



**HAL**  
open science

# Modélisation du comportement des cartouches de protection respiratoire : exposition à des atmosphères complexes de vapeurs organiques et effet des cycles d'utilisation

François Vuong

► **To cite this version:**

François Vuong. Modélisation du comportement des cartouches de protection respiratoire : exposition à des atmosphères complexes de vapeurs organiques et effet des cycles d'utilisation. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2016. Français. NNT : 2016LORR0255 . tel-01619367

**HAL Id: tel-01619367**

**<https://theses.hal.science/tel-01619367>**

Submitted on 19 Oct 2017

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

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



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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



## 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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

Université de Lorraine, Collegium Sciences et Technologies  
Ecole Doctorale RP2E « Ressources, Procédés, Produits,  
Environnement »

## Thèse

Présentée et soutenue publiquement  
pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'Université de Lorraine**  
Mention « Génie des Procédés et des Produits »

Par François VUONG

# Modélisation du comportement des cartouches de protection respiratoire: exposition à des atmosphères complexes de vapeurs organiques et effet des cycles d'utilisation

Soutenue publiquement le 9 décembre  
2016

### Membres du jury :

<b>Rapporteurs :</b>	Mme Pascaline PRE	Professeur, Ecole des Mines de Nantes, Nantes
	M. José Paolo Barbosa MOTA	Professeur, Universidade Nova de Lisboa, Caparica (Portugal)
<b>Examineurs :</b>	M. Abderrazak LATIFI	Professeur, Université de Lorraine, Nancy
	M. Laurent MARCHAL	Responsable de laboratoire, Honeywell, Villers-Cotterets
	M. Ludovic TUDURI	Maître de Conférences, Institut de recherche Robert-Sauvé en Santé et en Sécurité du Travail, Montréal (Canada)
	Mme Stéphanie MARSTEAU	Responsable d'études, Institut National de Recherche et de Sécurité, Vandœuvre-lès-Nancy
	Mme Cécile VALLIERES	Professeur, Université de Lorraine, Directeur de thèse
<b>Membre invité :</b>	M. Eric SILVENTE	Responsable de laboratoire, Institut National de Recherche et de Sécurité, Vandœuvre-lès-Nancy

---

UMR 7274, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés  
1 rue Grandville - BP 20451 54001 Nancy Cedex



## **Résumé**

Les vapeurs de composés organiques volatils (COV) représentent un risque chimique pour les travailleurs. Les cartouches de protection respiratoires sont un moyen efficace contre les expositions à ces vapeurs. Un outil est mis à disposition par l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) afin d'estimer la durée de vie de cartouches commerciales pour des expositions monoconstituantes. L'objectif de cette thèse est la modélisation de l'exposition des cartouches dans les situations plus complexes : présence d'un mélange de vapeurs et cycle d'utilisation, à partir d'une étude expérimentale basée sur l'adsorption dynamique sur colonne.

Suite à la contribution de Romain Chauveau (thèse INRS – Région Lorraine soutenue le 24 novembre 2014) sur la modélisation de l'adsorption monoconstituante et du mélange cyclohexane/heptane, avec l'hypothèse de force motrice linéaire (LDF), la présente thèse poursuit l'étude sur la modélisation de l'adsorption des mélanges de vapeurs acétone/éthanol et éthanol/cyclohexane sur le charbon actif. Des expositions à des mélanges de COV et une étude cinétique par la méthode chromatographique perturbative ont été effectuées sur un montage expérimental au LRGP. Le deuxième volet est consacré à la modélisation d'un cycle d'utilisation en 3 étapes, 1) exposition, 2) stockage et 3) réutilisation, pour 6 COV : l'acétone, l'acétonitrile, la 2-butanone, le cyclohexane, le dichlorométhane et l'éthanol.

Les temps de claquage ont pu être prédits correctement pour les mélanges acétone/éthanol et cyclohexane/heptane. Une déviation est observée pour le mélange éthanol/cyclohexane car l'équilibre d'adsorption n'a pu être reproduit avec précision par le modèle de Langmuir Étendu et parce que la présence d'une covapeur influe grandement sur les cinétiques d'adsorption en mélange. Les travaux ont révélé des failles dans l'approche préventive consistant à assimiler une exposition de mélanges à une exposition à celle du composé le plus volatil en lui affectant la concentration totale du mélange.

En ce qui concerne les risques liés à une réutilisation des cartouches, des percées immédiatement après réutilisation (IBUR) ont été observées expérimentalement. Ce comportement a pu être décrit par un modèle de diffusion statique. Le transfert de matière dans la particule par diffusion surfacique, en est la principale cause. Le risque d'IBUR est élevé pour les COV diffusant rapidement : l'acétonitrile, l'acétone et le dichlorométhane, qui ont un coefficient de diffusion surfacique du modèle de Higashi et al.  $D_{s0}$  autour de  $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Une évaluation est proposée pour distinguer les propriétés du système qui influencent l'apparition de l'IBUR.

## **Mots clés**

Cartouche de protection respiratoire, risque, adsorption, charbon actif, diffusion surfacique, modélisation, composé organique volatil, réutilisation, système multiconstituant

## ***Abstract***

Volatile organic compounds (VOC) represent a chemical risk for workers. Respiratory protective cartridges are effective equipment against vapours exposure. A tool has been provided by the “Institut National de Recherche et de Sécurité” (INRS) for estimating the service life of commercial cartridges for single component exposure. The objective of the present PhD thesis is the modelling of cartridge exposure in more complex situations: presence of vapours mixture and reuse cycle, from a dynamic adsorption experimental study in column bed.

Further to the contribution of Romain Chauveau (PhD thesis defended on November 24th 2014, supported by INRS and Région Lorraine) in single adsorption and cyclohexane/heptane mixture adsorption modelling according to linear driving force hypothesis, the present manuscript extends the study to acetone/ethanol and ethanol/cyclohexane vapours mixtures adsorption on activated carbon. The second section is devoted to model a cycle use in 3 steps, 1) exposure, 2) storage and 3) reuse, for 6 VOC: acetone, acetonitrile, 2-butanone, cyclohexane, dichloromethane and ethanol. VOC mixtures exposure and kinetic study by the method of perturbative chromatography have been carried out on an experimental pilot at LRGP.

The service life is correctly predicted for acetone/ethanol and cyclohexane/heptane mixtures. A deviation has been observed for ethanol/cyclohexane mixture because the adsorption equilibrium has not been accurately reproduced by the Extended Langmuir model. These works have also pointed out inconsistency in the preventive approach which assimilates a mixture exposure to single vapour exposure by the most volatile compound at concentration the sum of that of all components of the mixture.

Regarding the risks related to cartridge reuse, immediate breakthrough upon reuse (IBUR) has been experimentally recorded. This behaviour can be described by a static diffusion model. The mass transfer in the particle by surface diffusion is the main reason. The risk of IBUR is higher for fast diffusing VOC: acetonitrile, acetone and dichloromethane. Their surface diffusion coefficient  $D_{S0}$  from the Higashi et al. model is around  $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . An assessment is suggested in order to distinguish the properties of the system which can influence the occurrence of IBUR.

### ***Key Words***

Respiratory protective cartridge, risk, adsorption, activated carbon, surface diffusion, modelling, volatile organic vapour, reuse, multicomponent system

Durant ces trois années de thèse à Nancy, la recherche a pris une part très importante. Elles furent aussi et surtout très riches humainement. La recherche nous amène à se questionner, sur le sujet de recherche, sur soi-même aussi, mais aussi à questionner les personnes autour de soi. Car la thèse ne constitue pas seulement une fin, c'est aussi un moyen, l'opportunité d'agrandir nos compétences, nos connaissances, de développer sa créativité, sa soif de découvrir, de mieux connaître le monde, et finalement d'être amené à mieux se connaître. Je souhaite ainsi évoquer les personnes grâce à qui j'ai pu mieux me connaître durant ces 3 années.

Toute l'équipe SAFE particulièrement qui m'a accueilli, notamment Olivier qui transmet la bonne humeur dans l'équipe (surtout ses petites blagues, toujours bien placées). Les thésards de SAFE aussi : Miriam, Selven, David, Guillemette, Loïc, Quentin, Carlos, Nicolas, Maria, les Finlandais Mika et Emile. Sans oublier ma chère voisine Sabrina, dont les interrogations sont parvenues à m'extirper de ma léthargie des débuts d'après-midi. Sa présence m'a donné la motivation de toujours aller de l'avant. Je n'oublierai jamais les soirées passées tous ensemble, animées par Miriam souvent, les soirées au restaurant, les sorties au centre ville, les pauses café, les déjeuners à la Pép, et autres moments passés en blouse blanche au laboratoire.

Toute ma gratitude à l'équipe EMSP et ceux du 3<sup>ème</sup> étage, à Clément qui fut la première personne à venir me voir, à mes voisines Meïssa et Laurence de Sol&Eaux, à Etienne et ses 8 blagues par jour, les débats sur le dopage dans le sport, les impôts et autres sujets délirants, mais aussi à Camel, Cédric, Ricardo, Renan, Deisy, Marc, Alvaro, Kevin, Hervé, Mouna, Simon, Mabub ainsi que mes fidèles partenaires au déjeuner Danielle et Denis. Je garderai toujours le souvenir et les senteurs des goûters du mardi. Merci pour votre accueil.

Une pensée pour d'autres thésards avec qui j'ai passé des moments inoubliables, merci à toi Luc, qui m'a fait apprécier Nancy et son charme, François Moussoh, Camilo, Daniela, Ryad, Darwin, Zineb, la paire Chambord et JP, avec qui j'ai passé des joyeux club bières, sans oublier Jiaqi, et Jérémy. Merci aux personnes formidables que j'ai croisé au BJC, des étudiants exemplaires et sympathiques : Alice, Karine, Mathilde, Assia, Yohann, Edouard. Je leur souhaite du courage pour l'année qui va suivre, notamment pour la Nouvelle Gazette et l'organisation de la SFGP2017. Je remercie Maggy et Hélène de Progépi pour leur précieuse aide mais aussi pour leurs conseils.

A ceux avec qui j'ai partagé mon séjour Nancéien, mes anciens colocataires de la Ravinelle : Antonin, Lukas, Mathis et Anaëlle, je les remercie pour leur soutien quotidien et leur présence rassurante. Je remercie aussi Julien le Niçois, Moumou du Val d'Ajol, Edouard le Bourguignon, ainsi que Pierre, P'M, Antoine, Aurélien, Manon, Thomas, Alexandra, Luciana, Belen, Andres, Joël,

Silvia, Rainier, Olivia, pour leur sympathie et leur joie de vivre. Je dédie aussi ce mémoire à mes amis Parisiens de Rennes : Nicolas, Claire, Muriel, Laure, Myriam, pour leur chaleureux accueil à Paris, mais aussi Xavier et Grégoire, et bien sûr Joachim, le Super Allemand, Zhilin, Célia, Sébastien, Aurélien. Une pensée pour Maxime Guillermin, dont l'intelligence est au moins égale à sa gentillesse. Merci à ceux avec qui j'ai gardé une franche amitié à Hyères : Quentin, Renaud, tante Kham, Pierre Marie, Kim, Mariannick, Jean Claude, tante Michelle et Jo, René, et bien d'autres pour leur soutien. Je demande l'indulgence de toutes les personnes que je n'ai pas pu citer mais avec qui j'ai passé d'agréables moments sur Nancy.

Je tiens à remercier l'INRS pour le support financier et matériel, Mr. Pourquet, directeur de l'INRS Nancy, Mr. Leclerc, chef de département et Mr. Silvente, responsable du laboratoire, pour leur confiance. Je salue également les quelques personnes que j'ai rencontré et qui ont laissé un agréable souvenir de mon passage : Patrice, Marie Astrid et Mathieu avec qui j'ai beaucoup échangé, mais aussi toutes les personnes du laboratoire PROCEP : Florine, Tsilla, Hubert, François, Denis, Anaëlle, Marie, Fabien, Philippe, tous les autres personnes du bâtiment 12, et Aurélien Lux de m'avoir accepté dans sa dream team à la Journée Omnisports (médaille de bronze).

Merci au LRGP, la structure dans laquelle j'ai pu effectuer mes travaux. Merci tout d'abord au directeur Laurent Falk, mais aussi à tout le personnel administratif, informatique, électronique et l'atelier pour leur précieuse contribution dont j'ai pu bénéficier au LRGP. Toute ma reconnaissance à Daniel Tondeur pour avoir pris le temps de m'accueillir dans son bureau, de me faire partager ses trouvailles et d'avoir partagé ses impressions sur mes travaux. J'y ai trouvé une inspiration que j'ai essayé de transmettre dans ce manuscrit. Je lui voue tous mes respects pour ses importantes contributions en adsorption, en chromatographie, et en thermodynamique. Merci aussi à Sébastien Fontana de l'IJL pour son aide significative en caractérisation des matériaux poreux et qui ont permis d'éclaircir certains points de la thèse.

Je remercie sincèrement mes encadrantes, Cécile Vallières et Stéphanie Marsteau, qui ont su me supporter jusqu'au bout. Merci Cécile pour ta clairvoyance et ton encadrement qui m'ont été précieux durant ces 3 ans au LRGP, Stéphanie pour ton soutien. Un grand merci à tous les membres du Jury : Pascaline Pré de Nantes, Paolo Mota de Lisbonne, Ludovic Tuduri de Montréal, Laurent Marchal et Abderrazak Latifi, pour l'intérêt que vous portez sur ces travaux.

