical Reviews*, 60(2), 235–241, 1960, <http://dx.doi.org/10.1021/cr60204a006>.
- M. Dubinin. Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores. *Progress in Surface and Membrane Science*, 9, 1–70. 1975, <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-571809-7.50006-1>.
- M. Dubinin et L. Radushkevich. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proceedings of the academy of sciences, Physical Chemistry Section*, 55, 327–330, 1947.
- F. A. Dullien. *Porous media : fluid transport and pore structure*. Academic Press, San Diego, California, second edition, 1979, ISBN : 0122236505.
- F. Y. Edgeworth. The Generalised Law of Error, or Law of Great Numbers. *Journal of the Royal Statistical Society*, 69(3), 497, 1906, <http://dx.doi.org/10.2307/2339343>.
- M. F. Edwards et J. F. Richardson. Gas dispersion in packed beds. *Chemical Engineering Science*, 23(2), 109–123, 1968, [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(68\)87056-3](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(68)87056-3).

- Z. Eghtesadi et K. B. McAuley. Mean square error based method for parameter ranking and selection to obtain accurate predictions at specified operating conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(14), 6033–6046, 2014, <http://dx.doi.org/10.1021/ie5002444>.
- Z. Eghtesadi, S. Wu, et K. B. McAuley. Development of a model selection criterion for accurate model predictions at desired operating conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(35), 12297–12308, 2013, <http://dx.doi.org/10.1021/ie302408b>.
- S. Ergun. Fluid flow through packed columns. *Chemical Engineering Progress*, 48, 89–94, 1952.
- H. Esfandian, A. Samadi-Maybodi, B. Khoshandam, et M. Parvini. Experimental and CFD modeling of diazinon pesticide removal using fixed bed column with Cu-modified zeolite nanoparticle. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 75, 164–173, 2017, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2017.03.024>.
- D. H. Everett et J. C. Powl. Adsorption in slit-like and cylindrical micropores in the Henry’s law region. A model for the microporosity of carbons. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 : Physical Chemistry in Condensed Phases*, 72, 619–636, 1976, <http://dx.doi.org/10.1039/F19767200619>.
- H. Eyring. The activated complex in chemical reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 3 (2), 63–71, 1935, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1749604>.
- A. Faghri, Y. Zhang, et J. R. Howell. *Heat Conduction Advanced Heat and Mass Transfer*. Global Digital Press, Texas, USA, 2010, ISBN : 978-0-9842760-0-4.
- S. Farooq et D. M. Ruthven. Heat Effects in Adsorption Column Dynamics. 2. Experimental Validation of the One-Dimensional Model. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 29(6), 1084–1090, 1990, <http://dx.doi.org/10.1021/ie00102a020>.
- X. Feng, S. Irle, H. Witek, K. Morokuma, R. Vidic, et E. Borguet. Sensitivity of ammonia interaction with single-walled carbon nanotube bundles to the presence of defect sites and functionalities. *Journal of the American Chemical Society*, 127(30), 10533–10538, 2005, <http://dx.doi.org/10.1021/ja042998u>.
- H. Fortier, P. Westreich, S. Selig, C. Zelenietz, et J. R. Dahn. Ammonia, cyclohexane, nitrogen and water adsorption capacities of an activated carbon impregnated with increasing amounts of ZnCl₂, and designed to chemisorb gaseous NH₃ from an air stream. *Journal of Colloid and Interface Science*, 320(2), 423–435, 2008, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2008.01.018>.
- H. Fortier. *The science of impregnation and the optimization of the performance of impregnated activated carbons for gas mask applications*. Thèse de doctorat, Dalhousie University, 2007.
- N. Frossling. Über die verdunstung fallender tropfen. *Geophysics*, 12, 170–216, 1938.
- J. Frutiger, C. Marcarie, J. Abildskov, et G. Sin. A Comprehensive Methodology for Development, Parameter Estimation, and Uncertainty Analysis of Group Contribution Based Property Models-An Application to the Heat of Combustion. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 61(1), 602–613, 2016, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jced.5b00750>.
- T. Funazukuri, C. Kong, et S. Kagei. Effective axial dispersion coefficients in packed beds under supercritical conditions. *Journal of Supercritical Fluids*, 13(1-3), 169–175, 1998, [http://dx.doi.org/10.1016/S0896-8446\(98\)00049-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0896-8446(98)00049-7).

- P. Gallagher, M. Brown, et R. Kemp. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1. Elsevier Science B.V, Amsterdam, The Netherlands, first edition, 1998, [http://dx.doi.org/10.1016/S1573-4374\(13\)60004-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1573-4374(13)60004-7).
- D. R. Garg et D. M. Ruthven. The performance of molecular sieve adsorption columns : systems with micropore diffusion control. *Chemical Engineering Science*, 29(2), 571–581, 1974, [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(74\)80068-0](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(74)80068-0).
- V. A. Garten et D. E. Weiss. A new interpretation of the acidic and basic structures in carbons ii the chromene-carbonium ion couple in carbon. *Australian Journal of Chemistry*, 10(3), 309–328, 1957, <http://dx.doi.org/10.1071/CH9570309>.
- C. J. Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Pearson Education, Inc, Boston, fifth edition, 2018, ISBN : 978-0-13-418102-8.
- P. Ghosh, K. C. Kim, et R. Q. Snurr. Modeling water and ammonia adsorption in hydrophobic metal-organic frameworks : Single components and mixtures. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(2), 1102–1110, 2014, <http://dx.doi.org/10.1021/jp410758t>.
- E. Glueckauf. Theory of chromatography : Formula for diffusion into spheres and their application to chromatography. *Transactions of the Faraday Society*, 51(10), 1540–1551, 1955, <http://dx.doi.org/10.1039/TF9555101540>.
- E. Glueckauf et J. I. Coates. Theory of chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation. *Journal of the Chemical Society*, Resumed(241), 1315–1321, 1947, <http://dx.doi.org/10.1039/jr9470001315>.
- J. I. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, et J. R. Michael. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, New York, USA, third edition, 2006, ISBN : 0-306-47292-9, <http://dx.doi.org/10.1002/9783527603978.mst0012>.
- M. Gonçalves, L. Sánchez-García, E. D. Oliveira Jardim, J. Silvestre-Albero, et F. Rodríguez-Reinoso. Ammonia removal using activated carbons : Effect of the surface chemistry in dry and moist conditions. *Environmental Science and Technology*, 45(24), 10605–10610, 2011, <http://dx.doi.org/10.1021/es203093v>.
- J. Guerrero. Modélisation de l'écoulement d'un gaz dans un caisson filtrant pour engin de chantier. Technical report, Université de Lorraine, Nancy, 2020.
- M. Guimon. Les appareils de protection respiratoire. *Institut National de Recherche et de Sécurité*, ED6106, 64, 2019.
- D. J. Gunn. Axial and radial dispersion in fixed beds. *Chemical Engineering Science*, 42(2), 363–373, 1987, [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(87\)85066-2](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(87)85066-2).
- J. Guo, W. S. Xu, Y. L. Chen, et A. C. Lua. Adsorption of NH₃ onto activated carbon prepared from palm shells impregnated with H₂SO₄. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281(2), 285–290, 2005, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.101>.

- S. Gupta et B. V. Babu. Modeling, simulation, and experimental validation for continuous Cr(VI) removal from aqueous solutions using sawdust as an adsorbent. *Bioresource Technology*, 100 (23), 5633–5640, 2009, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.025>.
- K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, et T. Vermeulen. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(2), 212–223, 1966, <http://dx.doi.org/10.1021/i160018a011>.
- X. Han, M. M. Rahman, et R. K. Agarwal. Wall-distance free wray-agarwal turbulence model with elliptic blending. *2018 Fluid Dynamics Conference*, 4044. Reston, Virginia, 2018, <http://dx.doi.org/10.2514/6.2018-4044>.
- T. Hanotel et R. Cleveland. Cabine d’engin équipée, sécurité améliorée. *Hygiène et sécurité de travail, INRS*, 242(D12), 22–38, 2016.
- E. J. Henley, J. D. Seader, et D. K. Roper. *Separation Process Principles*. John Wiley and Sons, Inc.k, New York, third edition, 2011, ISBN : 9780470646113.
- K. D. Henning et S. Schäfer. Impregnated activated carbon for environmental protection. *Gas Separation and Purification*, 7(4), 235–240, 1993, [http://dx.doi.org/10.1016/0950-4214\(93\)80023-P](http://dx.doi.org/10.1016/0950-4214(93)80023-P).
- J. H. Hills. An investigation of the linear driving force approximation to diffusion in spherical particles. *Chemical Engineering Science*, 41(11), 2779–2785, 1986, [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(86\)80009-4](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(86)80009-4).
- Y. S. Ho et G. McKay. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34(3), 735–742, 2000, [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00232-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00232-8).
- W. Hoeffding. A Class of Statistics with Asymptotically Normal Distribution. *The Annals of Mathematical Statistics*, 19(3), 293–325, 1948, <http://dx.doi.org/10.1214/aoms/1177730196>.
- G. P. Holland, B. R. Cherry, et T. M. Alam. ¹⁵N solid-state NMR characterization of ammonia adsorption environments in 3A zeolite molecular sieves. *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (42), 16420–16426, 2004, <http://dx.doi.org/10.1021/jp047884j>.
- T. Homma et A. Saltelli. Importance measures in global sensitivity analysis of nonlinear models. *Reliability Engineering and System Safety*, 52(1), 1–17, 1996, [http://dx.doi.org/10.1016/0951-8320\(96\)00002-6](http://dx.doi.org/10.1016/0951-8320(96)00002-6).
- G. Horvath et K. Kawazoe. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 16(6), 470–475, 1983, <http://dx.doi.org/doi.org/10.1252/jcej.16.470>.
- L. K. P. Hsu et H. W. Haynes. Effective diffusivity by the gas chromatography technique : Analysis and application to measurements of diffusion of various hydrocarbons in zeolite NaY. *AIChE Journal*, 27(1), 81–91, 1981, <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690270113>.
- C. C. Huang, H. S. Li, et C. H. Chen. Effect of surface acidic oxides of activated carbon on adsorption of ammonia. *Journal of Hazardous Materials*, 159(2-3), 523–527, 2008, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.051>.