J'adresse une tendresse infinie pour ma famille, mes parents Nathalie et Jean Louis, ma sœur Alexandrine. Leur soutien infailible et leur amour ont guidé mes pas à chaque instant de ma vie.

RESUME .....	I
ABSTRACT .....	II
LISTE DES FIGURES .....	VIII
LISTE DES TABLEAUX .....	XII
NOMENCLATURE.....	XIV
INTRODUCTION.....	1
<b>CHAPITRE 1 ASPECTS THEORIQUES DE L'ADSORPTION APPLIQUES A L'ESTIMATION DE LA DUREE DE VIE DES CARTOUCHES DE PROTECTION RESPIRATOIRE .....</b>	<b>4</b>
<b>I. ASPECTS THEORIQUES SUR L'ADSORPTION .....</b>	<b>5</b>
<b>I. 1. Interaction à l'échelle moléculaire .....</b>	<b>5</b>
<b>I. 2. Thermodynamiques de l'adsorption gaz/solide.....</b>	<b>8</b>
<b>II. EQUILIBRE D'ADSORPTION MONOCONSTITUANT DE COV SUR CHARBON ACTIF .....</b>	<b>11</b>
<b>II. 1. Modèle de Langmuir .....</b>	<b>11</b>
<b>II. 2. Modèle de Freundlich.....</b>	<b>12</b>
<b>II. 3. Modèle de Dubinin Raduskevich .....</b>	<b>12</b>
<b>III. MODELES DE FRONTS DE PERCEE POUR DETERMINER LA DUREE DE VIE DES CARTOUCHES DE PROTECTION RESPIRATOIRE .....</b>	<b>14</b>
<b>III. 1. Définition des fronts de percée et courbes de percée .....</b>	<b>14</b>
<b>III. 2. Modèle de Wheeler Jonas.....</b>	<b>15</b>
<b>III. 3. Modèle de probabilité de percée.....</b>	<b>15</b>
<b>III. 4. Modèle d'adsorption dynamique par la résolution numérique.....</b>	<b>15</b>
<b>IV. UTILISATION DES CARTOUCHES FACE AUX RISQUES D'EXPOSITION A DES VAPEURS DE COV.....</b>	<b>16</b>
<b>IV. 1. Description d'un appareil de protection respiratoire .....</b>	<b>16</b>
<b>IV. 2 Prévention face à une exposition à des gaz/vapeurs toxiques.....</b>	<b>18</b>
CONCLUSION .....	19
RÉFÉRENCES .....	21
<b>CHAPITRE 2 MATERIELS ET METHODES .....</b>	<b>25</b>
<b>I. PROPRIETES DES COV ET DU CHARBON ACTIF .....</b>	<b>26</b>
<b>I. 1. Propriétés de l'adsorbant.....</b>	<b>26</b>
<b>I. 2. Propriétés des COV .....</b>	<b>32</b>
<b>II. FRONTS DE PERCEE .....</b>	<b>36</b>
<b>II. 1. Description du pilote et conditions opératoires .....</b>	<b>36</b>
<b>II. 2. Protocole expérimental.....</b>	<b>38</b>
<b>II. 3. Exploitation d'une courbe de percée .....</b>	<b>39</b>
<b>III. MESURE DES CINETIQUES D'ADSORPTION .....</b>	<b>40</b>
<b>III. 1. La méthode de chromatographie perturbative .....</b>	<b>41</b>
<b>III. 2. Protocole opératoire .....</b>	<b>43</b>
<b>III. 3. Validité de la méthode perturbative.....</b>	<b>44</b>
<b>IV. CYCLE D'UTILISATION ET DIFFUSION STATIQUE .....</b>	<b>47</b>
<b>IV. 1. Protocole opératoire de réutilisation des cartouches .....</b>	<b>47</b>
<b>IV. 2. Analyse des courbes de percée en cycle d'utilisation.....</b>	<b>48</b>
CONCLUSION .....	50
REFERENCES .....	52

<b>CHAPITRE 3 EQUILIBRE D'ADSORPTION ET TRANSFERT DE MATIERE DANS UN LIT DE CHARBON ACTIF</b>	<b>54</b>
<b>I. EQUILIBRE D'ADSORPTION DE VAPEUR DE COV SUR CHARBON ACTIF</b>	<b>55</b>
<b>I. 1. Isothermes d'adsorption monoconstituantes</b>	<b>55</b>
<b>I. 2. Equilibre d'adsorption multiconstituant</b>	<b>59</b>
<b>II. TRANSFERT DE MATIERE DANS UN LIT D'ADSORBANT</b>	<b>71</b>
<b>II. 1. Transfert dans la phase gaz</b>	<b>71</b>
<b>II. 2. Transfert dans la phase adsorbée</b>	<b>76</b>
<b>II. 3. Coefficient de diffusion effective dans le charbon actif PICA</b>	<b>88</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>96</b>
<b>RÉFÉRENCES</b>	<b>98</b>
<b>CHAPITRE 4 FRONTS DE PERCEE MONOCONSTITUANTS ET MULTICONSTITUANTS SUR COLONNE ....</b>	<b>103</b>
<b>I. MODELE D'ADSORPTION DYNAMIQUE SUR COLONNE</b>	<b>104</b>
<b>I. 1. Caractéristiques du réacteur colonne d'adsorption</b>	<b>104</b>
<b>I. 2. Bilan et transfert de matière</b>	<b>105</b>
<b>I. 3. Bilan et transfert de chaleur</b>	<b>107</b>
<b>II. FRONTS DE PERCEE MONOCONSTITUANT</b>	<b>108</b>
<b>II. 1. Les modèles de front analytique</b>	<b>108</b>
<b>II. 2. Modèle de calcul de front de percée par la méthode de résolution numérique</b>	<b>114</b>
<b>III. MODELE DE FRONT POUR LES MELANGES BINAIRES DE COV</b>	<b>119</b>
<b>III. 1. Le modèle LDF modifié en adsorption dynamique multiconstituant</b>	<b>119</b>
<b>III. 2. Courbes de percée d'une colonne exposée à un mélange binaire de COV</b>	<b>122</b>
<b>IV. ASPECTS PREVENTIFS SUR LES EXPOSITIONS DE MELANGES DE COV</b>	<b>133</b>
<b>IV. 1. Expositions à un mélange de vapeurs de COV avec l'approche préventive</b>	<b>133</b>
<b>IV. 2. Temps de claquage modélisés</b>	<b>134</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>138</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>140</b>
<b>CHAPITRE 5 LES CYCLES D'UTILISATION DES CARTOUCHES DE MASQUE A GAZ</b>	<b>142</b>
<b>I. CONTEXTE ET ENJEUX</b>	<b>143</b>
<b>II. CYCLE D'UTILISATION SUR COLONNE</b>	<b>145</b>
<b>II.1. Approche expérimentale</b>	<b>145</b>
<b>II. 2. Conditions opératoires</b>	<b>146</b>
<b>II. 3. Courbes de percée expérimentales en adsorption dynamique avec cycle d'adsorption</b>	<b>149</b>
<b>II. 4. Ampleur de l'IBUR en fonction de la durée de stockage</b>	<b>154</b>
<b>II. 5. Les risques liés à la réutilisation des cartouches</b>	<b>156</b>
<b>III. SIMULATION DE CYCLE D'UTILISATION SUR COMSOL MULTIPHYSICS</b>	<b>158</b>
<b>III. 1. Modélisation de la diffusion statique</b>	<b>158</b>
<b>III. 2. Etude paramétrique de la diffusion statique dans une colonne de charbon actif</b>	<b>160</b>
<b>III. 3. Percée par diffusion statique expérience et simulation</b>	<b>168</b>
<b>III. 4. Application – simulation d'un cycle d'utilisation d'une cartouche</b>	<b>176</b>
<b>IV. ETUDE DES RISQUES LIES A LA REUTILISATION DES CARTOUCHES</b>	<b>179</b>
<b>IV.1. Influence des propriétés des COV sur l'IBUR</b>	<b>179</b>
<b>IV. 2. Relations entre thermodynamiques et transfert dans la phase adsorbée</b>	<b>181</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>187</b>
<b>RÉFÉRENCES</b>	<b>189</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>191</b>

<b>PERSPECTIVES ET RECOMMANDATIONS .....</b>	<b>195</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>196</b>
<b>ANNEXE A : ISOTHERMES D'ADSORPTION DU N<sub>2</sub> ET DU CO<sub>2</sub> POUR LA CARACTERISATION DE LA POROSITE DU CHARBON ACTIF PICA .....</b>	<b>197</b>
<b>1. APPAREILLAGE ET REGLAGES DES MESURES D'ISOTHERMES D'ADSORPTION .....</b>	<b>197</b>
<b>2. DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES A PARTIR DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DU N<sub>2</sub> ET DU CO<sub>2</sub> .....</b>	<b>197</b>
<b>ANNEXE B : MODELE D'EQUILIBRE MONOCONSTITUANT ET MULTICONSTITUANT SELON VST.....</b>	<b>200</b>
<b>1. ISOTHERME D'ADSORPTION MONOCONSTITUANTE PAR LE MODELE VST .....</b>	<b>200</b>
<b>2. ISOTHERME D'ADSORPTION BI-CONSTITUANTE PAR LE MODELE VST .....</b>	<b>201</b>
<b>3. PROCEDURE DE CALCUL POUR LA RECHERCHE DES PARAMETRES.....</b>	<b>202</b>
<b>ANNEXE C : MODELE D'EQUILIBRE MULTICONSTITUANT IAS .....</b>	<b>203</b>
<b>1. THERMODYNAMIQUE DE LA PHASE ADSORBEE MULTICONSTITUANTE AVEC LE MODELE IAS .....</b>	<b>203</b>
<b>2. PROCEDURE DE CALCUL DE LA COMPOSITION DE LA PHASE ADSORBEE .....</b>	<b>204</b>
<b>3. PROCEDURE DE RECHERCHE DES SOLUTIONS DE L'EQUILIBRE D'ADSORPTION SELON IAS .....</b>	<b>205</b>
<b>4. LA METHODE NEWTON RAPHSON .....</b>	<b>206</b>
<b>5. METHODE DE CALCUL D'UNE INTEGRALE PAR LA QUADRATURE.....</b>	<b>206</b>
<b>ANNEXE D : METHODE DE RESOLUTION DE LEVENBERG MARQUARDT .....</b>	<b>207</b>
<b>1. PRESENTATION DE LA METHODE DE LEVENBERG MARQUARDT.....</b>	<b>207</b>
<b>2. RESOLUTION D'UN SYSTEME LINEAIRE .....</b>	<b>207</b>
<b>3. RESOLUTION D'UN SYSTEME NON LINEAIRE SUIVANT GAUSS NEWTON PAR LA METHODE DES MOINDRES CARRES .</b>	<b>208</b>
<b>4. RESOLUTION D'UN SYSTEME NON LINEAIRE SUIVANT LA METHODE LEVENBERG MARQUARDT .....</b>	<b>210</b>
<b>ANNEXE E : MODELE DE ROSEN POUR LE CALCUL D'UN FRONT ANALYTIQUE MONOCONSTITUANT... 212</b>	
<b>1. DEVELOPPEMENT MATHEMATIQUE DU MODELE DE ROSEN.....</b>	<b>212</b>
<b>2. ETUDE PARAMETRIQUE DE LA SOLUTION ANALYTIQUE DU MODELE DE ROSEN .....</b>	<b>215</b>

## Liste des figures

Figure 1.1 Potentiel d'interactions  $\epsilon$  pour différentes surfaces : planaire (a), mésoporeuse (b), microporeuse (c) (d'après Lowell et al. (2010))

Figure 1.2 Répartition des quantités par le modèle de la couche adsorbée (gauche) et la représentation de Gibbs (droite) (modifié d'après Rouquerol (1999))

Figure 1.3 Illustration d'un front de percée à un instant  $t$

Figure 1.4 Illustration d'une courbe de percée avec un temps de percée à 10 % (d'après Thèse Chauveau (2014))

Figure 1.5 Différents types de masques : a) semi masque, b) masque complet, c) casque, et d) cagoule

Figure 1.6 Schéma cartouche anti-gaz

Figure 2.1 Identification des groupements fonctionnels par la température et leur gaz de décomposition

Figure 2.2 Thermogramme pour le charbon actif PICA sous He

Figure 2.3 Signaux du spectromètre de masse pour la détection de  $H_2O$ ,  $CO$  et  $CO_2$ , suite à la décomposition par TPD du charbon actif PICA

Figure 2.4 Isotherme d'adsorption du  $N_2$  à 77 K sur le charbon actif PICA (d'après thèse Chauveau [1])

Figure 2.5 Distribution de la taille des pores du charbon actif PICA par le modèle non local DFT à partir de l'isotherme du  $CO_2$  à 273 K.