- I. M. Ismail. Cross-Sectional Areas of Adsorbed N₂, Ar, Kr, and O₂ on Carbons and Fumed Silicas at Liquid Nitrogen Temperature. *Langmuir*, 8(2), 360–365, 1992, <http://dx.doi.org/10.1021/la00038a006>.
- J. Jacques. *Contributions à l'analyse de sensibilité et à l'analyse discriminante généralisée*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 2005.
- J. A. Jacquez et P. Greif. Numerical parameter identifiability and estimability : Integrating identifiability, estimability, and optimal sampling design. *Mathematical Biosciences*, 77(1-2), 201–227, 1985, [http://dx.doi.org/10.1016/0025-5564\(85\)90098-7](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5564(85)90098-7).
- P. Jagadeesh et K. Murali. Application of low-Re turbulence models for flow simulations past underwater vehicle hull forms. *Journal of Naval Architecture and Marine Engineering*, 2(1), 41–54, 2005, <http://dx.doi.org/10.3329/jname.v2i1.2029>.
- D. A. Johnson et L. S. King. A mathematically simple turbulence closure model for attached and separated turbulent boundary layers. *AIAA Journal*, 23(11), 1684–1692, 1985, <http://dx.doi.org/10.2514/3.9152>.
- J. Kärger, D. M. Ruthven, et D. N. Theodorou. *Diffusion in Nanoporous Materials*, 1. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2012, ISBN : 978-3-527-65127-6, <http://dx.doi.org/10.1002/9783527651276>.
- T. V. Kármán. *Aerodynamics*. McGraw Hill Book Company, Inc., New York, USA, 1963, ISBN : 07067602X.
- S. Kasaoka et K. Nitta. Mass Transfer from Packed Solid Spheres at Low Reynolds Numbers. *Chemical engineering*, 33(12), 1231–1236, a1, 1969, <http://dx.doi.org/10.1252/kakoronbunshu1953.33.1231>.
- T. Kataoka, H. Yoshida, et K. Ueyama. Mass transfer in laminar region between liquid and packing material surface in the packed bed. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 5(2), 132–136, 1972, <http://dx.doi.org/10.1252/jcej.5.132>.
- B. J. Kim et S. J. Park. Effects of carbonyl group formation on ammonia adsorption of porous carbon surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311(1), 311–314, 2007, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2007.02.059>.
- A. Klinkenberg, H. J. Krajenbrink, et H. A. Lauwerier. Diffusion in a Fluid Moving at Uniform Velocity in a Tube. *Industrial and Engineering Chemistry*, 45(6), 1202–1208, 1953, <http://dx.doi.org/10.1021/ie50522a024>.
- J. C. Knox, A. D. Ebner, M. D. Levan, R. F. Coker, et J. A. Ritter. Limitations of Breakthrough Curve Analysis in Fixed-Bed Adsorption. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55(16), 4734–4748, 2016, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00516>.
- D. C. Ko, J. F. Porter, et G. McKay. Mass transport model for the fixed bed sorption of metal ions on bone char. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42(14), 3458–3469, 2003, <http://dx.doi.org/10.1021/ie020505t>.
- A. N. Kolmogorov. The Local Structure of Turbulence in Incompressible Viscous Fluid for Very Large Reynolds Numbers. *Proceedings : Mathematical and Physical Sciences*, 434, 312–318. 1991, http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-3030-1_45.

- M. Králík. Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chemical Papers*, 68(12), 1625–1638, 2014, <http://dx.doi.org/10.2478/s11696-014-0624-9>.
- H. Kramers et G. Alberda. Frequency response analysis of continuous flow systems. *Chemical Engineering Science*, 2(4), 173–181, 1953, [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(53\)80039-4](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(53)80039-4).
- R. Krishna Prasad et S. N. Srivastava. Sorption of distillery spent wash onto fly ash : Kinetics and mass transfer studies. *Chemical Engineering Journal*, 146(1), 90–97, 2009, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.021>.
- M. Kruk, M. Jaroniec, et A. Sayari. Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements. *Langmuir*, 13(23), 6267–6273, 1997, <http://dx.doi.org/10.1021/la970776m>.
- K. V. Kumar, K. Porkodi, et F. Rocha. Langmuir-Hinshelwood kinetics - A theoretical study. *Catalysis Communications*, 9(1), 82–84, 2008, <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2007.05.019>.
- J. F. Kwiatkowski. *Activated carbon : classifications, properties and applications*. Nova Science, New York, USA, first edition, 2012, ISBN : 978-1-62081-666-0.
- C. Lastoskie, K. E. Gubbins, et N. Quirke. Pore size distribution analysis of microporous carbons : A density functional theory approach. *Journal of Physical Chemistry*, 97(18), 4786–4796, 1993, <http://dx.doi.org/10.1021/j100120a035>.
- B. E. Launder et D. B. Spalding. The numerical computation of turbulent flows. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 3(2), 269–289, 1974, [http://dx.doi.org/10.1016/0045-7825\(74\)90029-2](http://dx.doi.org/10.1016/0045-7825(74)90029-2).
- P. Le Cloirec. Adsorption en traitement de l'air. *Techniques de l'ingénieur*, 1(G1770), 18, 2003.
- L. M. Le Leuch et T. J. Bandosz. The role of water and surface acidity on the reactive adsorption of ammonia on modified activated carbons. *Carbon*, 45(3), 568–578, 2007, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2006.10.016>.
- P. Le Parlouër. Thermal Analysis and Calorimetry Techniques for Catalytic Investigations. , *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*, 2, chapter 2, 2volume : 51–101. Berlin, Heidelberg, 2013, http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-11954-5_2.
- M. Lei, C. Vallieres, G. Grevillot, et M. A. Latifi. Thermal swing adsorption process for carbon dioxide capture and recovery : Modeling, simulation, parameters estimability, and identification. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(22), 7526–7533, 2013, <http://dx.doi.org/10.1021/ie3029152>.
- M. Lei. *Modélisation, simulation et optimisation des réacteurs de production d'acroléine à partir du propylène ou du glycérol*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- G. Q. Li, F. H. Tian, Y. F. Zhang, J. L. Ding, Y. L. Fu, Y. Wang, et G. J. Zhang. Bamboo/lignite-based activated carbons produced by steam activation with and without ammonia for SO₂ adsorption. *Xinxiang Tan Cailiao/New Carbon Materials*, 29(6), 486–492, 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.12.083>.
- C. H. Liaw, J. S. Wang, R. A. Greenkorn, et K. C. Chao. Kinetics of fixed-bed adsorption : A new solution. *AIChE Journal*, 25(2), 376–381, 1979, <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690250229>.

- G. Liptay, C. Varhelyi, L. Hiltunen, et M. Leskelä. Thermal and structural studies on $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{S}_2\text{O}_6$. *Thermochimica Acta*, 175(1), 99–104, 1991, [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(91\)80251-D](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(91)80251-D).
- H. Liu, L. Zhang, et N. A. Seaton. Analysis of sorption hysteresis in mesoporous solids using a pore network model. *Journal of Colloid And Interface Science*, 156(2), 285–293, 1993, <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.1993.1113>.
- M. J. Low. Kinetics of chemisorption of gases on solids. *Chemical Reviews*, 60(3), 267–312, 1960, <http://dx.doi.org/10.1021/cr60205a003>.
- S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, et M. Thommes. *Characterization of Porous Solids and Powders : Surface Area, Pore Size and Density*. Particle Technology Series. Springer Netherlands, Dordrecht, The Netherlands, 2004, ISBN : 978-90-481-6633-6, <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4020-2303-3>.
- D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, S. Shiraishi, H. Kurihara, et A. Oya. Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte. *Carbon*, 41(9), 1765–1775, 2003, [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00141-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00141-6).
- E. A. Mason et A. Malinauskas. *Gas transport in porous media : the dusty-gas model*. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1983, ISBN : 0-444-42190-4.
- F. J. Massey. The Kolmogorov-Smirnov Test for Goodness of Fit. *Journal of the American Statistical Association*, 46(253), 68, 1951, <http://dx.doi.org/10.2307/2280095>.
- M. Matyka, A. Khalili, et Z. Koza. Tortuosity-porosity relation in porous media flow. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 78(2), 026306, 2008, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.78.026306>.
- J. M. McDonough. Introductory Lectures on Turbulence - Physics, Mathematics and Modeling. Technical Report Course Notes, Departments of Mechanical Engineering and Mathematics University of Kentucky, Kentucky, USA, 2004.
- K. W. McHenry et R. H. Wilhelm. Axial mixing of binary gas mixtures flowing in a random bed of spheres. *AIChE Journal*, 3(1), 83–91, 1957, <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690030115>.
- F. R. Menter. Zonal two equation $k-\omega$ turbulence models for aerodynamic flows. *24th Fluid Dynamics Conference*, 93, 2906. Orlando, USA, 1993, <http://dx.doi.org/10.2514/6.1993-2906>.
- P. Mhaskar, M. A. Hjortsø, et M. A. Henson. Cell population modeling and parameter estimation for continuous cultures of *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology Progress*, 18(5), 1010–1026, 2002, <http://dx.doi.org/10.1021/bp020083i>.
- I. C. Micromeritics. Gas Displacement Pycnometry System AccuPycTM II 1340. Technical report, Micromeritics®, 2021.
- R. J. Millington et J. P. Quirk. Permeability of porous media. *Nature*, 183(4658), 387–388, 1959, <http://dx.doi.org/10.1038/183387a0>.

- T. Mochizuki, M. Kubota, H. Matsuda, et L. F. D'Elia Camacho. Adsorption behaviors of ammonia and hydrogen sulfide on activated carbon prepared from petroleum coke by KOH chemical activation. *Fuel Processing Technology*, 144, 164–169, 2016, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.12.012>.
- R. Mondal, S. Mondal, K. V. Kurada, S. Bhattacharjee, S. Sengupta, M. Mondal, S. Karmakar, S. De, et I. M. Griffiths. Modelling the transport and adsorption dynamics of arsenic in a soil bed filter. *Chemical Engineering Science*, 210, 115205, 2019, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2019.115205>.
- A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, et A. Vishnyakov. Adsorption hysteresis in nanopores. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, 62(2), R1493–R1496, 2000, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.62.R1493>.
- P. D. Neufeld, A. R. Janzen, et R. A. Aziz. Empirical equations to calculate 16 of the transport collision integrals $\Omega(1,8)^*$ for the lennard-jones (12-6) potential. *The Journal of Chemical Physics*, 57(3), 1100–1102, 1972, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1678363>.
- P. T. Nguyen, D. D. Do, et D. Nicholson. Pore connectivity and hysteresis in gas adsorption : A simple three-pore model. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 437, 56–68, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.03.028>.
- J. A. Organiscak et M. Schmitz. A new leak test method for enclosed cab filtration systems, 2012.
- V. C. Patel, W. Rodi, et G. Scheuerer. Turbulence models for near-wall and low reynolds number flows — a review. *AIAA Journal*, 23(9), 1308–1319, 1985, <http://dx.doi.org/10.2514/3.9086>.
- Y. Peng et J. Li. Ammonia adsorption on graphene and graphene oxide : A first-principles study. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 7(3), 403–411, 2013, <http://dx.doi.org/10.1007/s11783-013-0491-6>.
- C. Petit et T. J. Bandosz. Removal of ammonia from air on molybdenum and tungsten oxide modified activated carbons. *Environmental Science and Technology*, 42(8), 3033–3039, 2008, <http://dx.doi.org/10.1021/es703056t>.
- C. Petit, C. Karwacki, G. Peterson, et T. J. Bandosz. Interactions of ammonia with the surface of microporous carbon impregnated with transition metal chlorides. *Journal of Physical Chemistry*, 111(34), 12705–12714, 2007, <http://dx.doi.org/10.1021/jp072066n>.
- M. Polanyi. Section 111.-Theories of the Adsorption a General Survey and Some O F Gases. Additional Remarks. *Trans. Fay. SOC*, 455(26), 316–333, 1931, <http://dx.doi.org/10.1039/TF9322800316>.
- S. Portejoie, J. Martinez, et G. Landmann. L'ammoniac d'origine agricole : impacts sur la santé humaine et animale et sur le milieu naturel. *Productions animales*, 15(3), 151–160, 2002.
- L. Prandtl. Bericht über Untersuchungen zur ausgebildeten Turbulenz. *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics*, 5(2), 136–139, 1925, <http://dx.doi.org/10.1002/zamm.19250050212>.
- M. M. Rahman, T. Siikonen, et R. K. Agarwal. Improved low-reynolds-number one-equation turbulence model. *AIAA Journal*, 49(4), 735–747, 2011, <http://dx.doi.org/10.2514/1.J050651>.