Figure 2.6 Cliché de grains de charbon actif PICA provenant d'une cartouche Sperian A2 avec un grossissement fois 40

Figure 2.7 Distribution des cotes et densité de probabilité suivant une loi normale de l'échantillon de grains de charbon actif PICA

Figure 2.8 Schéma du pilote pour mesurer l'adsorption dynamique de vapeur de COV sur lit de charbon actif

Figure 2.9 Courbe de percée d'une colonne de charbon actif PICA pour acétonitrile à 8000 ppmv, figurant les temps de percée à 5 %, 10 % et le temps stœchiométrique

Figure 2.10 Exemple de chromatogramme par la méthode perturbative pour un échelon 1000-1500 ppmv en entrée, avec détermination de  $\sigma^2$  graphiquement

Figure 2.11 Isotherme et dérivée de l'isotherme en  $C_0$

Figure 2.12 Différence de la quantité adsorbée et de la dérivée avec la tangente de l'isotherme de Langmuir en fonction de la concentration en entrée

Figure 2.13 Isotherme de Langmuir et sa dérivée en 0 en fonction de la concentration en entrée

Figure 2.14 Différence entre la dérivée en 0 de l'isotherme de Langmuir et le coefficient de Henry correspondant en fonction de l'échelon de concentration

Figure 2.15 Les 3 étapes du protocole d'exposition d'une colonne en cycle d'utilisation

Figure 2.16 Exemple de courbe de percée comportant un cycle d'utilisation

Figure 2.17 Illustration du profil de concentration dans un lit d'adsorbant à l'état initial (gauche) et à l'état stationnaire (droite)

Figure 3.1 Isothermes d'équilibre d'adsorption de : a) acétone, b) acétonitrile, c) 2-butanone, d) cyclohexane, e) dichlorométhane, f) éthanol et g) heptane sur charbon actif PICA suivant les modèles de Langmuir et de DR

Figure 3.2 Volume maximal  $W_0$  occupé par les 7 COV déterminé par le modèle de DR et volume microporeux  $V_{\mu}$  total pour un gramme de charbon actif PICA

Figure 3.3 Isothermes d'équilibre suivant le modèle VST du mélange éthanol/cyclohexane sur charbon actif PICA, à différentes concentrations totales

Figure 3.4 Isothermes d'équilibre suivant le modèle VST du mélange éthanol/cyclohexane sur charbon actif PICA, à une concentration totale de 200 ppmv

Figure 3.5 Isothermes d'équilibre suivant le modèle VST du mélange cyclohexane/heptane sur charbon actif PICA, pour deux valeurs du nombre de coordination  $z$

Figure 3.6 Isothermes mélange d'équilibre suivant le modèle VST des mélanges acétone/éthanol (gauche) et cyclohexane/heptane (droite) sur charbon actif PICA, à  $C_{tot} = 2000$  ppmv

Figure 3.7 Diagrammes isothermes du mélange éthanol/cyclohexane sur charbon actif modélisés par IAS à deux concentrations totales de vapeur

Figure 3.8 Diagrammes isothermes du mélange acétone/éthanol sur charbon actif modélisés par IAS à deux concentrations totales de vapeur

Figure 3.9 Diagrammes isothermes du mélange cyclohexane/heptane sur charbon actif modélisés par IAS à deux concentrations totales de vapeur

Figure 3.10 Concentrations adsorbées mesurées et calculées selon les modèles EL, VST et IAS du mélange acétone/éthanol en équilibre avec le charbon actif PICA à différentes compositions de vapeur de COV

Figure 3.11 Concentrations adsorbées mesurées et calculées selon les modèles EL, VST et IAS du mélange éthanol/cyclohexane en équilibre avec le charbon actif PICA à différentes compositions de vapeur de COV

Figure 3.12 Concentrations adsorbées mesurées et calculées selon les modèles EL, VST et IAS du mélange cyclohexane/heptane en équilibre avec le charbon actif PICA à différentes compositions de vapeur de COV

Figure 3.13 Longueurs caractéristiques de Lennard-Jones calculées pour 6 COV et  $N_2$  comparées aux valeurs de Bird et al. (1960)

Figure 3.14 Energies caractéristiques de Lennard-Jones calculées pour 6 COV et  $N_2$  comparées aux valeurs de Bird et al. (1960)

Figure 3.15 Coefficient de diffusion moléculaire des 6 COV dans  $N_2$  à 25°C et 1 atm

Figure 3.16 Illustration de la diffusion de Knudsen à travers un pore

Figure 3.17 Coefficient de diffusion de Knudsen dans le charbon actif PICA pour les 6 COV

Figure 3.18 Schéma de la structure graphitique du charbon actif à l'échelle micro-mésoporeuse (d'après Do (1996)[1])

Figure 3.19 Schéma du principe de la technique de mesure de la diffusivité par la méthode ZLC

Figure 3.20 Diffusivité effective déterminée par la méthode chromatographique pour les 6 COV à différents taux d'occupation, une frontière fictive entre les COV FD et SD est représentée par le trait rouge en pointillé

Figure 3.21 Diffusivité effective en fonction du taux de remplissage pour les 6 COV étudiés (de haut en bas, gauche à droite) dans le charbon actif PICA suivant le modèle HIO avec ajustement par la méthode Levenberg Marquardt.

Fig.3.22 Coefficient de diffusion intraparticulaire en fonction du remplissage pour cyclohexane (gauche) et acétonitrile (droite) dans le charbon actif PICA suivant un modèle de diffusion poreuse (trait plein) et un modèle de diffusion de surface (trait en pointillé)

Figure 3.23 Diffusivités effectives mesurées (symbole) pour 6 COV et modélisées (trait plein), les traits sur les symboles correspondent aux valeurs minimales et maximales avec les incertitudes liées à l'isotherme et au signal (chromatogramme).

Figure 4.1 Front de concentration dans la colonne avec et sans la résistance au transfert par le film externe selon le modèle de Rosen.

Figure 4.2 Front de concentration dans la colonne à  $t=1h$ ,  $t=3h$ ,  $t=5h$  et  $t=7h$  (de gauche à droite) déterminé selon le modèle de Rosen.

Figure 4.3 Courbe de percée calculée d'après les fronts de concentrations issus de l'expression (4.19)

Figure 4.4 Ajustement des points expérimentaux pour éthanol avec une courbe de percée modélisée selon le modèle de Rosen

Figure 4.5 Courbe de percée expérimentale et simulée suivant le modèle LDF d'une colonne exposée au cyclohexane à 1000 ppmv (gauche) et 4000 ppmv (droite)

Figure 4.6 Courbes de percée simulées par les modèles LDF, Hall et Rosen d'une colonne exposée à 500 ppmv de vapeur d'éthanol

Figure 4.7 Ecart des courbes modélisées avec les points expérimentaux en fonction de X

Figure 4.8 Courbes de percée simulées par les modèles LDF, Hall et Rosen d'une colonne exposée à 6000 ppmv de vapeur d'éthanol

Figure 4.9 Ecart des courbes modélisées avec les points expérimentaux en fonction de X

Figure 4.10 RMSE moyen entre les modèles Hall, LDF et Rosen pour le claquage d'une colonne de charbon actif exposée à des vapeurs d'éthanol à 500 ppmv et 6000 ppmv

Figure 4.11 Profil de concentration d'un mélange de deux COV à travers un lit d'adsorbant avant la percée

Figure 4.12 Effet de la présence d'éthanol à différentes concentrations sur la percée du cyclohexane à 1000 ppmv dans le charbon actif PICA

Figure 4.13 Courbes de percée modélisées pour l'acétone (cercle) et l'éthanol (carré) en mélange, à différentes compositions de vapeur : a) 1000ppmv/1000ppmv, b) 4000ppmv/1000ppmv, c) 1000ppmv/4000ppmv, et d) 4000ppmv/4000ppmv ; les coefficients de transfert en mélanges valent ceux en monoconstituant

Figure 4.14 Courbes de percée modélisées pour l'éthanol (cercle) et le cyclohexane (carré) en mélange, à différentes compositions de vapeur : a) 1000ppmv/1000ppmv, b) 2000ppmv/1000ppmv, c) 3000ppmv/1000ppmv, d) 4000ppmv/1000ppmv, e) 1000ppmv/4000ppmv, et f) 4000ppmv/4000ppmv ; les coefficients de transfert en mélanges valent ceux en monoconstituant

Figure 4.15 Courbes de percée modélisées pour le cyclohexane (cercle) et l'heptane (carré) en mélange, à différentes compositions de vapeur : a) 1000ppmv/1000ppmv, b) 2000ppmv/1000ppmv, c) 4000ppmv/1000ppmv, d) 1000ppmv/2000ppmv, e) 2000ppmv/2000ppmv, f) 4000ppmv/2000ppmv, g) 1000ppmv/4000ppmv, h) 2000ppmv/4000ppmv, et i) 4000ppmv/4000ppmv ; les coefficients de transfert en mélanges valent ceux en monoconstituant

Figure 4.16 Courbes de percée modélisées pour acétone (cercle) et éthanol (carré) en mélange, à différentes compositions de vapeur : a) 1000ppmv/1000ppmv, b) 4000ppmv/1000ppmv, c) 1000ppmv/4000ppmv, et d) 4000ppmv/4000ppmv ; avec ajustement des coefficients de contre diffusion  $k_c$

Figure 4.17 Courbes de percée modélisées pour éthanol (cercle) et cyclohexane (carré) en mélange, à différentes compositions de vapeur : a) 1000ppmv/1000ppmv, b) 2000ppmv/1000ppmv, c) 3000ppmv/1000ppmv, d) 4000ppmv/1000ppmv, e) 1000ppmv/4000ppmv, et f) 4000ppmv/4000ppmv ; avec ajustement des coefficients de contre diffusion  $k_c$

Figure 4.18 Courbes de percée modélisées pour cyclohexane (cercle) et heptane (carré) en mélange, à différentes compositions de vapeur : a) 1000ppmv/1000ppmv, b) 2000ppmv/1000ppmv, c) 4000ppmv/1000ppmv, d) 1000ppmv/2000ppmv, e) 2000ppmv/2000ppmv, f) 4000ppmv/2000ppmv, g) 1000ppmv/4000ppmv, h) 2000ppmv/4000ppmv, et i) 4000ppmv/4000ppmv ; avec ajustement des coefficients de contre diffusion  $k_c$

Figure 4.19 Coefficients cinétiques de diffusion monoconstituante et de contre diffusion en biconstituant pour le mélange cyclohexane/heptane, obtenus suivant l'approche 2 et la relation (4.26) du  $k'_{LDF}$

Figure 4.20 Coefficients cinétiques de diffusion monoconstituante et de contre diffusion en biconstituant pour le mélange éthanol/cyclohexane, obtenus suivant l'approche 2 et la relation (4.26) du  $k'_{LDF}$

Figure 4.21. Coefficients cinétiques de diffusion monoconstituante et de contre diffusion en biconstituant pour le mélange acétone/éthanol, obtenus suivant l'approche 2 et la relation (4.26) du  $k'_{LDF}$

Figure 4.22 Comparaison des temps de claquage expérimentaux avec les temps de claquage estimés suivant l'approche préventive en monoconstituant, pour les 3 mélanges de COV testés

Figure 4.23 Comparaison des temps de claquage expérimentaux avec les temps de claquage modélisés suivant l'approche 1, pour les 3 mélanges de COV testés

Figure 4.24 Comparaison des temps de claquage expérimentaux avec les temps de claquage modélisés suivant l'approche 2, pour les 3 mélanges de COV testés

Figure 4.25 Courbes de percées modélisées suivant l'approche 1 et l'approche préventive, avec  $t_{10\%}$  correspondant aux deux approches pour une exposition au mélange cyclohexane/heptane à 1000ppmv/2000ppmv

Figure 5.1. Les différentes étapes pour l'étude de cycle d'utilisation des cartouches de masque à gaz

Figure 5.2 Evolution globale du profil de concentration à travers la cartouche suivant les étapes du cycle d'utilisation

Figure 5.3 Evolution du front de concentration de l'heptane dans une cartouche entre 1 et 17 jours de stockage d'après les travaux de Berezovska et al. (2015)

Figure 5.4 Courbe de percée pour cyclohexane en cycle d'utilisation à 4000 ppmv avec stockage à 45°C (gauche) et 8000 ppmv à 25°C (droite)

Figure 5.5 Courbe de percée pour la 2-butanone en cycle d'utilisation à 4000 ppmv

Figure 5.6 Courbe de percée pour acétone en cycle d'utilisation à 4000 ppmv (gauche) et 10000 ppmv (droite)

Figure 5.7 Courbe de percée pour l'éthanol en cycle d'utilisation à 4000 ppmv

Figure 5.8 Courbe de percée pour dichlorométhane en cycle d'utilisation à 1700 ppmv (haut, gauche), 7000 ppmv (haut, droite) et 12000 ppmv (bas)

Figure 5.9 Courbe de percée pour acétonitrile en cycle d'utilisation à 4000 ppmv (gauche) et 8000 ppmv (bas)

Figure 5.10 Avancement de la diffusion statique de la colonne de charbon actif exposée à l'acétonitrile (gauche, en haut), au dichlorométhane (droite, en haut), à l'acétone (gauche, en bas) et à l'éthanol (droite, en bas), à différentes concentrations initiales et en fonction de la durée de stockage

Figure 5.11 Illustration du transport des COV dans un grain de charbon actif en présence de convection (à gauche) et en diffusion statique (droite), les flèches rectilignes représentant la trajectoire des COV dans l'air, les flèches ondulées, dans le grain de charbon actif

Figure 5.12 Evolution du front de concentration dans le grain pendant le stockage après une exposition à l'acétonitrile à 4000 ppmv selon les paramètres donnés dans le tableau 5.4, avec un intervalle de temps de 24 h jusque 70 jours,

Figure 5.13 Concentrations en COV adsorbé simulées en entrée (trait pointillé) et en sortie (trait plein) de colonne en fonction du temps

Figure 5.14 SDB modélisées pour différentes valeurs de coefficients de transfert externe

Figure 5.15 SDB modélisées avec un coefficient de diffusion constant ou dépendant du taux de remplissage selon le modèle HIO avec  $D_{50} = 1.10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Figure 5.16 SDB modélisées avec un coefficient de diffusion constant ou dépendant du taux de remplissage selon le modèle HIO avec  $D_{50} = 1.10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Figure 5.17 Percée par diffusion statique simulée en sortie de colonne avec un coefficient de diffusion dépendant du taux de remplissage selon le modèle HIO avec différentes valeurs de  $D_{50}$