- W. Ranz et W. Marshall. Evaporation from drops 1. *Chemical Engineering Progress*, 48(3), 141–146, 1952.
- S. O. Rastegar et T. Gu. Empirical correlations for axial dispersion coefficient and Peclet number in fixed-bed columns. *Journal of Chromatography A*, 1490, 133–137, 2017, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2017.02.026>.
- P. I. Ravikovitch, S. C. O'Domhnaill, A. V. Neimark, F. Schiith, et K. K. Unger. Capillary Hysteresis in Nanopores : Theoretical and Experimental Studies of Nitrogen Adsorption on MCM-41. *Langmuir*, 11(12), 4765–4772, 1995, <http://dx.doi.org/10.1021/la00012a030>.
- C. R. Reid et K. M. Thomas. Adsorption of gases on a carbon molecular sieve used for air separation : Linear adsorptives as probes for kinetic selectivity. *Langmuir*, 15(9), 3206–3218, 1999, <http://dx.doi.org/10.1021/la981289p>.
- R. G. Rice, K. C. Nadler, et F. Carl Knopf. Comparison of exact and approximate solutions of transient response for leaching by scf in CSTR. *Chemical Engineering Communications*, 21 (1-3), 55–65, 1983, <http://dx.doi.org/10.1080/00986448308940276>.
- M. Rouhani et M. Bahrami. Effective thermal conductivity of packed bed adsorbers : Part 2 - Theoretical model. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 123(2018), 1212–1220, 2018, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.01.143>.
- J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, et K. S. Sing. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Academic press, San Diego, USA, second edition, 2013, ISBN : 0-12-598920-2, <http://dx.doi.org/10.1016/C2010-0-66232-8>.
- E. Ruckenstein, A. S. Vaidyanathan, et G. R. Youngquist. Sorption by solids with bidisperse pore structures. *Chemical Engineering Science*, 26(9), 1305–1318, 1971, [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(71\)80051-9](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(71)80051-9).
- S. Russ. Exact calculation of the tortuosity in disordered linear pores in the Knudsen regime. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 80(6), 061133, 2009, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.80.061133>.
- D. Ruthven. *Principles of adsorption and adsorption processes*, 19. John Wiley and Sons, Inc., 1985, [http://dx.doi.org/10.1016/0255-2701\(85\)80013-1](http://dx.doi.org/10.1016/0255-2701(85)80013-1).
- D. M. Ruthven, L. K. Lee, et H. Yucel. Kinetics of non-isothermal sorption in molecular sieve crystals. *AIChE Journal*, 26(1), 16–23, 1980, <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690260104>.
- R. Ryoo, S. H. Joo, et S. Jun. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(37), 7743–7746, 1999, <http://dx.doi.org/10.1021/jp991673a>.
- D. Saha et S. Deng. Characteristics of ammonia adsorption on activated alumina. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55(12), 5587–5593, 2010a, <http://dx.doi.org/10.1021/jc100405k>.
- D. Saha et S. Deng. Ammonia adsorption and its effects on framework stability of MOF-5 and MOF-177. *Journal of Colloid and Interface Science*, 348(2), 615–620, 2010b, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.04.078>.

- D. Saha et S. Deng. Adsorption equilibrium and kinetics of CO₂, CH₄, N₂O, and NH₃ on ordered mesoporous carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 345(2), 402–409, 2010c, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.01.076>.
- A. Saltelli, M. Ratto, S. Tarantola, F. Campolongo, E. Commission, et Others. Sensitivity analysis practices : Strategies for model-based inference. *Reliability Engineering and System Safety*, 91(10-11), 1109–1125, 2006.
- A. Saltelli, M. Ratto, T. Andres, F. Campolongo, J. Cariboni, D. Gatelli, M. Saisana, et S. Tarantola. *Global Sensitivity Analysis. The Primer*. John Wiley and Sons, Inc., West Sussex, England, first edition, 2008, ISBN : 9780470059975, <http://dx.doi.org/10.1002/9780470725184>.
- L. Samanni-Vaute, J.-L. Fanlo, et P. Le Cloirec. Elimination de l'ammoniac sur divers adsorbants : charbons actifs, tourbe et boues de station d'épuration. *Pollution atmosphérique*, 140, 103–115, 1993, <http://dx.doi.org/10.4267/pollution-atmospherique.4307>.
- G. Scacchi, M. Bouchy, J.-F. Foucaut, O. Zahraa, et R. Fournet. *Cinétique et catalyse*. Lavoisier, Paris, 2ème édition, 2011, ISBN : 978-2-7430-1392-9.
- W. Schirmer. *Diffusion in zeolites and other microporous solids*, 186. Walter de Gruyter GmbH, 1994.
- P. Schmid. On the Kolmogorov and Smirnov Limit Theorems for Discontinuous Distribution Functions. *The Annals of Mathematical Statistics*, 29(4), 1011–1027, 1958, <http://dx.doi.org/10.1214/aoms/1177706438>.
- N. A. Seaton, J. P. Walton, et N. Quirke. A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements. *Carbon*, 27(6), 853–861, 1989, [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90035-3](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(89)90035-3).
- G. Seber et C. Wild. *Nonlinear Regression*. Hoboken NJ USA, Auckland, 1989, ISBN : 978-0-471-47135-6.
- M. Seredych et T. J. Bandosz. Mechanism of ammonia retention on graphite oxides : Role of surface chemistry and structure. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(43), 15596–15604, 2007, <http://dx.doi.org/10.1021/jp0735785>.
- A. Serge. Ammonia Removal in membrane contactor. Technical report, Institute of Industrial Processes, Canada, 2011.
- Setaram. SETSYS Evolution TGA : The top of the range in thermal analysers. Technical report, Setaram Scientific and Industrial Equipment, 2010.
- M. S. Shafeeyan, W. M. A. W. Daud, A. Shamiri, et N. Aghamohammadi. Adsorption equilibrium of carbon dioxide on ammonia-modified activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, 104, 42–52, 2015a, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2015.07.018>.
- M. S. Shafeeyan, W. M. A. W. Daud, A. Shamiri, et N. Aghamohammadi. Modeling of Carbon Dioxide Adsorption onto Ammonia-Modified Activated Carbon : Kinetic Analysis and Breakthrough Behavior. *Energy and Fuels*, 29(10), 6565–6577, 2015b, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00653>.

- V. E. Sharonov et Y. I. Aristov. Ammonia adsorption by MgCl_2 , CaCl_2 and BaCl_2 confined to porous alumina : The fixed bed adsorber. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 85(1), 183–188, 2005, <http://dx.doi.org/10.1007/s11144-005-0259-5>.
- K. S. Sing et J. Rouquerol. Characterization of Solid Catalysts : Physical Properties : Surface Area and Porosity. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2-5, 427–439. 2008, <http://dx.doi.org/10.1002/9783527619474.ch3a>.
- K. S. Sing. The use of physisorption for the characterization of microporous carbons. *Carbon*, 27(1), 5–11, 1989, [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90151-6](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(89)90151-6).
- K. S. Sing, D. H. Everett, R. A. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, et T. Siemieniowska. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603–619, 1985, <http://dx.doi.org/10.1351/pac198557040603>.
- R. Sips. On the structure of a catalyst surface. *The Journal of Chemical Physics*, 16(5), 490–495, 1948, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1746922>.
- R. C. Smith. *Uncertainty quantification : theory, implementation, and applications*. SIAM-Society for Industrial and Applied Mathematics, North Carolina, 2013.
- I. M. Sobol. Global sensitivity indices for nonlinear mathematical models and their Monte Carlo estimates. *Mathematics and Computers in Simulation*, 55(1-3), 271–280, 2001, [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4754\(00\)00270-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4754(00)00270-6).
- P. R. Spalart et S. R. Allmaras. One-equation turbulence model for aerodynamic flows. *Recherche aérospatiale*, (1), 5–21, 1994, <http://dx.doi.org/10.2514/6.1992-439>.
- L. Stevens, K. Williams, W. Y. Han, T. Drage, C. Snape, J. Wood, et J. Wang. Preparation and CO_2 adsorption of diamine modified montmorillonite via exfoliation grafting route. *Chemical Engineering Journal*, 215-216, 699–708, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.058>.
- A. H. Sulaymon, S. A. Yousif, et M. M. Al-Faize. Single-multicomponent biosorption of lead mercury chromium and arsenic onto activated sludge in batch and fixed-bed adsorber. *Desalination and Water Treatment*, 53(13), 3499–3512, 2015, <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2013.872054>.
- L. M. Sun, F. Meunier, P. Grenier, et D. M. Ruthven. Frequency response for nonisothermal adsorption in biporous pellets. *Chemical Engineering Science*, 49(3), 373–381, 1994, [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)87008-X](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(94)87008-X).
- L.-M. Sun, F. Meunier, N. Brodu, et M.-H. Manero. Adsorption - Aspects théoriques. *Techniques de l'Ingénieur*, 2(J2730), 24, 2016.
- M. A. Sutton, S. Reis, et S. M. Baker. *Atmospheric Ammonia : Detecting emission changes and environmental impacts*. Springer Netherlands, Dordrecht, 2009, ISBN : 9781402091209, <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4020-9121-6>.
- K. Svanberg. The method of moving asymptotes—a new method for structural optimization. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 24(2), 359–373, 1987, <http://dx.doi.org/10.1002/nme.1620240207>.