Figure 5.18 SDB simulée pour acétonitrile selon le modèle HIO, avec  $D_{50} = 1.10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à différentes charges initiales

Figure 5.19 SDB simulée pour acétonitrile selon le modèle HIO, avec  $D_{50} = 1.10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour différentes longueurs de la MTZ initiale

Figure 5.20 Evolution du front de concentration du tétrachlorométhane dans une cartouche d'après les travaux de Berezovska et al

Figure 5.21 Evolution du front de concentration du cyclohexane (gauche) du dichlorométhane (droite) simulée sur une colonne de 3 cm de hauteur, les paramètres d'équilibre de Langmuir  $q_m$  et  $K$  issus du tableau 3.1, et  $D_{50}$  du tableau 3.5, et les paramètres de simulation du tableau 5.4

Figure 5.22 SDB expérimentale (symbole) et simulée (trait) pour acétonitrile sur colonne de charbon actif PICA exposée à 4000 ppmv et initialement chargée à 48 % (carré), et à 8000 ppmv et initialement chargée à 49 % (triangle)

Figure 5.23 SDB expérimentale (symbole) et simulée pour l'acétonitrile sur colonne de charbon actif PICA exposée à 8000 ppmv et initialement chargée à 49 % (trait plein), initialement chargée à 56 % (trait en pointillé)

Figure 5.24 SDB expérimentale (symbole) et simulée (trait) pour l'acétone sur colonne de charbon actif PICA à exposée 4000 ppmv initialement chargée à 59 % (carré), et à 10000 ppmv initialement chargée à 61 % (triangle)

Figure 5.25 SDB expérimentale (symbole) et simulée (trait) et pour le dichlorométhane sur colonne de charbon actif exposée à 1700 ppmv, initialement chargée à 37 % (haut, gauche) et 43 % (haut, droite), à 7000 ppmv et initialement chargée à 50 % (bas, gauche), et à 12000 ppmv (bas, droite) et initialement chargée à 53 %

Figure 5.26 SDB expérimentale (symbole) et simulée (trait) pour l'éthanol sur colonne de charbon actif PICA exposée à 4000 ppmv et initialement chargée à 41 % (gauche) et 48 % (droite)

Figure 5.27 SDB expérimentale (symbole) et simulée (trait) pour cyclohexane sur colonne de charbon actif PICA exposée à 4000 ppmv et initialement chargée à 50%

Figure 5.28 SDB expérimentale (symbole) et simulée (trait) pour la 2-butanone sur colonne de charbon actif PICA exposée à 4000 ppmv et initialement chargée à 41 %

Figure 5.29 SDB simulées d'un lit de charbon actif d'épaisseur 3 cm, pour l'acétonitrile à une concentration d'exposition de 500 ppmv (gauche) et 1000 ppmv (droite), initialement chargé à 10 %, 30 % et 50 %

Figure 5.30 SDB simulées d'un lit de charbon actif d'épaisseur 3 cm, pour cyclohexane à une concentration d'exposition de 500 ppmv (gauche) et 1000 ppmv (droite), initialement chargé 10 %, 30 % et 50 %

Figure 5.31 Concentrations à l'IBUR pour le dichlorométhane à 1000 ppmv après 30 min d'utilisation mesurées expérimentalement sur une cartouche MSA GMC-H et modélisées suivant la relation (5.1) d'après Wood et Snyder (2011)

Figure 5.32 Concentration à l'IBUR après 7 j de stockage en fonction de : a) la température d'ébullition, b) la masse molaire, c) la tension superficielle, d) le diamètre moléculaire, e) le moment dipolaire et f) la polarisabilité pour 6 COV sur le charbon actif PICA

Figure 5.33 Chaleur isostérique d'adsorption du  $CO_2$  sur silicalite d'après Cao & Sircar (2001)

Figure 5.34 Concentration à l'IBUR après 7 j de stockage en fonction de l'enthalpie intégrale calculée suivant le modèle de Giraudet et al. (2006), pour 6 COV sur le charbon actif PICA

Figure 5.35 Concentration à l'IBUR après 7 j de stockage en fonction de la constante de Henry pour 6 COV sur le charbon actif PICA

## Liste des tableaux

Tableau 1.1 Les différentes types de cartouches anti-gaz

Tableau 2.1 Propriétés texturales des grains de charbon actif PICA

Tableau 2.2 Données statistiques sur la mesure des cotes de grains de charbon actif PICA

Tableau 2.3 Méthodes expérimentales de caractérisation de la taille d'une molécule

Tableau 2.4 Taille et volume molaire de Van der Waals des COV

Tableau 2.5 Propriétés des COV

*Tableau 3.1 Paramètres ajustés des isothermes de Langmuir et de DR de 7 COV sur charbon actif PICA*

*Tableau 3.2 Paramètres du modèle VST monoconstituant pour les 4 COV des mélanges bi-constituants*

*Tableau 3.3 Techniques de caractérisation de la diffusion intraparticulaire*

*Tableau 3.4 Diffusivité surfacique pour des systèmes de type COV/adsorbant dans la littérature*

*Tableau 3.5 Valeurs des paramètres ajustables  $D_K$  et  $D_{S0}$  du modèle HIO pour les 6 COV dans le charbon actif PICA*

*Tableau 3.6 Valeurs des paramètres ajustables  $D_{S0}$  et  $s$  du modèle PP pour les 6 COV étudiés dans le charbon actif PICA*

*Tableau 4.1 Paramètres utilisés pour le calcul des nombres adimensionnels*

*Tableau 4.2 Paramètres utilisés pour effectuer des simulations de fronts de concentration du cyclohexane par le modèle LDF*

*Tableau 4.3 Caractéristiques des 3 approches pour la modélisation des courbes de percée en adsorption dynamique monoconstituante*

*Tableau 4.4 Valeurs du coefficient de transfert  $k_{LDF}$  pour 4 COV à différentes concentrations d'exposition (d'après thèse Chauveau [1])*

*Tableau 4.5 Valeurs des coefficients de contre diffusion ajustées  $k_C$  pour chaque constituant des 3 mélanges binaires de COV à différentes concentrations d'exposition*

*Tableau 5.1 Conditions opératoires des essais de réutilisation à 25°C*

*Tableau 5.2 Concentrations à l'IBUR par rapport à la concentration à l'état stationnaire*

*Tableau 5.3 Concentration à l'IBUR après 7 jours de stockage selon la charge initiale et la concentration d'exposition, en relation avec les valeurs limites d'exposition professionnelle*

*Tableau 5.4 Paramètres de la simulation de diffusion statique de l'acétonitrile dans le charbon actif PICA utilisés sur Comsol Multiphysics*

*Tableau 5.5 Paramètres utilisés pour les simulations de SDB d'une colonne pour acétonitrile à 8000 ppmv*

*Tableau 5.6 Valeurs des chaleurs d'adsorption des 6 COV sur le charbon actif PICA et celles mesurées par Pré et al. (2002)*

# Nomenclature

## Symboles

a	Surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$ )
$a^0$	Surface molaire spécifique ( $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )
$\frac{-}{a}$	Surface molaire partielle ( $\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$ )
A	Surface de l'interface gaz/solide ( $\text{m}^2$ )
b	Paramètre de la relation (1.39) (-)
$b_\infty$	Coefficient de Henry à température infinie ( $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ )
$b_1$	Coefficient de Henry dans l'isotherme VST (3.4) ( $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ )
$b_H$	Coefficient de Henry ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}.\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ )
B	Paramètre de potentiel d'adsorption du modèle DR ( $\text{J}.\text{mol}^{-1}$ )
Bi	Nombre de Biot (-)
C	Concentration dans la phase gazeuse ( $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ ou ppmv)
$C_0$	Concentration d'exposition ( $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ )
$C_{\text{BET}}$	Paramètre d'énergie d'adsorption dans la relation (2.1) (-)
$C_{\text{IBUR}}$	Concentration en phase gaz à l'IBUR ( $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ ou ppmv)
$C_{\text{IBUR}\infty}$	Concentration en phase gaz à l'IBUR à l'état stationnaire ( $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ ou ppmv)
$C_{\text{IBUR}7\text{j}}$	Concentration de l'IBUR mesurée après 7 jours de stockage ( $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ ou ppmv)
$C_S$	Concentration en phase gaz à la surface des grains ( $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ ou ppmv)
$C_{\text{stat}}$	Concentration dans la phase gazeuse à l'état stationnaire ( $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ ou ppmv)
$C_{\text{tot}}$	Concentration totale de vapeur ( $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ ou ppmv)
$d_{\text{COV}}$	Densité du COV liquide ( $\text{g}.\text{L}^{-1}$ )
$d_p$	Diamètre de la particule d'adsorbant (m)
$d_\mu$	Diamètre du pore (m)
$D_{\text{ax}}$	Coefficient de dispersion axiale ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$D_e$	Coefficient de diffusion effective ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$D_K$	Coefficient de diffusion de Knudsen ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$D_m$	Coefficient de diffusion moléculaire ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$D_S$	Coefficient de diffusion surfacique ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$D_{S\infty}$	Coefficient de diffusion surfacique à température infini ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$D_{S0}$	Coefficient de diffusion surfacique à taux de remplissage nul ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$D_{S,\text{hom}}$	Diffusivité surfacique pour un matériau poreux homogène d'énergie $\epsilon$ ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
e	Epaisseur (m)
E	Champ électrique (SI)
$E_0$	Energie d'activation du composé de référence ( $\text{J}.\text{mol}^{-1}$ )
$E_a$	Energie d'activation pour la diffusion de surface ( $\text{J}.\text{mol}^{-1}$ )
$E_k$	Energie potentielle d'interactions de Keesom (J)
$E_p$	Energie potentielle d'interactions de Lennard Jones (J)
F	Energie libre (J)
$F^g$	Energie libre dans la phase gazeuse (J)
$F^s$	Energie libre de l'adsorbant sans adsorbat (J)
$F^\sigma$	Energie libre dans la surface en excès (J)
G	Enthalpie libre (J)
$G_E$	Paramètre du modèle EMA dans la relation (3.38) (-)
J	Flux de COV ( $\text{mol}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )
$J_K$	Flux de matière par diffusion de Knudsen ( $\text{mol}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )
IP	Potentiel d'ionisation (eV)

$k$	Coefficient de transfert intraparticulaire ( $s^{-1}$ )
$k_{ads}$	Constante cinétique d'adsorption du système ( $mol.s^{-1}.Pa^{-1}$ )
$k_B$	Constante de Boltzmann ( $J.K^{-1}$ )
$k_C$	Coefficient cinétique de contre diffusion dans la relation (4.26) ( $s^{-1}$ )
$k_{des}$	Constante cinétique de désorption du système ( $mol.s^{-1}$ )
$k_f$	Coefficient de transfert du film externe ( $m.s^{-1}$ )
$k_{LDF}$	Coefficient de transfert de masse LDF ( $s^{-1}$ )
$k'_{LDF}$	Coefficient de transfert de masse LDF modifié pour les mélanges en relation (4.26) ( $s^{-1}$ )
$k_{stor}$	Coefficient de migration pendant le stockage dans la relation (5.1) ( $s^{-1}$ )
$k_v$	Constante cinétique de Wheeler Jonas ( $s^{-1}$ )
$K$	Constante d'équilibre de Langmuir ( $Pa^{-1}$ ou $m^3.mol^{-1}$ )
$K_0$	Paramètre de Knudsen dans la relation (3.26)
$K_n$	Nombre de Knudsen (-)
$l_F$	Longueur d'étalement initial du front (m)
$L$	Longueur du lit d'adsorbant (m)
$m$	Masse de l'échantillon d'adsorbant (kg)
$m^S$	Masse de l'adsorbant (kg)
$M$	Masse molaire ( $g.mol^{-1}$ )
$n$	Nombre de moles (mol)
$n^a$	Nombre de moles dans la phase adsorbée (mol)
$n^a_m$	Quantité adsorbée à la monocouche ( $mol.kg^{-1}$ )
$n^g$	Nombre de moles dans la phase gazeuse (mol)
$n^{S,\infty}$	Capacité d'adsorption maximale dans l'isotherme VST (3.4) ( $mol.m^{-3}$ )
$n^\sigma$	Nombre de moles dans la surface en excès (mol)
$n_D$	Indice de réfraction (-)
$n_F$	Constante dans la relation (1.37) (-)
$n_m^S$	Quantité adsorbée en mélange dans la phase adsorbée ( $mol.m^{-3}$ )
$n_m^{S,\infty}$	Quantité adsorbée maximale en mélange dans la phase adsorbée ( $mol.m^{-3}$ )
$N$	Vitesse de diffusion ( $m.s^{-1}$ )
$N_A$	Nombre d'Avogadro (SI)
$N_H$	Nombre d'unité par transfert intraparticulaire dans la relation (4.20) (-)
$P$	Pression (Pa)
$P^0$	Pression à l'équilibre monoconstituant à pression d'étalement $\pi$ (Pa)
$P_0$	Pression externe (Pa)
$P_{sat}$	Pression saturante (Pa)
$Pe$	Nombre de Peclet
$q$	Quantité adsorbée ( $mol.kg^{-1}$ ou $mol.m^{-3}$ )
$\bar{q}$	Quantité moyenne adsorbée dans un grain d'adsorbant ( $mol.kg^{-1}$ )
$q_0$	Quantité adsorbée à l'équilibre stationnaire ( $mol.kg^{-1}$ )
$q_e$	Quantité adsorbée à l'équilibre avec la phase gazeuse ( $mol.kg^{-1}$ )
$q_m$	Quantité maximale adsorbée de Langmuir ( $mol.kg^{-1}$ ou $mol.m^{-3}$ )
$q_Q$	Moment quadrupolaire ( $C.m^2$ )
$q_S$	Capacité d'adsorption en mélange ( $mol.kg^{-1}$ ou $mol.m^{-3}$ )
$Q$	Moment monopolaire (C)
$Q_{COV}$	débit volumique de COV injecté ( $L.min^{-1}$ )
$r$	Dimension spatiale en coordonnée cylindrique (m)
$r_{ads}$	Vitesse d'adsorption du système ( $mol.s^{-1}$ )
$r_{des}$	Vitesse de désorption du système ( $mol.s^{-1}$ )
$r_\mu$	Rayon d'un capillaire cylindrique (m)
$R$	Constante des gaz parfait (SI)
$R_H$	Facteur de séparation suivant l'isotherme de Langmuir (-)

$R_p$	Rayon de la particule d'adsorbant (m)
Re	Nombre de Reynolds (-)
s	Paramètre du modèle PP dans la relation (3.35) (-)
$S^g$	Entropie dans la phase gaz ( $J.K^{-1}$ )
$S^\sigma$	Entropie de la surface en excès ( $J.K^{-1}$ )
$S_{BET}$	Surface spécifique BET ( $m^2.kg^{-1}$ )
Sc	Nombre de Schmidt (-)
Sh	Nombre de Sherwood (-)
t	Dimension temporelle (s)
$t_1$	Durée d'exposition (s)
$t_{10\%}$	Temps de percée à 10 % de la concentration d'exposition (s)
$t_s$	Temps stœchiométrique (s ou min)
$t_{stor}$	Durée de stockage (s)
T	Température (K ou °C)
$T_b$	Température d'ébullition (K ou °C)
$T_H$	Paramètre spatio-temporel dans la relation (4.20) (-)
u	Vitesse superficielle ( $m.s^{-1}$ )
$u_C$	Vitesse du front de concentration C ( $m.s^{-1}$ )
$u_i$	Vitesse interstitielle ( $m.s^{-1}$ )
V	Volume ( $m^3$ )
$V_{ads}$	Volume adsorbé ( $m^3.kg^{-1}$ )
$V_b$	Volume molaire à la température d'ébullition ( $m^3.mol^{-1}$ )
$V_m$	Volume molaire de l'adsorbat ( $cm^3.mol^{-1}$ ou $m^3.mol^{-1}$ )
$V_{vdw}$	Volume molaire de Van der Waals ( $cm^3.mol^{-1}$ ou $m^3.mol^{-1}$ )
$V_\mu$	Volume microporeux de l'adsorbant ( $m^3.g^{-1}$ )
W	Volume adsorbée ( $m^3.kg^{-1}$ )
$W_0$	Volume maximale adsorbée ( $m^3.kg^{-1}$ )
$x_i, x_j$	Fraction molaire des espèces i et j dans la phase adsorbée (-)
X	Rapport entre la concentration de vapeur en sortie et la concentration d'exposition (-)
$y_i, y_j$	Fraction molaire des espèces i et j dans la phase gazeuse (-)
Y	Paramètre de l'équation (2.6) (-)
z	Dimension spatiale en coordonnée cylindrique (m)

### **Lettres grecques**

$\alpha$	Polarisabilité ( $C^2.m^2.J^{-1}$ ou $cm^3$ )
$\alpha_F$	Constante dans la relation (1.37)
$\alpha_p$	Coefficient de dilatation thermal isobarique ( $10^{-3} K^{-1}$ )
$\beta$	Coefficient d'affinité de l'isotherme de Dubinin Radushkevich (-)
$\gamma$	Tension superficielle ( $N.m^{-1}$ )
$\gamma^S$	Tension superficielle pour l'adsorbant seul ( $N.m^{-1}$ ) ou coefficient d'activité dans la phase adsorbée (-)
$\Gamma$	Concentration dans la surface en excès ( $mol.m^{-2}$ )
$\delta$	Paramètre lié au moment dipolaire dans la relation (1.8) (-) ou moyenne des écarts au carré dans la relation (4.25) (-)
$\Delta H_{ads}$	Enthalpie d'adsorption ( $J.mol^{-1}$ )
$\Delta H_{vap}$	Enthalpie de vaporisation ( $J.mol^{-1}$ )
$\epsilon$	Energie caractéristique de Lennard Jones (J) ou énergie potentiel d'adsorption ( $J.mol^{-1}$ ) ou porosité (-)
$\epsilon_0$	Permittivité du vide (SI)
$\epsilon_{ads}$	Energie caractéristiques d'adsorption ( $J.mol^{-1}$ )
$\epsilon_p$	Porosité interne (-)

$\Lambda_{31}$ $\Lambda_{13}$	Paramètres dans l'isotherme VST (3.4) (-)
$\Lambda_{12}$ $\Lambda_{21}$	Paramètres d'interactions latérales dans l'isotherme binaire VST (-)
$\theta$	Taux de remplissage des pores (-)
$\lambda$	Libre parcours moyen (m) dans la relation (3.23)
$\mu$	Premier moment du chromatogramme dans la relation (2.20) (s)
$\mu^0$	Potentiel chimique dans la phase adsorbée à l'état standard ( $\text{J.mol}^{-1}$ )
$\mu^g$	Potentiel chimique dans la phase gazeuse ( $\text{J.mol}^{-1}$ )
$\mu^s$	Potentiel chimique dans la phase adsorbée ( $\text{J.mol}^{-1}$ )
$\mu^\sigma$	Potentiel chimique dans la surface en excès ( $\text{J.mol}^{-1}$ )
$\mu_{\text{gaz}}$	Viscosité dynamique du gaz ( $\text{Pa.s}$ )
$\mu_p$	Moment dipolaire (D)
$\nu$	Viscosité cinématique du fluide ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$\xi$	Avancement de la progression des COV (-)
$\pi$	Pression d'étalement ( $\text{N.m}^{-1}$ ) ou nombre Pi
$\rho_a$	Densité locale de la phase adsorbée dans la relation (1.12) ( $\text{mol.m}^{-3}$ )
$\rho_{\text{CA}}$	Densité apparent du grain de charbon actif ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$\rho_g$	Densité du gaz ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$\rho_p$	Densité apparent du lit de charbon actif ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$\rho_Q$	Densité de charge d'une particule ( $\text{D.m}^{-3}$ )
$\sigma$	Longueur caractéristique de Lennard Jones (m ou Å) ou second moment du chromatogramme dans la relation (2.19) ( $\text{s}^2$ )
$\sigma_{\text{SPT}}$	Volume moléculaire par la relation (2.5) ( $\text{m}^3$ ou $\text{cm}^3$ )
$\sigma_v$	Volume moléculaire par la relation (2.4) ( $\text{m}^3$ ou $\text{cm}^3$ )
$\tau$	Tortuosité (-)
$\tau_c$	Temps caractéristique de la diffusion dans la relation (5.3) (s)
$\Phi$	Coefficient de fugacité (-)
$\Omega$	Paramètre dans la relation (3.14) (-)

## Acronymes

BET	Brunauer Emmet Teller
CMF	Constant Molar Flow
COV	Composé Organique Volatile
COV 1	COV le moins adsorbé du mélange
COV 2	COV le plus adsorbé du mélange
DAB	Differential Adsorber Bed
DFT	Density Functional Theory
DPM	Differential Permeation Method
DR	Dubinin Radushkevich
EL	Extended Langmuir
EMA	Effective Medium Approximation
FD	Fast diffusing
FID	Flame Ionisation Detector
GC	Gas chromatography
GCMC	Grand canonical Monte Carlo
HIO	Higashi, Ito et Oishi
IAS	Ideal Adsorbed Solution
IBUR	Immediate Breakthrough Upon Reuse
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité
IRSST	Institut de recherche Robert Sauvé en santé et en sécurité du travail
LDF	Linear Driving Force
LJ	Lennard Jones

LRGP	Laboratoire de Réactions et Génie des Procédés
MD	Molecular Dynamics
MOF	Metal-Organic Framework
MTZ	Mass Transfer Zone
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PFG	Pulsed field gradient
PP	Parallel Pore
RAS	Real Adsorbed Solution
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RMSE	Root Mean Square Error
RX	Rayons X
SD	Slower diffusing
SDB	Static diffusion breakthrough
STDV	Standard deviation
TPD	Temperature Programmed Desorption
VLEP	Valeur limite d'exposition professionnelle
VST	Vacancy Solution Theory
ZLC	Zero Length Column

## ***Introduction***

Lorsque le travailleur évolue dans un environnement contenant des gaz ou vapeurs nocifs pour la santé et la sécurité de celui-ci, des solutions de prévention doivent être prises. Si la substitution du ou des produits dangereux est impossible, il faut alors mettre en place des équipements de protection collective : captage, ventilation par exemple. Or ces moyens techniques peuvent s'avérer insuffisants. Il y a alors recours aux appareils de protection respiratoire. Ces appareils sont équipés d'une cartouche contenant un adsorbant, le charbon actif, qui a la capacité de capter les gaz et vapeurs de l'air protégeant ainsi efficacement l'utilisateur. Outre l'aspect sécurité, les aspects économique et pratique influencent son utilisation. Alors qu'une cartouche est destinée à un usage unique, elle est souvent réutilisée en s'assurant qu'elle est isolée de l'air contaminé durant son stockage, et que le temps d'utilisation totale est inférieur à sa durée de vie estimée.

Les cartouches sont munies d'une étiquette indiquant la capacité, et les catégories d'espèces chimiques qu'elles peuvent traiter. Les données du fournisseur peuvent aussi être utilisées. De plus, l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) a mis à disposition une application, Prémédia, destinée à prédire la durée de vie de cartouches commerciales dans les cas d'exposition aux composés organiques volatiles (COV). Les estimations des durées de vie sont basées sur un modèle empirique qui permet de corréliser le temps de claquage avec les propriétés de l'adsorbant et du COV. Toutefois les calculs sont limités à certaines conditions d'utilisation. La présence d'un mélange de vapeurs ou d'humidité est un paramètre non pris en compte par Prémédia. Il devient donc nécessaire d'élargir les connaissances actuelles sur l'utilisation des cartouches de protection respiratoires dans les conditions plus proches de la réalité et donc plus complexes.

Dans le domaine de la protection respiratoire, deux modèles sont utilisés pour le calcul d'estimation de la durée de vie des cartouches : le modèle de Wheeler Jonas et le modèle de Yoon et Nelson. Le premier a l'avantage d'être très simple, de prendre en compte l'humidité relative, d'être prédictif connaissant les propriétés du COV et les isothermes d'équilibre, et peut s'avérer précis selon la justesse des corrélations appliquées. Cependant, il ne peut être étendu aux mélanges de vapeurs contrairement au modèle de Yoon et Nelson. L'aspect prédictif de ce dernier est en revanche limité. Un autre type d'approche existe : considérer l'exposition du système COV/cartouche comme un procédé analogue à la séparation/purification des gaz par adsorption. Elle consiste à définir les équations décrivant le système : bilan de matière et du moment, transfert de matière et

de chaleur, équilibre ; puis à résoudre numériquement ces équations. Les travaux de thèse réalisés par Romain Chauveau ont montré que cette approche permet d'estimer la durée de vie des cartouches et peut être une alternative au modèle de Wheeler Jonas. Cette approche a pour force d'avoir la possibilité de s'appuyer sur de nombreux travaux fondamentaux sur les équilibres et les cinétiques d'adsorption dans le cas de mélanges d'espèces chimiques. Ces aspects sont indispensables pour modéliser l'exposition des cartouches dans des conditions complexes. Une autre interrogation reste en suspens : même en connaissant la durée de vie d'une cartouche, aucune étude n'a encore permis de cerner clairement la possibilité de réutiliser une cartouche. Seuls quelques travaux expérimentaux ont mis en évidence un risque de claquage après une période de non utilisation.

Le travail présent s'appuie sur les travaux de Romain Chauveau dans le cadre de sa thèse effectuée à l'INRS et au Laboratoire de Réactions et Génie des Procédés (LRGP). Durant sa thèse, plusieurs aspects techniques ont été repris : caractérisation du charbon actif, mise en place d'un pilote de claquage sur colonne, essais de claquage sur cartouche, mesure d'isotherme d'équilibre, détermination des coefficients de transfert, pour 11 COV différents. Sa thèse a permis de mieux comprendre l'influence de l'humidité sur la durée de vie des cartouches. L'adsorption de l'eau est décrite par un mécanisme de condensation capillaire, pouvant entraîner une barrière au transfert de matière des COV dans les micropores du charbon actif. Cependant, son effet est relativement faible sur la prédiction des temps d'utilisation par exposition au cyclohexane, en présence d'une humidité comprise entre 20 % et 80 %. Ses travaux ont aussi porté sur l'expérimentation et la modélisation de l'adsorption du mélange cyclohexane/heptane sur colonne de charbon actif, mais aussi en conditions réelles sur une cartouche commerciale. Les résultats ont montré que les temps d'utilisation pouvaient être prédits seulement à partir des données expérimentales d'adsorption monoconstituante pour ce mélange.