- M. Tabatabaian. *CFD Module : Turbulent Flow Modeling*. Mercury Learning and Information, Dulles, USA, first edition, 2015, ISBN : 978-1-937585-43-3.
- H. Tamon et M. Okazaki. Influence of acidic surface oxides of activated carbon on gas adsorption characteristics. *Carbon*, 34(6), 741–746, 1996, [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)00029-2](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(96)00029-2).
- D. T. Tefera, M. Jahandar Lashaki, M. Fayaz, Z. Hashisho, J. H. Philips, J. E. Anderson, et M. Nichols. Two-dimensional modeling of volatile organic compounds adsorption onto beaded activated carbon. *Environmental Science and Technology*, 47(20), 11700–11710, 2013, <http://dx.doi.org/10.1021/es402369u>.
- D. Thoenes et H. Kramers. Mass transfer from spheres in various regular packings to a flowing fluid. *Chemical Engineering Science*, 8(3-4), 271–283, 1958, [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(58\)85034-4](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(58)85034-4).
- H. C. Thomas. Chromatography : a problem in kinetics. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 49(2), 161–182, 1948, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1749-6632.1948.tb35248.x>.
- C. Tien. *Adsorption Calculations and Modelling*. Elsevier, New York, USA, 1994, ISBN : 978-0-7506-9121-5, <http://dx.doi.org/10.1016/c2009-0-26911-x>.
- T. Tomida et B. J. McCoy. Polynomial profile approximation for intraparticle diffusion. *AIChE Journal*, 33(11), 1908–1911, 1987, <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690331120>.
- A. Turki, C. Guillard, F. Dappozze, Z. Ksibi, G. Berhault, et H. Kochkar. Phenol photocatalytic degradation over anisotropic TiO₂ nanomaterials : Kinetic study, adsorption isotherms and formal mechanisms. *Applied Catalysis B : Environmental*, 163, 404–414, 2015, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.010>.
- J. F. Unsworth, C. S. Fowler, et L. F. Jones. Moisture in coal. 2. Maceral effects on pore structure. *Fuel*, 68(1), 18–26, 1989, [http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361\(89\)90005-7](http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361(89)90005-7).
- S. Vajda, H. Rabitz, E. Walter, et Y. Lecourtier. Qualitative and Quantitative Identifiability Analysis of Nonlinear Chemical Kinetic Models. *Chemical Engineering Communications*, 83(1), 191–219, 1989, <http://dx.doi.org/10.1080/00986448908940662>.
- T. Valdés-Solís, M. J. Linders, F. Kapteijn, G. Marbán, et A. B. Fuertes. Adsorption and breakthrough performance of carbon-coated ceramic monoliths at low concentration of n-butane. *Chemical Engineering Science*, 59(13), 2791–2800, 2004, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2004.03.025>.
- P. R. Van Tassel. Theoretical model of adsorption in a templated porous material. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, 60(1), R25, 1999, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.60.R25>.
- T. Vermeulen. Theory for Irreversible and Constant-Pattern Solid Diffusion. *Industrial and Engineering Chemistry*, 45(8), 1664–1670, 1953, <http://dx.doi.org/10.1021/ie50524a025>.
- T. Vermeulen et R. E. Quilici. Analytic Driving-Force Relation for Pore-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 9(1), 179–180, 1970, <http://dx.doi.org/10.1021/i160033a031>.

- A. Vishnyakov, P. I. Ravikovitch, et A. V. Neimark. Molecular level models for CO₂ sorption in nanopores. *Langmuir*, 15(25), 8736–8742, 1999, <http://dx.doi.org/10.1021/la990726c>.
- N. Wakao et T. Funazkri. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds. Correlation of sherwood numbers. *Chemical Engineering Science*, 33(10), 1375–1384, 1978, [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(78\)85120-3](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(78)85120-3).
- N. Wakao et K. Kato. Effective Thermal Conductivity of Packed Beds. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2(1), 24–33, 1969, <http://dx.doi.org/10.1252/jcej.2.24>.
- P. L. Walker. Microporosity in coal : its characterization and its implications for coal utilization. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 300(1453), 65–81, 1981, <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.1981.0048>.
- J. E. Walter. Multiple adsorption from solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 13(6), 229–234, 1945, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1724025>.
- L. W. Wang, Z. Tamainot-Telto, R. Thorpe, R. E. Critoph, S. J. Metcalf, et R. Z. Wang. Study of thermal conductivity, permeability, and adsorption performance of consolidated composite activated carbon adsorbent for refrigeration. *Renewable Energy*, 36(8), 2062–2066, 2011, <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2011.01.005>.
- L. Wang, Z. Liu, P. Li, J. Yu, et A. E. Rodrigues. Experimental and modeling investigation on post-combustion carbon dioxide capture using zeolite 13X-APG by hybrid VTSA process. *Chemical Engineering Journal*, 197, 151–161, 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.017>.
- E. W. Washburn. Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 7(4), 115–116, 1921, <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.7.4.115>.
- W. J. Weber et E. H. Smith. Simulation and design models for adsorption processes. *Environmental Science and Technology*, 21(11), 1040–1050, 1987, <http://dx.doi.org/10.1021/es00164a002>.
- S. R. Weijers et P. A. Vanrolleghem. A procedure for selecting best identifiable parameters in calibrating Activated Sludge Model No. 1 to full-scale plant data. *Water Science and Technology*, 36, 69–79, 1997, [http://dx.doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00463-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00463-0).
- H. L. Weissberg. Effective Diffusion Coefficient in Porous Media. *Journal of Applied Physics*, 34(9), 2636–2639, 1963, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1729783>.
- J. Werther, E. U. Hartge, et M. Kruse. Radial gas mixing in the upper dilute core of a circulating fluidized bed. *Powder Technology*, 70(3), 293–301, 1992, [http://dx.doi.org/10.1016/0032-5910\(92\)80065-5](http://dx.doi.org/10.1016/0032-5910(92)80065-5).
- E. Wicke. Bedeutung der molekularen Diffusion für chromatographische Verfahren. *Bedeutung der molekularen Diffusion für chromatographische Verfahren*, 77(3), 160–171, 1973, <http://dx.doi.org/10.1002/bbpc.19730770305>.
- D. C. Wilcox. *Turbulence Modeling for CFD*. DCW Industries, Inc., California, USA, third edition, 2006, ISBN : 1928729088.

- J. E. Williamson, K. E. Bazaire, et C. J. Geankoplis. Liquid-phase mass transfer at low reynolds numbers. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 2(2), 126–129, 1963, <http://dx.doi.org/10.1021/i160006a007>.
- C. J. Willmott. On the validation of models. *Physical Geography*, 2(2), 184–194, 1981, <http://dx.doi.org/10.1080/02723646.1981.10642213>.
- C. J. Willmott, S. G. Ackleson, R. E. Davis, J. J. Feddema, K. M. Klink, D. R. Legates, J. O'Donnell, et C. M. Rowe. Statistics for the evaluation and comparison of models. *Journal of Geophysical Research*, 90(C5), 8995, 1985, <http://dx.doi.org/10.1029/jc090ic05p08995>.
- C. J. Willmott, S. M. Robeson, et K. Matsuura. A refined index of model performance. *International Journal of Climatology*, 32(13), 2088–2094, 2012, <http://dx.doi.org/10.1002/joc.2419>.
- E. J. Wilson et C. J. Geankoplis. Liquid mass transfer at very low reynolds numbers in packed beds. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(1), 9–14, 1966, <http://dx.doi.org/10.1021/i160017a002>.
- S. Wu, K. A. McLean, T. J. Harris, et K. B. McAuley. Selection of optimal parameter set using estimability analysis and MSE-based model-selection criterion. *International Journal of Advanced Mechatronic Systems*, 3, 188–197, 2011, <http://dx.doi.org/10.1504/IJAMECHS.2011.042615>.
- K. Xia, Q. Gao, C. Wu, S. Song, et M. Ruan. Activation, characterization and hydrogen storage properties of the mesoporous carbon CMK-3. *Carbon*, 45(10), 1989–1996, 2007, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2007.06.002>.
- V. Yakhot, S. A. Orszag, S. Thangam, T. B. Gatski, et C. G. Speziale. Development of turbulence models for shear flows by a double expansion technique. *Physics of Fluids A*, 4(7), 1510–1520, 1992, <http://dx.doi.org/10.1063/1.858424>.
- J. Yamashita, M. Shioya, T. Kikutani, et T. Hashimoto. Activated carbon fibers and films derived from poly(vinylidene fluoride). *Carbon*, 39(2), 207–214, 2001, [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00118-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00118-4).
- R. T. Yang. *Gas Separation by Adsorption Processes*, 1. Imperial College Press, Boston, Montvale Ave, new edition, 1997, ISBN : 978-1-86094-047-7, <http://dx.doi.org/10.1142/p037>.
- Z. Yang et T. H. Shih. New time scale based k-epsilon model for near-wall turbulence. *AIAA Journal*, 31(7), 1191–1198, 1993, <http://dx.doi.org/10.2514/3.11752>.
- K. Z. Yao, B. M. Shaw, B. Kou, K. B. McAuley, et D. W. Bacon. Modeling ethylene/butene copolymerization with multi-site catalysts : Parameter estimability and experimental design. *Polymer Reaction Engineering*, 11(3), 563–588, 2003, <http://dx.doi.org/10.1081/PRE-120024426>.
- R. Zevenhoven et M. Järvinen. Particle/turbulence interactions, mass transfer and gas/solid chemistry in a CFBC riser. *Flow, Turbulence and Combustion*, 67(2), 107–124, 2001, <http://dx.doi.org/10.1023/A:1014023320280>.

Annexes

Annexe A

Analyse des micropores

A.1 La théorie de Dubinin sur le remplissage des micropores

Il est généralement admis que le remplissage d'un pore très étroit est dû à la superposition des forces d'adsorption dans le pore. Le traitement théorique d'[Everett et Powl \(1976\)](#) indique que pour un système gaz-solide donné, l'interaction adsorption-adsorption la plus forte est obtenue lorsque les molécules d'adsorption entrent dans les pores à peine plus larges que le diamètre moléculaire. En fait, cette évaluation est en accord avec les résultats expérimentaux concernant le remplissage des micropores avec de l'argon et de l'azote ([Carrott et al., 1991](#)) à 77 K.

Les isothermes dérivées de la théorie du potentiel ont trouvé leur utilité dans l'interprétation de l'adsorption par condensation capillaire, ou remplissage des pores. Elles sont donc particulièrement utiles pour l'adsorption sur des matériaux microporeux tels que le charbon actif. La théorie, néanmoins, est générale dans le sens où elle couvre l'adsorption des adsorbants par multiples couches sur des surfaces énergétiquement non uniformes.