Le premier objectif de cette thèse est d'étudier et étendre le modèle développé par Romain Chauveau d'exposition à un mélange de COV à plusieurs types de mélange. En complément du mélange cyclohexane/heptane où les deux constituants sont apolaires, deux autres mélanges acétone/éthanol et éthanol/cyclohexane vont être étudiés. Le deuxième objectif consiste à caractériser les risques liés à la réutilisation d'une cartouche. Pour cela, une partie expérimentale permettra de mettre en évidence les types de COV susceptibles de présenter un risque potentiel. Ensuite un modèle capable de prédire un claquage prématuré avant réutilisation à partir des conditions initiales : COV, concentration, et durée de la première exposition, sera proposé.

Le présent manuscrit s'articule en 5 chapitres. Dans le premier, les différents aspects entourant l'exposition des cartouches de protection respiratoire seront abordés. Il couvre les aspects théoriques : interactions à l'échelle moléculaire, thermodynamique dans la phase adsorbée, cinétiques et équilibre d'adsorption ; mais aussi pratiques : modèles pour estimer la durée de vie et aspects préventifs sur l'utilisation des cartouches en conditions simples. Le deuxième chapitre introduit les montages expérimentaux servant à l'étude de l'exposition de mélange, mais aussi à approfondir la partie cinétique d'adsorption qui sera utilisée pour modéliser une exposition par cycle. Dans le chapitre 3, les modèles d'équilibre et cinétiques seront développés de manière approfondie. Dans le chapitre 4, le modèle d'adsorption multiconstituante pour 3 mélanges de deux COV sera présenté. La validité du modèle sera discutée en rapport avec les temps de percée mesurés sur colonne. Enfin le dernier chapitre traitera des risques liés à la réutilisation des cartouches, en s'appuyant sur un modèle décrivant la migration des COV durant la période de non utilisation et les résultats expérimentaux. Dans ce chapitre, des simulations permettront de cerner les paramètres du système COV/charbon actif susceptibles d'augmenter les risques.

# ***Chapitre 1 Aspects théoriques de l'adsorption appliqués à l'estimation de la durée de vie des cartouches de protection respiratoire***

Les cartouches de protection respiratoire anti-gaz servent à protéger le porteur des risques liés à l'inhalation des gaz et vapeurs toxiques. Le matériau responsable du captage des composés nocifs dans l'air est le charbon actif, un adsorbant développant une forte microporosité. Grâce à une grande surface spécifique, il permet de retenir efficacement les molécules gazeuses dans les cavités dont les ouvertures sont de l'ordre du nanomètre, par le phénomène physique appelé adsorption. Ainsi, l'étude de l'estimation de la durée de vie d'une cartouche revient à modéliser l'adsorption pour un système COV/charbon actif.

L'objectif de ce chapitre est d'introduire les différents aspects sur l'adsorption : interactions à l'échelle moléculaire, thermodynamique dans la phase adsorbée, équilibre et cinétique d'adsorption. Ces aspects sont nécessaires pour prédire la durée de vie des cartouches exposées à des vapeurs de COV. Différents modèles d'estimation des durées de vie en présence d'une vapeur de COV seront présentés dans ce chapitre.

## ***I. Aspects théoriques sur l'adsorption***

Dans cette partie, quelques notions théoriques sur deux aspects de l'adsorption seront décrites : les interactions entre l'adsorbat et le solide à l'échelle moléculaire, ainsi que la thermodynamique en adsorption gaz/solide. Seule la physisorption dans un système COV/charbon actif sera considérée, mais les notions décrites peuvent être étendues à d'autres systèmes similaires : gel de silice, zéolithe. Les points qui vont être abordés seront utiles pour mieux appréhender les hypothèses de la modélisation de la cinétique et de l'équilibre d'adsorption, et permettront de décrire précisément le système thermodynamique étudié. La première partie décrit les interactions surface/COV qui sont à l'origine du phénomène physique d'adsorption, alors que la deuxième décrit la représentation du système à l'interface impliquant différentes grandeurs physiques qui sont utilisées dans cette thèse.

### ***I. 1. Interaction à l'échelle moléculaire***

#### ***I. 1. 1. Représentation des moments polaires d'une molécule***

Le moment monopolaire  $Q$  d'une molécule correspond à la somme des charges  $Q_i$  de celle-ci :

$$Q = \sum_i Q_i \quad (1.1)$$

ou plus généralement pour une distribution continue :

$$Q = \iiint \rho_Q dV \quad (1.2)$$

$\rho_Q$  étant la densité de charge dans la molécule et  $V$  son volume. La molécule comporte un dipôle permanent si les centres positifs et négatifs ne sont pas confondus, par exemple :  $H_2O$  ou  $CO$ .

$$\mu_p = \sum_i Q_i r_i \quad (1.3)$$

$$\mu_p = \iiint r \rho_Q dV \quad (1.4)$$

et  $\mu_p$  étant le moment dipolaire de la molécule et  $r_i$  la distance de la charge avec le centre de masse de la molécule. Une molécule peut ne pas être un dipôle permanent, mais comporter un moment plus élevé, un second moment (ou quadrupolaire) notamment. Prenons l'exemple du  $CO_2$  qui ne possède pas de moment dipolaire, en revanche il possède un moment quadrupolaire  $q_Q$ , qui dans le cas d'une répartition ellipsoïdale de la charge par une symétrie d'axe  $z$  peut s'écrire :

$$q_Q = \iiint \rho_Q (3z^2 - r^2) dV \quad (1.5)$$

Lorsqu'une molécule non dipôle permanent est soumise à un champ électrique  $E$ , la déformation de la densité de charge et la séparation des centres de charges positive et négative peut induire un moment dipolaire :

$$\mu_p = \alpha E \quad (1.6)$$

où  $\alpha$  est la polarisabilité de la molécule qui est une caractéristique de celle-ci. Ce paramètre renseigne sur la déformabilité du nuage chargé par un champ externe. La polarisabilité peut être corrélée au volume moléculaire [1] : une molécule volumineuse comporte un nuage électronique plus dispersé qui est plus susceptible d'être déformé par un champ électrique externe. Plus de détails sur la représentation des moments polaires, de molécules et de données sur les polarisabilités sont données dans les références [2], [3] par exemple.

### ***I. 1. 2. Interactions à la surface solide***

A l'interface gaz/solide, une molécule de gaz comporte une énergie cinétique relativement grande qui est liée à sa vitesse dans la phase gazeuse. Cette molécule perdra en énergie cinétique et sera extrêmement moins mobile à l'approche de la surface d'un solide par la présence de forces d'interactions exercées par la surface elle-même, mais aussi par les autres molécules adsorbées. Si la surface est chargée, les interactions prépondérantes vont être les interactions électrostatiques avec les ions ou les dipôles. Une autre composante s'ajoute à celle-ci à l'échelle moléculaire : les forces dispersives, décrites par London (1930). En l'absence de charge en surface et de moment dipolaire induit ou non, celles-ci constituent la principale composante des interactions adsorbat/adsorbant ou adsorbat/adsorbat. De manière succincte, cette force est corrélée à l'amplitude des fonctions d'onde électronique entre les molécules ou surface qui interagissent. Le moment dipolaire moyen d'une molécule non polaire est nul ( $\langle \mu \rangle = 0$ ) mais des fluctuations existent ce qui donne lieu à un moment dipolaire transitoire. Ce moment génère à son tour un champ transitoire qui polarise les électrons des molécules proches modifiant ainsi leur moment dipolaire transitoire. Les molécules agissant sur la fluctuation de la distribution des charges entre elles sont donc corrélées par leur moment dipolaire transitoire induit donnant lieu à des forces attractives. Un modèle très utilisé pour représenter ces énergies d'interactions est le potentiel de Lennard-Jones (1932) qui combine les forces dispersives de London et un terme répulsif :

$$E_p(r) = 4\epsilon_{AB} \left[ -\left(\frac{\sigma_{AB}}{r}\right)^6 + \left(\frac{\sigma_{AB}}{r}\right)^{12} \right] \quad (1.7)$$

$\epsilon_{AB}$  est l'énergie caractéristique de Lennard Jones (LJ), c'est-à-dire la profondeur du puits d'énergie potentielle d'interactions entre A et B,  $\sigma_{AB}$  la longueur caractéristique de Lennard Jones qui est la distance à laquelle le potentiel intermoléculaire est nul et est lié au rayon de Van der Waals de A et B. Ces paramètres peuvent être évalués par des relations empiriques utilisant leurs propriétés physico-chimiques :

$$\frac{\mathcal{E}}{k_B} = 1,184(1 + 1,3\delta^2)T_b \quad (1.8)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann, et  $T_b$  la température d'ébullition. Les longueurs caractéristiques  $\sigma$  et  $\delta$  suivent les relations suivantes :

$$\sigma = 1,184 \left( \frac{1,585 \times V_b}{1 + 1,3 \times \delta^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.9)$$

$$\delta = \frac{1,94 \times 10^{-3} \times \mu_p^2}{V_b \times T_b} \quad (1.10)$$

Les expressions de (1.8) et (1.9) font intervenir les différentes propriétés des substances chimiques : la température d'ébullition  $T_b$ , le volume molaire  $V_b$  à la température d'ébullition et  $\mu_p$  le moment dipolaire. Dans l'expression de  $E_p$  par la relation (1.7), le terme d'interaction est en  $r^{-6}$ ,  $r$  étant la distance entre molécules ou molécule/surface, tout comme l'énergie potentielle d'interactions de Keesom  $E_k$  attribuées aux interactions dipôle/dipôle ou dipôle/dipôle induit :

$$E_k(r) = - \left( \frac{\mu_{p1} \mu_{p2}}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{3k_B T r^6} \quad (1.11)$$

avec  $\epsilon_0$  la permittivité du vide. Ces deux interactions sont les deux principales qui interviennent dans l'adsorption du système COV/charbon actif. La figure 1.1 illustre le confinement d'une molécule soumise aux interactions avec la surface poreuse, et le potentiel d'interactions associé en fonction de sa position.

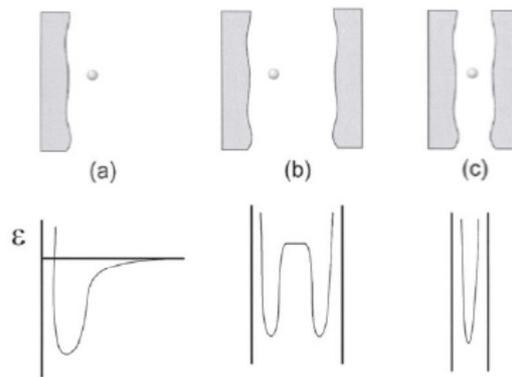


Figure 1.1 Potentiel d'interactions  $\epsilon$  pour différentes surfaces : planeaire (a), mésoporeuse (b), microporeuse (c) (d'après Lowell et al., p11) [4]

## I. 2. Thermodynamiques de l'adsorption gaz/solide

### I. 2. 1. Description du système gaz/solide

Dans cette partie, le système comprend un gaz pur en présence d'un adsorbant solide, inerte et indéformable. L'adsorbant est caractérisé par une surface spécifique, un volume poreux, une énergie interne qui restent constants durant le processus d'adsorption. Seule la physisorption est considérée.

Par analogie avec l'approche tridimensionnelle pour décrire les propriétés thermodynamiques d'un gaz, des relations similaires sont appliquées sur la phase adsorbée considérée comme bidimensionnelle. L'interface gaz/solide est représentée comme un milieu où la concentration locale depuis la phase gazeuse, croît de manière continue lorsqu'on s'approche de la surface solide, jusqu'à une structure de couche(s) adsorbée(s) où la mobilité des adsorbats devient très faible par rapport à la mobilité des gaz. La phase adsorbée est constituée localement d'une couche partielle d'adsorbats, ou de plusieurs couches superposées d'épaisseur  $e$ . La répartition de l'adsorbant entre les deux phases, en prenant  $n$  la quantité totale d'adsorbant, s'écrit :

$$n = n^a + n^g = \int_0^e \rho_a(z) dz + CV \quad (1.12)$$

où  $\rho_a$  est la densité locale de la phase adsorbée,  $n^a$  la quantité d'adsorbant adsorbée et à l'interface,  $n^g$  la quantité d'adsorbant dans la phase gaz,  $C$  la concentration dans la phase gaz et  $V$  le volume de vide du système. Cependant de manière expérimentale, il est difficile de distinguer l'une de l'autre quantité  $n^a$  et  $n^g$ , l'interface ne pouvant être déterminée a priori. Une représentation alternative plus rigoureuse suggérée par Gibbs en figure 1.2, définit une quantité en excès de surface  $n^\sigma$  qui est égale à  $n^a$  à laquelle on retranche la quantité dans le volume adsorbée correspondant à la densité dans la phase gaz :

$$n^\sigma = n^a - CV^a \quad (1.13)$$

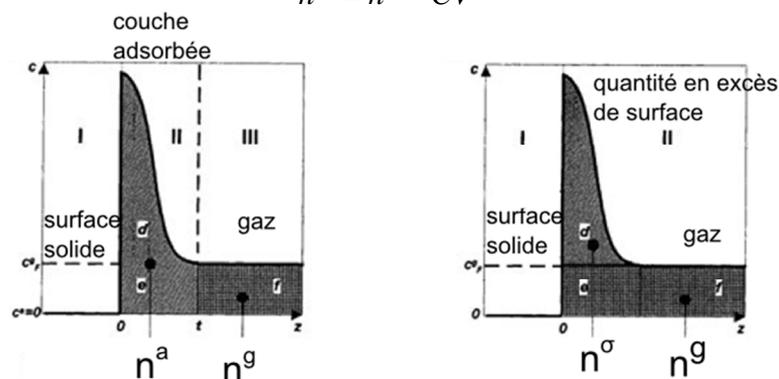


Figure 1.2 Répartition des quantités par le modèle de la couche adsorbée (gauche) et la représentation de Gibbs (droite) (modifié d'après Rouquerol 1999 p30 [5])

Par approximation, il est parfois considéré que  $n^a$  et  $n^\sigma$  sont confondues, la densité du gaz étant largement inférieure à la densité de la phase adsorbée. Dans la représentation de Gibbs, sont aussi définies la concentration de surface en excès  $\Gamma$ , et la surface spécifique  $a$  :

$$\Gamma = \frac{n^\sigma}{A} \quad (1.14)$$

A étant la surface de l'interface gaz/solide.

$$a = \frac{A}{m^s} \quad (1.15)$$

$m^s$  étant la masse du solide. Dans cette étude, il sera considéré que la concentration en adsorbat dans la phase adsorbée par unité de masse solide  $q$  est liée à la quantité adsorbée définie par la représentation de Gibbs c'est à dire  $\Gamma$  :

$$q = \frac{n^\sigma}{m^s} = \Gamma a \quad (1.16)$$

et l'isotherme consiste à exprimer  $q$  en fonction de la pression  $P$  dans la phase gaz pour une température  $T$  fixe.

### ***1. 2. 2. Potentiel thermodynamique de Gibbs***

En partant d'un système avec  $n$  et  $V$  fixés, et en considérant une adsorption à  $T$  et  $A$  fixés, l'énergie libre  $F$  est le potentiel thermodynamique décrivant le système, dont la dérivée par rapport à la quantité adsorbée s'annule à l'équilibre :

$$\left. \frac{\partial F}{\partial n^\sigma} \right)_{T,V,A,n} = 0 \quad (1.17)$$

Durant l'adsorption, seules les énergies libres du gaz et de la phase adsorbée varient,  $F$  peut donc se décomposer ainsi :

$$\left. \frac{\partial F}{\partial n^\sigma} \right)_{T,V,A,n} = \left. \frac{\partial F^\sigma}{\partial n^\sigma} \right)_{T,A} + \left. \frac{\partial F^g}{\partial n^\sigma} \right)_{T,V} = 0 \quad (1.18)$$

qui se traduit par une égalité des potentiels chimiques de la phase adsorbée  $\mu^\sigma$  et de la phase gaz  $\mu^g$  :

$$\mu^\sigma = \mu^g \quad (1.19)$$

avec

$$\mu^\sigma = \left. \frac{\partial F^\sigma}{\partial n^\sigma} \right)_{T,A} \quad (1.20)$$

$$\mu^g = \left. \frac{\partial F^g}{\partial n^g} \right)_{T,V} \quad (1.21)$$

Il découle de cette égalité des potentiels (1.19) que deux variables sont nécessaires pour définir la phase adsorbée à partir d'un système particulier. Pour décrire une isotherme avec la seule variable T, il est nécessaire de définir un autre potentiel d'adsorption dans la phase adsorbée. Soit  $\gamma^s$  la tension de surface de l'adsorbant en l'absence d'adsorbat. De manière analogue à une tension de surface gaz/liquide, elle est définie par :

$$\gamma^s = \left. \frac{\partial F^s}{\partial A} \right)_{T,V^s} \quad (1.22)$$

La grandeur intensive  $\pi$ , qui est la pression d'étalement, est définie par la diminution de la tension surfacique de l'adsorbant causée par la présence d'une couche adsorbée caractérisée par  $\Gamma$  :

$$\pi = \gamma^s - \gamma \quad (1.23)$$

L'équilibre du système peut donc être décrit par l'énergie de Gibbs par :

$$G = F + PV - \gamma A \quad (1.24)$$

En partant d'un système avec n et V fixés, et en considérant une adsorption à T et P fixés, G est le potentiel thermodynamique décrivant le système, dont la dérivée par rapport à la quantité adsorbée s'annule à l'équilibre :

$$\left. \frac{\partial G}{\partial n^\sigma} \right)_{T,V,A,n} = 0 \quad (1.25)$$

En considérant un changement réversible de l'équilibre suite une variation dP et d $\Gamma$ ,  $\pi$  varie et la variation des potentiels chimiques s'écrit :

$$\left. \frac{\partial \mu^\sigma}{\partial \pi} \right)_{T,A} d\pi = \left. \frac{\partial \mu^g}{\partial P} \right)_{T,V} dP \quad (1.26)$$

En utilisant la relation de Gibbs Duhem appliquée aux deux potentiels chimiques :

$$d\mu^\sigma = \frac{S^\sigma}{n^\sigma} dT + \frac{A}{n^\sigma} d\pi \quad (1.27)$$

$$d\mu^g = \frac{S^g}{n^g} dT + \frac{V}{n^g} dP \quad (1.28)$$

une relation entre P et  $\pi$  est obtenue :

$$\frac{1}{\Gamma} d\pi = VdP \quad (1.29)$$

Finalement, l'équation de l'isotherme d'adsorption de Gibbs est obtenue par intégration de (1.29) en  $P = 0$  et  $P$  :

$$\frac{\pi}{RT} = \int_0^P \frac{\Gamma}{P} dP \quad (1.30)$$

La pression d'étalement peut ainsi être déterminée connaissant l'isotherme d'adsorption du système. Pour un système adsorbat/adsorbant donné, elle permet de caractériser l'équilibre d'adsorption et est la base pour étudier un système étendu composé d'un mélange d'espèces différentes. A force motrice égale, une espèce dont la pression d'étalement du système est plus faible indique une meilleure affinité avec la surface de l'adsorbant.

## ***II. Equilibre d'adsorption monoconstituant de COV sur charbon actif***

En présence d'un milieu poreux, une répartition des adsorbats entre les deux phases est définie par l'équilibre thermodynamique du système. De nombreux modèles d'équilibre existent dans la littérature, ceux présentés dans cette partie sont des modèles dont l'expression de la quantité adsorbée est une fonction analytique de la concentration dans la phase gaz. L'étude de l'équilibre d'adsorption permet d'estimer de manière approximative la durée de vie des cartouches exposées à un COV.

### ***II. 1. Modèle de Langmuir***

L'équilibre d'adsorption décrit par Langmuir conduit à une expression analytique simple entre la pression partielle dans la phase gaz d'une espèce A et sa concentration dans le solide. Il comporte un sens physique et provient de l'égalité des vitesses d'adsorption et de désorption entre la phase gaz et le matériau adsorbant :



Dans l'équation de réaction (1.31), la vitesse d'adsorption  $r_{ads}$  est proportionnelle à la fraction de sites non occupés  $(1-\theta)$ , et à la pression partielle  $P$  :

$$r_{ads} = k_{ads}(1-\theta)P \quad (1.32)$$

où  $k_{ads}$  est la constante cinétique d'adsorption, et la vitesse de désorption  $r_{des}$  est proportionnelle à la fraction de sites occupés aussi appelée taux de remplissage :

$$r_{des} = k_{des}\theta \quad (1.33)$$

où  $k_{des}$  est la constante cinétique de désorption. A l'état stationnaire, les deux vitesses exprimées dans les équations (1.32) et (1.33), sont égales :

$$r_{ads} = r_{des} = k_{des} \theta = k_{ads} (1 - \theta) P \quad (1.34)$$

En introduisant la constante d'équilibre,  $K = k_{ads}/k_{des}$ , la relation (1.34) devient :

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad (1.35)$$

qui peut s'écrire aussi avec la concentration adsorbée  $q$  :

$$q = q_m \frac{KP}{1 + KP} \quad (1.36)$$

$q_m$  étant la capacité maximale d'adsorption. Le coefficient  $K$  est fonction de la température suivant la loi de Van't Hoff, alors que  $q_m$  est généralement pris comme indépendant de la température si on considère que la dilatation de la phase adsorbée varie peu. Ce modèle est versatile et très utilisé pour sa capacité à reproduire correctement et simplement les équilibres d'adsorption sans tenir compte des hypothèses qui lui sont attachés : adsorption monocouche, pas d'interaction latérale, et homogénéité de la surface poreuse. Il est donc un modèle de choix pour modéliser l'adsorption dynamique dans les procédés, et peut être étendu pour les systèmes multiconstituants sur charbon actif [6]–[16] ou d'autres adsorbants comme les zéolithes [17], [18].

## **II. 2. Modèle de Freundlich**

L'équilibre d'adsorption selon Freundlich est décrit par une relation empirique très simple :

$$q = \alpha_F P^{\frac{1}{n_F}} \quad (1.37)$$

Le modèle comporte deux paramètres seulement  $\alpha_F$  et  $n_F$ , mais permet de décrire des allures d'isothermes assez diverses. Cependant son expression n'est pas dérivable en 0, et n'est pas adaptée pour les isothermes de type I puisque la fonction ne converge pas vers une limite finie. Ce modèle a par exemple, servi pour décrire l'adsorption du toluène dans le charbon actif [19], [20].

## **II. 3. Modèle de Dubinin Raduskevich**

Selon la théorie du potentiel d'adsorption de Polanyi (1963) décrite par Shapiro [21], [22], l'adsorbat est considéré comme un fluide hétérogène soumis à un champ d'énergie potentiel externe émis par l'adsorbant. La densité et la fugacité de l'adsorbat dépendent de sa distance avec la surface. Selon la formule donnée par Shapiro et Stenby [21], l'équation du potentiel chimique à une distance  $x$  de l'adsorbant dans un champ d'énergie potentiel  $\epsilon$  pour un gaz pur non idéal, s'écrit :

$$\mu^g(P_0, T) = \mu(P(x), T) - \varepsilon(x) \quad (1.38)$$

où  $P(x)$  est la distribution de la pression dans la phase gazeuse selon le champ de potentiel  $\varepsilon(x)$ , et  $P_0$  la pression dans le gaz. La phase adsorbée est considérée comme un film liquide d'épaisseur  $h$  avec une densité constante. La théorie justifie l'isotherme d'adsorption proposée Dubinin et Radushkevich (DR) (1947) stipulant que le volume adsorbé est une fonction du champ de potentiel selon :

$$W(\varepsilon) = W_0 \exp \left[ - \left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{ads}} \right)^b \right] \quad (1.39)$$

où  $W(\varepsilon)$  est la distribution du volume microporeux,  $W_0$  le volume microporeux total,  $\varepsilon_{ads}$  l'énergie caractéristique d'adsorption, et  $b$  un paramètre empirique valant 2. Dans le modèle de Dubinin Astakhov le paramètre  $b$  peut prendre des valeurs entre 1 et 3 [23] ce qui permet d'ajuster plus précisément l'expression (1.39) avec l'isotherme expérimentale. L'expression de l'isotherme s'écrit en fonction de la force motrice  $RT \ln(P/P_{sat})$  :

$$W = W_0 \exp \left( - \left[ \frac{RT}{\beta E_0} \ln \left( \frac{P}{P_{sat}} \right) \right]^2 \right) \quad (1.40)$$

Dans l'expression de l'isotherme (1.40),  $\beta$  est le coefficient d'affinité, et vaut 1 pour le composé de référence,  $E_0$  est l'énergie d'activation du composé de référence. Il faut remarquer que le modèle DR ne suit pas la loi de Henry à taux de remplissage nul, car la dérivée de l'isotherme vaut 0. Si le modèle est utilisé pour décrire l'équilibre dans un modèle d'adsorption dynamique, il peut être alors nécessaire de rajouter une correction à l'expression de l'isotherme aux faibles concentrations. Aussi, le modèle contient un paramètre ajustable ou deux selon l'approche adoptée. En théorie,  $W_0$  est fixé par une caractérisation du milieu poreux, et  $E_0$  est déterminé par l'isotherme du composé de référence,  $\beta$  est donc le seul paramètre ajustable. Mais  $W_0$  peut aussi être ajusté si on considère que le composé ne remplit pas tout le volume microporeux à  $P_{sat}$ .

Plusieurs modèles d'équilibre ont été proposés dans cette partie. Le choix dépend du système étudié, de la justesse des points expérimentaux et des objectifs de l'étude. En simulation de procédés d'adsorption, les modèles conduisant à des expressions analytiques dérivables en 0 seront à privilégier, comme les modèles de Langmuir ou de Sips. Le modèle de DR a été adopté pour évaluer les capacités d'adsorption des cartouches commerciales [24]–[26]. En effet, il permet de décrire des isothermes de manière plus large, de Type I ou V, et est adapté pour des adsorbants microporeux hétérogènes. Ce dernier a pour avantage d'être l'objet de plusieurs études dans la littérature où l'on retrouve notamment des relations empiriques permettant de prédire des isothermes simplement à partir de données sur les caractéristiques du système [23], [27]–[35].

### III. Modèles de fronts de percée pour déterminer la durée de vie des cartouches de protection respiratoire

#### III. 1. Définition des fronts de percée et courbes de percée

Un front de concentration est une représentation spatiale de la concentration dans la phase gaz à un temps donné dans un lit d'adsorbant. Une représentation unidimensionnelle, supposant que la concentration peut être représentée par un profil à travers l'axe  $z$  de la colonne, est donnée dans la figure 1.3. Durant la phase d'adsorption sur colonne, à un temps  $t$  donné, le lit d'adsorbant est hors équilibre avec la concentration en entrée : l'amont ( $z = 0$ ) est plus enrichi en adsorbat que l'aval de la colonne ( $z = 8$  cm). Ce front progresse vers l'aval avec le temps.