[Polanyi \(1931\)](#) a formalisé le concept selon lequel le champ de force de la surface peut être représenté par des contours équipotentiels sur la surface, et que l'espace entre chaque ensemble de surfaces équipotentielles correspond à un volume adsorbé défini (figure [A.1](#)). Par conséquent, le volume accumulé de l'espace adsorbé, W , est fonction du potentiel, ε_{ad} :

$$W = f(\varepsilon_{ad}) \tag{A.1}$$

Cette fonction n'est pas spécifiée, mais elle est caractéristique du système gaz-solide particulier et se réfère donc à la courbe caractéristique. De plus, la courbe caractéristique est indépendante de la température, puisque le potentiel d'adsorption exprime le travail des forces de dispersion indépendantes de la température. Cette proposition a été corroborée par de volumineuses données expérimentales sur l'adsorption des gaz et des vapeurs dans les adsorbants carbonés.

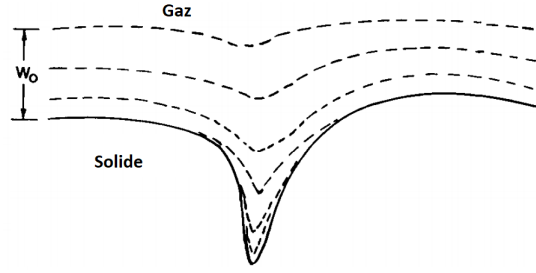


FIGURE A.1 – Représentation schématique de l'adsorption selon la théorie du potentiel de Polanyi (Yang, 1997).

La théorie du potentiel est une théorie unique et puissante en ce sens qu'une fois la courbe caractéristique établie à une température, il est possible de prévoir l'adsorption à toutes les températures pour le même système gaz-solide. L'équation A.1 est essentiellement un isotherme d'adsorption, puisque W représente la quantité adsorbée et ε_{ad} peut être lié à la pression. Le potentiel est égal au travail nécessaire pour retirer la molécule de son emplacement dans l'espace adsorbé à la phase gazeuse. Ainsi, pour une mole d'un gaz idéal :

$$\varepsilon_{ad} = \Delta F = \int_p^{p^\circ} v dP = R_g T \ln \frac{p^\circ}{p} \quad (\text{A.2})$$

où ΔF (J.mol^{-1}) est le changement d'énergie libre lors de l'adsorption et p° (Pa) est la pression de vapeur saturée. Le volume dans l'espace adsorbé est :

$$W = q_m V_m \quad (\text{A.3})$$

où q_m est le nombre de moles adsorbées par unité de masse de adsorbant et V_m est le volume molaire. La courbe caractéristique est tracée à l'aide des équations A.2 et A.3, c'est-à-dire en traçant $q_{ads} V_m$ en fonction de $R_g T \ln \frac{p^\circ}{p}$. D'autres méthodes de traçage ont également été utilisées, comme nous le verrons plus loin. La forme fonctionnelle de la courbe caractéristique (Eq. A.1) reste indéfinie.

Dubinin (1960) a postulé des fonctions semi-empiriques spécifiques pour deux types d'absorbants : les matériaux microporeux tels que le charbon actif et les matériaux à grands vides tels que le noir de carbone. L'adsorption dans le charbon actif se fait par condensation capillaire, où l'effet des potentiels d'adsorption accrus est dominant en raison de la superposition des champs de force des parois opposées. La courbe caractéristique prend la forme suivante :

$$W = W_0 \exp \left(-K_a \frac{\varepsilon_{ad}^2}{\beta_a^2} \right) \quad (\text{A.4})$$

où W_0 est le volume limite de l'espace adsorbé, qui est égal au volume des micropores, et β_a est le coefficient d'affinité caractérisant la polarisabilité de l'adsorbat et K_a (-) est un paramètre caractéristique. L'équation A.4 est fréquemment appelée équation de Dubinin-Radushkevich (D-R) (Dubinin et Radushkevich, 1947). Elle peut être refondue dans l'isotherme suivant :

$$v_c = v_\mu \exp \left(-k_a \frac{\varepsilon_{ad}^2}{\beta_a^2} \right) \quad (\text{A.5})$$

ou

$$\ln \frac{v_c}{v_\mu} = -D_{DR} \left(\ln \frac{p^\circ}{p} \right)^2 \quad (\text{A.6})$$

avec :

$$D_{DR} = k_a \frac{R_g^2 T^2}{\beta_a^2} \quad (\text{A.7})$$

où v_c ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$) est le volume dans l'espace adsorbé, v_μ ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$) est le volume limite de l'espace adsorbé, qui est égal au volume des micropores, β_a (-) est le coefficient d'affinité caractérisant la polarisabilité de l'adsorbat et k_a (-) est un paramètre caractéristique. Pour les adsorbants au carbone à larges pores où la condensation capillaire n'est pas importante, la courbe caractéristique suivante est utilisée (Dubinin, 1975) :

$$v_c = v_\mu \exp \left(-k_a \frac{\varepsilon_{ad}}{\beta_a} \right) \quad (\text{A.8})$$

qui conduit à l'isotherme suivante :

$$\ln \frac{v_c}{v_\mu} = -E \left(\ln \frac{p^\circ}{p} \right) \quad (\text{A.9})$$

Pour le comportement non idéal du gaz, $\ln(p^\circ/p)$ dans les équations A.6 et A.9 est remplacé par $\ln(f^\circ/f)$, où f est la fugacité correspondante. L'équation de Dubinin-Radushkevich (D-R) s'ajuste bien aux données expérimentales, avec de nombreux adsorbats non polaires ou faiblement polaires en dessous de la température critique. L'équation (D-R) a été appliquée dans de nombreux cas aux zéolites et charbons actifs commerciales, et elle est particulièrement utile pour déterminer le volume poreux limite, W_0 , où tous les gaz convergent.

A.2 La théorie de la densité fonctionnelle

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) et la simulation assistée par ordinateur (comme la dynamique moléculaire et la simulation de Monte Carlo) ont été développées pour devenir de puissantes méthodes de description de la physisorption et du comportement de phase des fluides dans des matériaux poreux (Vishnyakov et al., 1999). Ce sont les méthodes les plus avancées actuellement disponibles pour l'analyse de la taille des pores des matériaux microporeux et mésoporeux. Seaton et al. (1989) ont été les premiers à appliquer la DFT pour calculer la distribution de la taille des pores à la fois dans la gamme des mésopores et des micropores. Dans cette première tentative, la version dite locale de la DFT a été utilisée. Bien que la DFT locale fournisse une description qualitative raisonnable de l'adsorption dans les pores, elle est quantitativement inexacte, en particulier dans la gamme des micropores étroits. Une amélioration significative de la précision a été obtenue avec l'introduction de la théorie fonctionnelle de la densité non-locale

(NLDFT), qui a été développée pour la première fois pour l'analyse de la taille des pores (des charbons très microporeux) par [Lastoskie et al. \(1993\)](#). Depuis lors, la méthode NLDFT est devenue un outil standard pour le calcul de la distribution de la taille des pores (DTP) et est mise en œuvre dans certains appareils d'adsorption commerciaux. L'approche avancée pour le calcul des DTP est basée sur la solution de l'équation intégrale d'adsorption (EIA) suivante :

$$N_{exp}\left(\frac{p}{p^\circ}\right) = \int_{W_{min}}^{W_{max}} N_{NLDFT}\left(\frac{p}{p^\circ}, W\right) f(W) dW + \lambda \int_{W_{min}}^{W_{max}} [f''(W)]^2 dW \quad (\text{A.10})$$

où l'isotherme d'adsorption locale (fonction du noyau), $N_{NLDFT}(p/p^\circ, W)$, qui décrit l'adsorption dans le pore caractérisée par la taille du pore, W , et la fonction DTP souhaitée, $f(W)$, doit être estimée à partir de l'isotherme d'adsorption expérimental, $N_{exp}(p/p^\circ)$, avec une précision limitée. L'isotherme d'adsorption locale (fonction du noyau) est théoriquement calculé en supposant que le pore est à géométrie fendue, triangulaire, cylindrique ou sphérique, etc ([Azevedo et al., 2010](#); [Davies et Seaton, 1998](#)) ; qui peut inclure la connectivité des réseaux de pores et le potentiel solide-fluide qui peut comprendre l'hétérogénéité de l'adsorbant ([Cai et al., 2007](#); [Nguyen et al., 2013](#)). Ainsi, la solution DTP dépendra du paramètre de régularisation choisi, λ (également connu sous le nom de paramètre de lissage).

A.3 Détermination de la surface spécifique

Dans sa forme originale, la théorie de [Brunauer et al. \(1938\)](#) était essentiellement une extension multicouche du traitement cinétique de l'adsorption monocouche de Langmuir sur une série de sites identiques. Ainsi, le concept de Langmuir de monocouche localisée idéale a été étendu pour inclure la formation d'un nombre infini ou fini de couches adsorbées. On a supposé que les molécules de la première couche servaient de sites pour les molécules de la deuxième couche, qui à leur tour fournissaient des sites pour l'adsorption des molécules des couches supérieures. L'équilibre est atteint à une température donnée lorsque le taux de condensation (c'est-à-dire l'adsorption) est égal au taux d'évaporation (c'est-à-dire la désorption). Par conséquent, pour l'adsorption en régime permanent dans chaque couche, nous avons une équation de la forme :

$$k_{ads_i} S_{\theta_{i-1}} p = k_{des_i} S_{\theta_i} \exp\left(\frac{-E_i}{R_g T}\right) \quad (\text{A.11})$$

où $S_{\theta_{i-1}}$ et S_{θ_i} représentent les fractions de la surface couverte par les $(i-1)$ -ème et i -ème couches, respectivement, k_{ads_i} et k_{des_i} sont les constantes d'adsorption et de désorption et E_i est l'énergie d'adsorption pour la i -ème couche. En principe, chaque couche a un ensemble différent de valeurs de k_{ads_i} , k_{des_i} et E_i , mais afin de simplifier la somme des quantités adsorbées, il a été nécessaire de supposer que pour toutes les couches après la première, ces paramètres restent constants et que $E_i = E_L$, l'énergie de liquéfaction. Ainsi, la surface totale de l'adsorbant est donnée par :

$$S_{BET} = \sum_{i=0}^{\infty} S_{\theta_i} \quad (\text{A.12})$$

et le volume total adsorbé est égal à :

$$v = v_0 \sum_{i=0}^{\infty} i S_{\theta_i} \quad (\text{A.13})$$

où v_0 est le volume de gaz adsorbé sur un centimètre carré de la surface adsorbante lorsqu'elle est recouverte d'une couche unimoléculaire complète de gaz adsorbé. Il en résulte que le taux de remplissage θ peut donc être exprimé selon l'équation :

$$\theta = \frac{v}{S_{BET} v_0} = \frac{v}{v_m} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i S_{\theta_i}}{\sum_{i=0}^{\infty} S_{\theta_i}} \quad (\text{A.14})$$

où v et v_m sont le nombre de molécules dans la monocouche incomplète et complète, respectivement, et q/q_m est le poids adsorbé par rapport au poids adsorbé dans une monocouche complète. Avec l'hypothèse supplémentaire que le multicouche a une équation BET connue, généralement exprimée comme une épaisseur infinie en $p/p^\circ = 1$, il a été possible d'arriver à la forme linéaire suivante :

$$\frac{\frac{p}{p^\circ}}{\left[v \left(\frac{1-p}{p^\circ} \right) \right]} = \left(\frac{1}{v_m C} \right) + \left[\frac{(C-1)}{v_m C} \right] \left(\frac{p}{p^\circ} \right) \quad (\text{A.15})$$

où v_m est le volume de gaz adsorbé lorsque toute la surface de l'adsorbant est recouverte d'une couche unimoléculaire complète et C est une constante empirique. Selon la théorie de base, le paramètre C est lié de manière exponentielle à E_i par l'équation suivante :

$$C = \exp \left[\frac{(E_1 - E_L)}{R_g T} \right] \quad (\text{A.16})$$

La quantité $(E_1 - E_L)$ était à l'origine connue sous le nom de "chaleur nette d'adsorption". Bien que l'équation A.16 doive maintenant être considérée comme une simplification excessive (Sing, 1989), la valeur de C semble donner une indication de l'ordre de grandeur des interactions adsorbat-adsorbant. Selon l'équation A.16, les paramètres n_m et C peuvent facilement être calculés à partir de la pente et de l'interception du tracé linéaire de $p/v(p^\circ - p)$ en fonction de p/p° .

$$v_m = \frac{1}{\text{pente} - \text{interception}}; \quad C = 1 + \frac{\text{pente}}{\text{interception}} \quad (\text{A.17})$$

Une fois que v_m est obtenu à partir de la pente, la surface spécifique est calculée par l'équation suivante :

$$S_{BET} = \frac{v_m N_A \sigma_{ads}}{V_M} = q_m N_A \sigma_{ads} \quad (\text{A.18})$$

où S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est la surface calculée par la méthode de Brunauer et al. (1938), N_A (mol^{-1}) est le nombre d'Avogadro, σ_{ads} (m^2) est la section transversale d'adsorption ou surface moléculaire de l'espèce adsorbante, v_m ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) est le volume de gaz adsorbé, V_M ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) est le volume molaire de gaz adsorbé et q_m ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) est la quantité adsorbée maximale. Pour la molécule de diazote à 77K, la surface moléculaire vaut environ $0,162 \text{ nm}^2$ (Ismail, 1992).

Annexe B

Corrélations utilisées pour estimer les paramètres des modèles

B.1 Diffusion binaire ou moléculaire

- Calcul de l'intégrale de collision, donnée par l'équation empirique de [Neufeld et al. \(1972\)](#) suivante :

$$\Omega_D = b_1 \left(\frac{T}{\varepsilon_k} \right)^{-b_2} + b_3 \exp \left(\frac{-b_4 T}{\varepsilon_k} \right) + b_5 \exp \left(\frac{-b_6 T}{\varepsilon_k} \right) + b_7 \exp \left(\frac{-b_8 T}{\varepsilon_k} \right) \quad (\text{B.1})$$

avec : $b_1 = 1,0604$; $b_2 = 0,1561$; $b_3 = 0,1930$; $b_4 = 0,4764$;
 $b_5 = 1,0359$; $b_6 = 1,5299$; $b_7 = 1,7647$; $b_8 = 3,8941$

L'intégrale de collision résultante varie avec la température T (K) et l'énergie de l'interaction ε_k (J). Cette énergie est une moyenne géométrique des contributions des deux espèces :

$$\varepsilon_k = \sqrt{\frac{\varepsilon_A \varepsilon_B}{k_B^2}} \quad (\text{B.2})$$

avec : $\varepsilon_A/k_B = 182,9$
 $\varepsilon_B/k_B = 97$

Nous utiliserons la notation : A pour ammoniac et B pour l'air. Ω_D est donc égal à 1,04

- Le coefficient de diffusion moléculaire ou binaire est calculé à partir de l'expression basée sur la théorie cinétique des gaz de [Chapman et Cowling \(1995\)](#) :

$$D_m = 2,6628 \times 10^{-22} \sqrt{\frac{T^3 \frac{M_A + M_B}{2 \times 10^3 M_A M_B}}{p_t \sigma_A \sigma_B}} \Omega_D^{-1} = 2,252 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad (\text{B.3})$$

$$\begin{aligned}\text{avec : } M_A &= 17,03 \times 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1} \\ M_B &= 28,97 \times 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1} \\ p_t &= 101325 \text{ Pa} \\ T &= 294 \text{ K} \\ \sigma_A &= 3,376 \times 10^{-10} \text{ m} \\ \sigma_B &= 3,617 \times 10^{-10} \text{ m}\end{aligned}$$

B.2 Viscosité dynamique

La viscosité dynamique du mélange est supposée être la même que celle du gaz, ce qui est donné par la théorie cinétique des gaz ([Brush, 2013](#)) :

$$\mu_f = 2,669 \times 10^{-6} \frac{\sqrt{T(M_B \times 10^{-3})}}{\sigma_B^2} \Omega_D^{-1} = 1,81 \times 10^{-5} \text{ Pa.s} \quad (\text{B.4})$$

$$\begin{aligned}\text{avec : } M_B &= 28,97 \times 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1} \\ T &= 294 \text{ K} \\ \sigma_B &= 3,617 \\ \Omega_D^{-1} &= 1,04\end{aligned}$$

B.3 Diffusion de Knudsen

Une application plus rigoureuse de la théorie cinétique, tenant compte de la distribution des vitesses moléculaires ([Schirmer, 1994](#)) :

$$D_K = \frac{4r_{mp}}{3} \sqrt{\frac{2R_g T}{\pi M_A}} = 3,01 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1} \quad (\text{B.5})$$

$$\begin{aligned}\text{avec : } M_A &= 17,03 \text{ g.mol}^{-1} \\ T &= 294 \text{ K} \\ R_g &= 8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1} \\ r_{mp} &= \frac{1,489}{2} \times 10^{-6} \text{ m}\end{aligned}$$

B.4 Diffusion de mélange

Selon la relation Bosanquet décrite par [Mason et Malinauskas \(1983\)](#) dans le contexte de la diffusion du mélange gazeux à travers des milieux poreux :

$$\frac{1}{D_M} = \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_K} = 2,095 \times 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1} \quad (\text{B.6})$$

B.5 Diffusion dans les pores

Le coefficient de diffusion dans les pores (D_p) peut être exprimé en fonction de diffusion de mélange via l'utilisation du facteur de tortuosité (τ_{pe}) :

$$D_p = \frac{D_M}{\tau_{pe}} = 1,544 \times 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1} \quad (\text{B.7})$$

$$\begin{aligned} \text{avec : } \tau_{pe} &= \varepsilon_{pe}^{-\frac{1}{3}} = 1,36 \\ \varepsilon_{pe} &= 0,40 \end{aligned}$$

B.6 Diffusion dans la particule

La diffusion effective D_e est reliée à la diffusivité dans les pores D_p par l'équation suivant :

$$D_e = \varepsilon_{pe} D_p = 6,175 \times 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1} \quad (\text{B.8})$$

$$\text{avec : } \varepsilon_{pe} = 0,40$$

B.7 Porosité du lit de charbon actif

— Calcul de la porosité de la particule :

$$\rho_{pe} = (1 - \varepsilon_{pe}) \rho_s = 1237 \text{ kg.m}^{-3} \quad (\text{B.9})$$

— Calcul de la porosité du lit :

$$\varepsilon_b = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_{pe}} = 0,50 \quad (\text{B.10})$$

$$\text{avec : } \rho_b = 662,8 \text{ kg.m}^{-3}$$

- Calcul de la porosité du lit ([Tefera et al., 2013](#))

$$\varepsilon_b = 0,379 + \frac{0,078}{\frac{D_{col}}{d_{pe}} - 1,8} = 0,39 \quad (\text{B.11})$$

B.8 Vitesse superficielle et interstitielle

- Calcul de la section de la colonne :

$$\Omega_{col} = \frac{\pi D_{col}^2}{4} = 8,14 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \quad (\text{B.12})$$

- Calcul de la vitesse superficielle

$$u_s = \frac{Q_v}{\Omega_{col}} = 0,28 \text{ m.s}^{-1} \quad (\text{B.13})$$

avec : $Q_v = 13,8 \text{ L.min}^{-1} = 2,3 \times 10^{-4} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$

- Calcul de la vitesse interstitielle

$$v = \frac{u_s}{\varepsilon_b} = 0,57 \text{ m.s}^{-1} \quad (\text{B.14})$$

B.9 Coefficient de transfert de matière externe du film

- Calcul de la masse volumique du gaz

$$\rho_f = \frac{p_t M_B}{T R_g} = 1,20 \text{ kg.m}^{-3} \quad (\text{B.15})$$

- Calcul du nombre adimensionnel de Reynolds particule

$$Re_p = \frac{\rho_f d_{pe} u_s}{\mu_f} = 22,3 \quad (\text{B.16})$$

avec : $d_{pe} = 1,19 \text{ mm}$

- Calcul du nombre adimensionnel de Schmidt

$$Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f D_m} = 0,67 \quad (\text{B.17})$$

- Calcul du nombre adimensionnel de Sherwood par la corrélation de [Wakao et Funazkri \(1978\)](#) :

$$Sh = c_{m1} + c_{m2} Re_p^{0,6} Sc^{1/3} = 8,19 \quad (\text{B.18})$$

avec : $c_{m1} = 2$

$c_{m2} = 1,1$

- Calcul du coefficient de transfert de matière externe du film :

$$k_f = \frac{D_m Sh}{d_{pe}} = 0,16 \text{ m.s}^{-1} \quad (\text{B.19})$$

B.10 Coefficient de dispersion axiale

- Calcul du nombre adimensionnel de Péclet par la corrélation de [Rastegar et Gu \(2017\)](#) :

$$\frac{1}{Pe'} = \frac{0,7D_m}{d_{pe}v} + \frac{\varepsilon_b}{c_{m_3} + c_{m_4} (Re_p)^{0,59}} = 2,18 \quad (\text{B.20})$$

avec : $c_{m_3} = 0,18$

$c_{m_4} = 0,008$

- Calcul du coefficient de dispersion axiale :

$$D_{ax} = \frac{d_{pe}v}{Pe'} = 0,002 \text{ m}^2.\text{s}^{-1} \quad (\text{B.21})$$

B.11 Coefficient de transfert de matière globale

- Calcul de la pente locale à partir du modèle d'isotherme de Toth :

$$k_{pe} = \frac{\partial q_e^*}{\partial c} = \rho_s q_m b_t \left[1 + (b_t c)^{t_o} \right]^{-\frac{1+t_o}{t_o}} = 2 \times 10^5 \quad (\text{B.22})$$

avec : $c = 0,0041 \text{ mol.m}^{-3}$

- Coefficient de transfert de matière globale :

$$k_{LDF} = \left(\frac{r_p^2 k_H}{15D_e} + \frac{r_\mu^2}{15D_\mu} \right)^{-1} = 8,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad (\text{B.23})$$

avec : $D_\mu = 1 \times 10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

$r_\mu = 2,5 \times 10^{-6} \text{ m}$

Annexe C

Estimation des erreurs de mesure expérimentale

C.1 Estimation d'erreur de la masse volumique du solide

Tableau C.1 – Mesures du volume solide.

n	Volume du solide	n	Volume du solide	n	Volume du solide
1	1,9652	11	1,6904	21	1,5996
2	1,9671	12	1,6977	22	1,6000
3	1,9604	13	1,7026	23	1,6423
4	1,9543	14	1,7051	24	1,6727
5	1,9666	15	1,7098	25	1,6975
6	1,9676	16	1,7144	26	1,7169
7	1,9680	17	1,7162	27	1,7286
8	1,9630	18	1,7084	28	1,7353
9	1,9729	19	1,7054	29	1,7383
10	1,9666	20	1,7015	30	1,7387

Moyenne	1,7729
Écart type	0,134
Erreur	0,075

$$\frac{\Delta v_s}{v_s} = 0,075 \quad (\text{C.1})$$

$$\frac{\Delta m_s}{m_s} = \frac{0,0001}{3,6804} = 3 \times 10^{-5} \quad (\text{C.2})$$

$$\rho_s = \frac{m_s}{v_s} \quad (\text{C.3})$$

$$\partial \rho_s = \frac{1}{v_s} \partial m_s - \frac{m_s}{v_s^2} \partial v_s \quad (\text{C.4})$$

$$\Delta \rho_s = \left| \frac{1}{v_s} \Delta m_s \right| + \left| \frac{m_s}{v_s^2} \Delta v_s \right| \quad (\text{C.5})$$

$$\left(\frac{\Delta \rho_s}{\rho_s} \right) = \left(\frac{\Delta m_s}{m_s} \right) + \left(\frac{\Delta v_s}{v_s} \right) \quad (\text{C.6})$$

$$\left(\frac{\Delta \rho_s}{\rho_s} \right) = 3 \times 10^{-5} + 0,075 = 0,075 \quad (\text{C.7})$$

C.2 Estimation d'erreur de la masse volumique du lit de charbon actif

Tableau C.2 – Mesures du volume de lit.

<i>n</i>	Volumen du lit
1	28,6
2	27,5
3	27,8
4	28,2
5	28,7
6	29,3
7	28,7
8	28,4
9	27,9
10	28,3
11	27,9
Moyenne	28,3
Écart type	0,5
Erreur	0,02

$$\frac{\Delta v_b}{v_b} = 0,02 \quad (\text{C.8})$$

$$\frac{\Delta m_{CA}}{m_{CA}} = \frac{0,01}{22} = 5 \times 10^{-4} \quad (\text{C.9})$$

$$\rho_b = \frac{m_b}{v_b} \quad (\text{C.10})$$

$$\partial \rho_b = \frac{1}{v_b} \partial m_b - \frac{m_b}{v_b^2} \partial v_b \quad (\text{C.11})$$

$$\Delta \rho_b = \left| \frac{1}{v_b} \Delta m_b \right| + \left| \frac{m_b}{v_b^2} \Delta v_b \right| \quad (\text{C.12})$$

$$\left(\frac{\Delta \rho_b}{\rho_b} \right) = \left(\frac{\Delta m_b}{m_b} \right) + \left(\frac{\Delta v_b}{v_b} \right) \quad (\text{C.13})$$

$$\left(\frac{\Delta \rho_b}{\rho_b} \right) = 5 \times 10^{-4} + 0,02 = 0,02 \quad (\text{C.14})$$

C.3 Estimation d'erreur de la porosité du lit

$$\varepsilon_b = 1 - \frac{\rho_b}{(1 - \varepsilon_{pe}) \rho_s} \quad (\text{C.15})$$

$$\partial \varepsilon_b = -\frac{\partial \rho_b}{(1 - \varepsilon_{pk}) \rho_s} - \frac{\rho_b \partial \varepsilon_{pe}}{(1 - \varepsilon_{pt})^2 \rho_s} + \frac{\rho_b \partial \rho_s}{(1 - \varepsilon_{pe}) \rho_s^2} \quad (\text{C.16})$$

$$\left(\frac{\Delta \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right) = \left| \frac{\rho_b}{\varepsilon_b (1 - \varepsilon_{pe}) \rho_s} \left(\frac{\Delta \rho_b}{\rho_b} \right) \right| + \left| \frac{\rho_b \varepsilon_{pe}}{\varepsilon_b (1 - \varepsilon_{pe})^2 \rho_s} \left(\frac{\Delta \varepsilon_{pe}}{\varepsilon_{pe}} \right) \right| + \left| \frac{\rho_b}{\varepsilon_b (1 - \varepsilon_{pe}) \rho_s} \left(\frac{\partial \rho_s}{\rho_s} \right) \right| \quad (\text{C.17})$$

$$\left(\frac{\Delta \rho_b}{\rho_b} \right) = 0,02; \left(\frac{\Delta \varepsilon_{pe}}{\varepsilon_{pe}} \right) = 0,15; \left(\frac{\partial \rho_s}{\rho_s} \right) = 0,075 \quad (\text{C.18})$$

$$\left(\frac{\Delta \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right) = 0,29 \quad (\text{C.19})$$

C.4 Estimation d'erreur de la vitesse superficielle

$$u = \frac{Q}{\Omega_{col}} \quad (\text{C.20})$$

$$\left(\frac{\Delta u}{u} \right) = \left(\frac{\Delta Q}{Q} \right) + \left(\frac{\Delta \Omega_{col}}{\Omega_{col}} \right) \quad (\text{C.21})$$

$$Q = Q_{ref} \left(\frac{T_{ref}}{T} \right) \quad (\text{C.22})$$

$$\frac{\Delta Q_v}{Q_v} = \frac{\Delta Q_{v_{ref}}}{Q_{v_{ref}}} + 2 \frac{\Delta T}{T} \quad (\text{C.23})$$

$$\frac{\Delta Q_{v_{ref}}}{Q_{v_{ref}}} = \frac{0,01}{4,4} = 0,002 \quad (\text{C.24})$$

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{0,1}{23} = 0,004 \quad (\text{C.25})$$

$$\frac{\Delta Q_v}{Q_v} = 0,01 \quad (\text{C.26})$$

$$\left(\frac{\Delta \Omega_{col}}{\Omega_{col}} \right) = \frac{0.01}{3,22} = 0,003 \quad (\text{C.27})$$

$$\left(\frac{\Delta u}{u} \right) = 0,013 \quad (\text{C.28})$$

C.5 Estimation d'erreur de la vitesse interstitielle

$$v = \frac{u}{\varepsilon_b} \quad (\text{C.29})$$

$$\partial v = \frac{1}{\varepsilon_b} \partial u - \frac{u}{\varepsilon_b^2} \partial \varepsilon_b \quad (\text{C.30})$$

$$\Delta v = \left| \frac{1}{\varepsilon_b} \Delta u \right| + \left| \frac{u}{\varepsilon_b^2} \Delta \varepsilon_b \right| \quad (\text{C.31})$$

$$\left(\frac{\Delta v}{v} \right) = \left(\frac{\Delta u}{u} \right) + \left(\frac{\Delta \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right) \quad (\text{C.32})$$

$$\left(\frac{\Delta v}{v} \right) = 0,013 + 0,29 = 0,30 \quad (\text{C.33})$$

C.6 Estimation des erreurs pour le calcul du temps de passage

Tableau C.3 – Estimation du temps de passage pour le filtre Filagric K100 et la colonne pilote.

Polluant	Concentration ppm	Filagric K100		Colonne pilote		erreur %
		Débit $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$	Temps de passage s	Débit $\text{L}.\text{min}^{-1}$	Temps de passage s	
Ammoniac	1000	40	0,19	4,4	0,20	8,89
	1000	80	0,09	8,7	0,10	10,14
	1000	120	0,06	13,8	0,06	4,15

Annexe D

Test de validation

La fonction de distribution $f(x)$ d'une variable aléatoire continue et les fréquences cumulées $f_n(x)$ d'un échantillon de taille n sont à prendre en considération. Si les valeurs observées de x proviennent de la population décrite par $f(x)$, les différences entre les probabilités a priori et les fréquences cumulées dépendent des fluctuations aléatoires de l'échantillonnage et, selon la loi des grands nombres (Edgeworth, 1906), tendent vers zéro lorsque n croît indéfiniment. Il est intuitif de caractériser la divergence (D_n) entre $f_n(x)$ et $f(x)$ par le plus grand des écarts observés, c'est-à-dire :

$$D_n = \max_x |f_n(x) - f(x)| \quad (\text{D.1})$$

Une fois que la fonction de répartition de la grandeur aléatoire D_n est connue, on peut alors, avec un risque fixé à l'avance, conclure si les différences maximales entre $f(x)$ et $f_n(x)$ sont significatives. Comme la distribution de D_n est indépendante de $f(x)$, ce test d'hypothèse est un test non paramétrique. La valeur critique de D_n^* a été étudiée par Kolmogorov lorsque n tend vers l'infini (Schmid, 1958) et par Massey (1951) pour les petites valeurs de n .

A titre d'exemple pratique, le front de percée mesuré à une concentration de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$ et un débit de 17 L.min^{-1} est utilisé. Pour commencer, la distribution temporelle du front de percée est calculée en dérivant la concentration en fonction du temps de manière glissante avec 15 points sur lesquels la régression linéaire est effectuée, comme le montre la figure D.1.

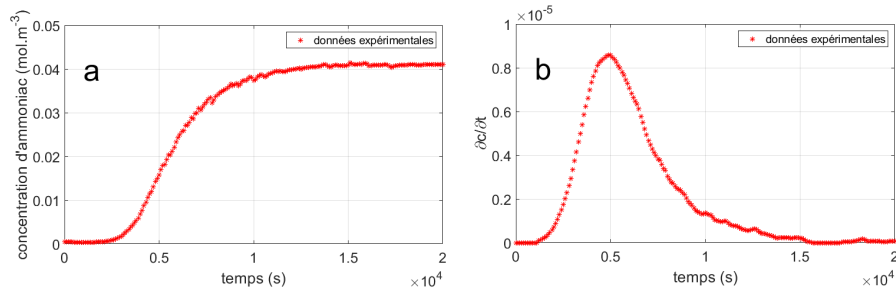


FIGURE D.1 – Données expérimentales à une concentration de $0,041 \text{ mol.m}^{-3}$ et un débit de 17 L.min^{-1} (a) front de percée (b) distribution temporelle du front de percée.

Ensuite, le temps stœchiométrique ou moyen et son écart-type ont dû être calculés par la méthode des moments, qui sont représentés sur la figure D.2 de fréquence cumulée suivante :

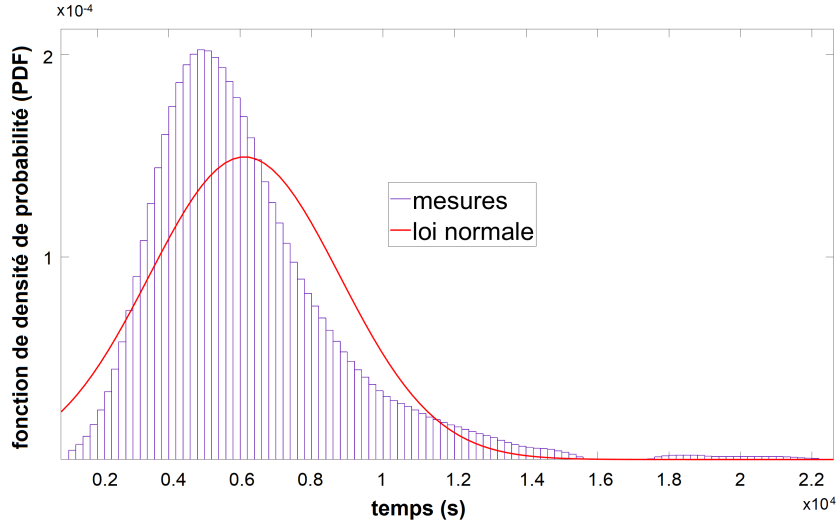


FIGURE D.2 – Fonction de distribution normalisée et la fonction de distribution normalisés.

En sachant que la fonction de répartition normalisée cumulée $f_n(t_n)$ est bien connue, elle a été calculée en utilisant un temps moyen 6120 s et un écart-type de 2669 s. Puis, cette fonction est comparée à la fonction de distribution normalisée du front de percée mesure $f_{mes}(t)$, comme le montre la figure D.3.

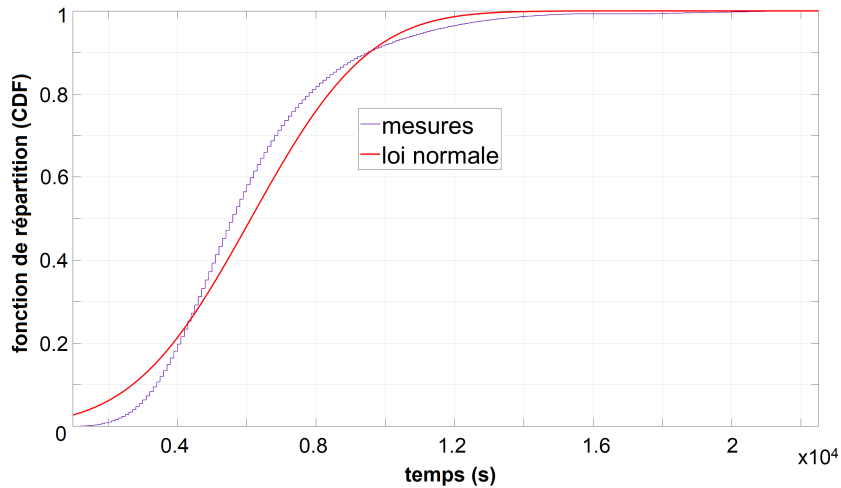


FIGURE D.3 – Comparaison entre la fonction de répartition normalisée cumulée et la fonction de distribution normalisée du front de percée mesure.

Le test de Kolmogorov-Smirnov a été utilisé pour vérifier statistiquement si les mesures expérimentales suivent une loi normale. L'hypothèse nulle (H_0) a été définie comme suit : le front de percée mesuré suit une distribution normale avec une probabilité de 95%. L'hypothèse alternative (H_1) est donc la suivante : le front de percée mesuré ne suit pas une distribution

normale avec une probabilité de 95%.

La divergence (D_n) entre ces fonctions de distribution est calculé par l'équation (D.1), sa valeur calculée est également indiquée dans la figure D.3. D'autre part, la valeur critique de la divergence (D_n^*) du test Kolmogorov-Smirnov est égal au nombre de mesures expérimentales (n), et au niveau de signification du test (5%) donné par $D_n^* = \frac{1,36}{\sqrt{n}}$ égale à 0,06 dans notre cas. Comme la valeur de divergence calculée est supérieure à la valeur critique, l'hypothèse nulle (H_0) est rejetée, c'est-à-dire que l'on peut affirmer avec une probabilité de 95% que les fronts de percée mesurés ne suivent pas une distribution normale. La valeur de la divergence entre la fonction de distribution cumulative normalisée et la fonction de distribution normalisée des fronts de percée mesurés et prédits pour chaque modèle est résumée dans le tableau suivant :

Tableau D.1 – Valeur de la divergence entre la fonction de répartition normalisée cumulée et la fonction de distribution normalisée des fronts de percée mesures et prédits.

Q_v L.min ⁻¹	c_0 mol.m ⁻³	D_n , des modèles				D_n , des mesures
		M1	M2	M3	M4	
17	0,041	0,068	0,027	0,056	0,062	0,103
15	0,041	0,060	0,020	0,050	0,054	0,085
7	0,041	0,049	0,025	0,039	0,042	0,038
13,8	0,021	0,053	0,027	0,043	0,044	0,066
13,8	0,012	0,046	0,034	0,042	0,041	0,037

Le tableau D.1 révèle que les fronts de percée prédits par les modèles M1, M2, M3 et M4 suivent une loi de distribution normale. Alors que les fronts de percée mesurés à des débits élevés ne suivent pas une loi de distribution normale. Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'adsorption est un procédé exothermique et qu'un léger changement de température à la fin du procédé d'adsorption par rapport au début, entraînant une diminution de la capacité d'adsorption et donc de la forme géométrique du front d'adsorption.

Résumé

Cette thèse développe quatre modèles pour simuler le procédé d'adsorption de l'ammoniac sur du charbon actif dopé au sulfate de zinc. Ils sont décrits par des équations de bilans de matière, de la thermodynamique, de l'hydrodynamique et de la cinétique d'adsorption. Puisqu'il est nécessaire de connaître les valeurs de certains paramètres pour simuler les modèles, le charbon actif est d'abord caractérisé. Des mesures expérimentales des isothermes d'adsorption de l'ammoniac sur le charbon actif dopé ont d'abord été réalisées. Une méthode basée sur l'analyse de sensibilité des paramètres a ensuite été utilisée pour évaluer l'estimabilité des paramètres inconnus impliqués dans l'équation de l'isotherme d'adsorption de Sips et de Toth. Les paramètres estimables ont ensuite été identifiés en utilisant des données expérimentales à trois températures différentes 288, 303 et 313 K.

Des fronts de percée expérimentaux à différentes concentrations d'ammoniac et à différents débits de gaz ont ensuite été mesurés et utilisés pour déterminer le coefficient de transfert de matière global (k_{LDF}), le coefficient de dispersion axiale (D_{ax}), le coefficient de diffusion effectif (D_e) et le coefficient de diffusion intracristalline (D_μ) mis en jeu dans les équations du modèle, implémentées et résolues dans le logiciel Comsol Multiphysics®. Il a été démontré que les étapes limitantes du procédé d'adsorption sont la diffusion et l'adsorption de l'ammoniac sur le cristal de sulfate de zinc. Les modèles ont ensuite été validés en utilisant quatre fronts de percée supplémentaires différents de ceux utilisés pour identifier les paramètres. Les prédictions du modèle et les mesures expérimentales montrent un bon accord, quantifié par les indices de performance et validés par le test d'hypothèse de Kolmogorov-Smirnov. Enfin, la simulation CFD de l'écoulement gazeux dans un caisson de purification d'air a été réalisée en développant un modèle dynamique qui prend en compte la géométrie et l'hydrodynamique. Les modèles développés ont permis de mieux comprendre les phénomènes d'adsorption et peuvent être utilisés comme un outil prédictif pour la conception et le fonctionnement optimal du procédé d'adsorption de l'ammoniac pour les caissons d'épuration de l'air équipant les cabines pressurisées à air épuré (CPAE) des engins mécanisés.

Mots-clés : Caissons d'épuration de l'air, Adsorption d'ammoniac, Charbon actif dopé, Mesures expérimentales, Analyse d'estimabilité des paramètres, Modélisation et simulation.

Abstract

This thesis deals with the development of four models to simulate an industrial adsorption process of ammonia on zinc sulphate-doped activated carbon. It is described by mass balance, thermodynamic, hydrodynamics and adsorption kinetics equations. Since the values of parameters are needed to implement the model, the activated carbon is first characterised. Experimental measurements of ammonia adsorption isotherms on doped activated carbon were first carried out. Then a method based on the sensitivity analysis of parameters was used to evaluate the estimability of the unknown parameters involved in the Sips and Toth adsorption isotherm equations. The most estimable parameters were then identified using experimental data measured at three different temperatures, i.e. 288, 303 and 313 K.

Experimental breakthrough fronts at different ammonia concentrations and gas flow rates were then measured and used to determine the overall mass transfer coefficient (k_{LDF}), the axial dispersion coefficient (D_{ax}), the effective diffusion coefficient (D_e) and the intracrystalline diffusion coefficient (D_μ) involved in the models equations, implemented and solved within Comsol Multiphysics® software. It was demonstrated that the the adsorption process are limited by the diffusion and adsorption of ammonia on the zinc sulphate crystal. The identified models were then validated by means of four additional breakthrough fronts that were different from those used to identify the parameters. The models predictions and the experimental measurements showed a very agreement which is quantified by means of performance indices and confirmed by a Kolmogorov-Smirnov test. Finally, the CFD simulation of the gas flow in an air purification box was carried out by developing a dynamic model that takes into account the geometry and hydrodynamics. These models have improved the understanding of the adsorption process and can be used as a predictive tool for the design and optimization of air purification boxes used to equip cabins with pressurization and air-conditioning of mechanical devices.

Keywords : Air purification boxes, Ammonia adsorption, Doped activated carbon, Experimental measurements, Estimability analysis, Modeling and simulation.