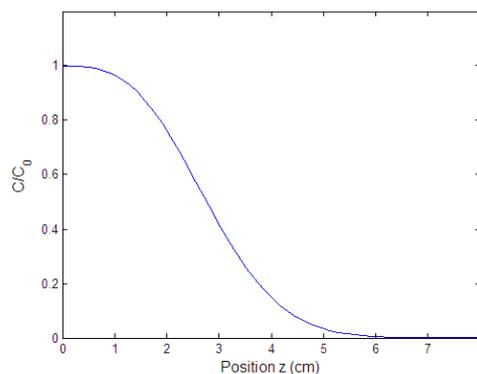


Figure 1.3 Illustration d'un front de percée à un instant  $t$

La courbe de percée (ou de claquage) est l'historique de la concentration de vapeur dans la position située en fin de colonne. A partir de celle-ci, il est alors possible de déterminer le temps de vie des cartouches, en se basant sur les valeurs limites d'exposition.

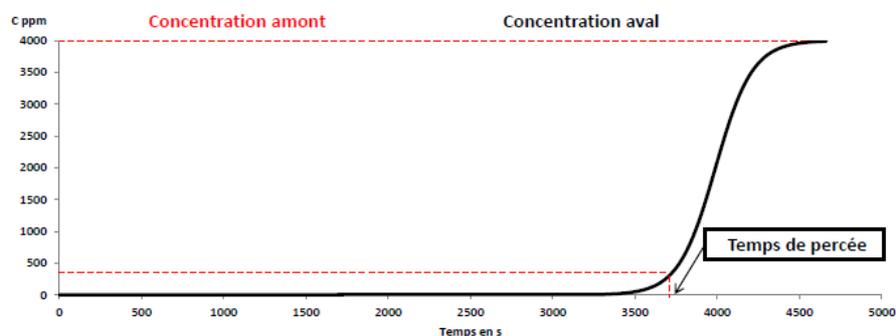


Figure 1.4 Illustration d'une courbe de percée avec un temps de percée à 10% (d'après Thèse Chauveau [36])

Comme il est montré en figure 1.4, le temps de claquage est le temps au bout duquel la concentration d'un polluant en sortie de cartouche atteint une valeur critique correspondant à 5 % ou 10 % de la concentration en entrée selon les études.

Alors que les fronts de concentration ne sont que généralement théoriques et sont les résultats de modèles, les courbes peuvent être exploitées pour la modélisation de l'adsorption car elles s'obtiennent expérimentalement en mesurant la concentration dans la phase gaz en sortie du lit.

### ***III. 2. Modèle de Wheeler Jonas***

Le modèle a été introduit par Wheeler et Robell en 1969 [37], et Jonas et Rehrmann en 1973 [38]. Il s'agit d'un modèle semi-empirique combinant un bilan de matière incluant une réaction du 1<sup>er</sup> ordre et l'équation Bohart Adams [39] pour modéliser le front de concentration. Le modèle est empirique dans le sens où l'équation peut être étendue à l'adsorption de COV sur charbon actif grâce à des relations empiriques pour évaluer les coefficients cinétiques et la capacité d'adsorption. L'expression de la courbe de percée suit la relation suivante :

$$t = \frac{\rho_p q_0}{C_0} \left[ \frac{z}{u} - \frac{1}{k_v} \ln \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) \right] \quad (1.41)$$

où  $\rho_p$  est la densité apparente du lit,  $C_0$  la concentration d'exposition,  $q_0$  la concentration adsorbée à l'équilibre à  $C_0$ ,  $z$  la profondeur du lit en m,  $u$  la vitesse superficielle du gaz,  $k_v$  le coefficient cinétique d'adsorption. Le paramètre cinétique  $k_v$  peut être déterminé par des relations empiriques [24], [40]–[43], alors que l'équilibre d'adsorption peut être prédit par les modèles donnés en II.3 de ce chapitre.

### ***III. 3. Modèle de probabilité de percée***

Le modèle a été développé par Yoon et Nelson [44], [45]. Il propose une équation analytique de la courbe de percée avec deux paramètres. Cette approche a été appliquée par plusieurs auteurs [44]–[48] pour prédire des temps de percée. Il a l'avantage de pouvoir aussi être étendu à l'adsorption de mélanges, binaire et ternaire. Cependant, les coefficients cinétiques en adsorption binaire ne peuvent être déterminés sans expérience préalable sur le mélange en question.

### ***III. 4. Modèle d'adsorption dynamique par la résolution numérique***

#### ***III. 4. 1. Bilan de matière et cinétique***

Alors que les modèles de Wheeler-Jonas et de probabilité de percée offrent une solution analytique à la courbe de percée, le modèle plus général d'adsorption dynamique consiste à

résoudre numériquement un système d'équations comprenant un bilan de matière donné en (1.42), des modèles de transferts dans la particule, ainsi qu'une relation d'équilibre entre les constituants :

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} + \rho_p \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (1.42)$$

$\varepsilon$  étant la porosité du lit de charbon actif,  $\bar{q}$  la concentration moyenne du COV dans le charbon actif, et  $D_{ax}$  le coefficient de dispersion axiale. Pour modéliser le transfert de matière dans les grains de charbon actif, l'hypothèse de force motrice linéaire LDF pour « linear driving force » est communément utilisée pour décrire les transferts dans la particule [49] :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_{LDF} (q_e - \bar{q}) \quad (1.43)$$

où  $k_{LDF}$  étant le coefficient de transfert global,  $q_e$  la quantité à l'équilibre avec la phase gaz.

### **III. 4. 2. Front de percée modélisé**

L'approche par la résolution numérique de systèmes d'équations avec l'hypothèse LDF est largement adoptée pour des travaux en procédés [9], [13], [15], [16], [18], [50]–[52]. En protection respiratoire contre les vapeurs de COV, des courbes de percée pour 2 COV sur 2 cartouches commerciales différentes ont pu être modélisées [53]. Les valeurs de  $k_{LDF}$  obtenues pour différentes concentrations en entrée se situent entre 0,1 et 0,5 min<sup>-1</sup>. Cette approche est la plus flexible et permet de modéliser des fronts de concentration pour des conditions variées. Les avantages sont multiples :

- modélisation de l'adsorption pour les mélanges à partir des composés purs
- couplage avec un transfert de chaleur possible (adsorption adiabatique par exemple)
- prise en compte de la géométrie du lit de charbon actif
- nombreux méthodes et modèles disponibles dans la littérature car elle est largement utilisée pour les procédés d'adsorption appliqués à la production ou la purification des gaz
- représentation très réaliste de l'adsorption sur cartouche et possibilité de simuler une utilisation cyclique d'une cartouche.

En revanche, cela nécessite un solveur numérique et peut demander des temps de calculs lourds en fonction de la complexité du modèle adopté.

## **IV. Utilisation des cartouches face aux risques d'exposition à des vapeurs de COV**

### **IV. 1. Description d'un appareil de protection respiratoire**

Face au risque d'inhalation de vapeur, l'appareil de protection respiratoire constitue un moyen efficace pour capter les polluants contenus dans l'environnement de travail. Cet équipement de protection individuel permet au porteur de respirer un air purifié de substances toxiques. Il est constitué de deux pièces principales : une pièce faciale ou masque, et une cartouche contenant l'adsorbant, se fixant sur le masque. L'utilisation et les caractéristiques des cartouches de protection respiratoire sont présentées dans cette partie. Des informations complémentaires peuvent être consultables dans le document ED 6106 de l'INRS [54].

#### **IV. 1. 1. Le masque**

Le masque assure l'étanchéité entre l'utilisateur et son environnement de travail. Il existe plusieurs types de masques selon les risques présents dans l'environnement de travail qui sont présentés en figure 1.5. Le semi masque (a) sert à isoler le nez, la bouche jusqu'au menton, le masque complet (b) protège en plus les yeux, le casque (c) est utilisé face aux risques de chocs et projection, et enfin la cagoule (d) munie d'un dispositif de ventilation assistée est utilisée pour isoler une plus grande partie du corps.

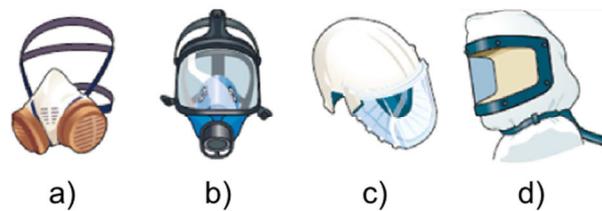


Figure 1.5 Différents types de masques : a) semi masque, b) masque complet, c) casque, et d) cagoule

#### **IV. 1. 2. La cartouche anti-gaz**

La cartouche contient le « principe actif », c'est-à-dire l'adsorbant qui est le matériau responsable du captage des polluants entrants dans le masque (figure1.6).

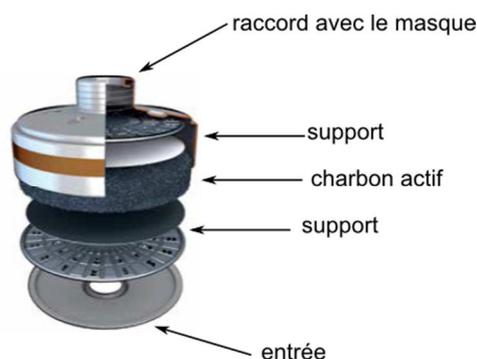


Figure 1.6 Schéma cartouche anti-gaz

Selon la nature et la quantité d'adsorbant qu'elle contient, une cartouche est caractérisée par son type qui confère à l'utilisateur une protection vis-à-vis d'une catégorie de composés chimiques, et par sa capacité (1, 2 et 3) indiquant la durée de vie de celle-ci. Une cartouche peut aussi combiner plusieurs types. Le tableau 1.1 récapitule les types de cartouche anti-gaz. L'attribution de ces caractéristiques est définie par des tests suivant la norme NF EN 14387+A1. Cette norme indique que les cartouches ne percent pas face à un gaz ou vapeur de référence après une durée donnée lors d'une exposition à flux constant.

*Tableau 1.1 Les différentes types de cartouches anti-gaz*

<b>Type</b>	<b>Utilisation</b>
A	Gaz et vapeurs organiques dont le point d'ébullition est supérieur à 65° C
AX	Composés organiques à bas point d'ébullition (65° C)
B	Gaz et vapeurs inorganiques (sauf CO)
E	Dioxyde de soufre (SO <sub>2</sub> ) et autres gaz et vapeurs acides
K	Ammoniac et dérivés organiques aminés

Pour exemple, une cartouche de type A2 a une durée d'utilisation de 1h10 pour une exposition au cyclohexane de 1000 ppmv, une cartouche A3 protège 35 min pour une exposition au cyclohexane de 5000 ppmv. Ces indications restent très sommaires, car les utilisateurs évoluent dans des environnements très complexes, et il est impossible d'extrapoler quantitativement de manière simple la durée d'utilisation par équivalence avec le cyclohexane.

#### ***IV. 2 Prévention face à une exposition à des gaz/vapeurs toxiques***

Comme il a été précisé dans le paragraphe précédent, une notice de cartouche de masque ne contient que des renseignements limités pour orienter le choix de la cartouche pour un opérateur exposé à des vapeurs de COV. Il existe un moyen d'évaluer la durée de vie d'une cartouche. Cette durée de vie correspond au temps au bout duquel la substance est détectée à la sortie de la cartouche durant une exposition suivant les conditions opératoires données par la norme NF EN 14387+A1. L'INRS propose un logiciel (Prémédia) qui permet d'évaluer ce paramètre pour des cartouches commercialisées en France. Cette évaluation est basée sur des temps de claquage expérimentaux pour différentes substances, qui couplée au modèle de Wheeler Jonas dans la relation (1.41), permet d'intégrer le paramètre concentration.

Pour des situations plus complexes, notamment lorsque l'humidité et la présence d'un mélange de vapeurs sont prises en compte, des modèles empiriques sont proposés dans la littérature [55]–[61]. Ces modèles consistent principalement à quantifier l'effet de l'humidité sur la courbe de percée

suivant le modèle de Wheeler Jonas et prédire les équilibres d'adsorption pour les mélanges de vapeurs. Le modèle de Wheeler Jonas ne peut être appliqué pour estimer les durées de vie de cartouche face à des mélanges de COV. De plus, les équilibres de mélanges renseignent sur la capacité de la cartouche mais ne permettent pas à eux seuls d'évaluer le temps de claquage. Deux approches sont alors possibles : appliquer l'extension du modèle de Yoon et Nelson pour les mélanges, ou bien utiliser un modèle d'adsorption dynamique incluant un bilan de matière pour les mélanges (relation (1.42)). Le modèle empirique de Yoon et Nelson bien que très simple et prédictif, nécessite des courbes de percée expérimentales pour chaque couple de COV, ce qui représente un investissement expérimental lourd vu le nombre de combinaisons possibles. La deuxième approche fait l'objet de cette thèse et les résultats seront présentés dans le chapitre 4. Cette approche a été adoptée pour deux raisons. D'abord, elle permet de limiter le nombre d'expériences car la prédiction de courbe de percée pour des mélanges est effectuée à partir des données en monoconstituant. Ensuite, la littérature concernant les modèles d'adsorption dynamique est très fournie notamment en procédés de séparation/purification des gaz. En résumé, il s'agit de s'inspirer de travaux effectués dans le domaine de l'industrie et les transposer dans un modèle adapté constituant ainsi un outil pour la prévention.

A part les conditions d'exposition, l'utilisation des appareils de protection respiratoire mérite aussi une attention particulière. Les cartouches sont destinées à un usage unique, mais pour des raisons économiques et pratiques, elles sont souvent réutilisées. Pour l'Occupational Safety and Health Administration (OSHA), la réutilisation est encadrée par une directive (Directive CPL 2-0.120) stipulant que l'employeur se doit de démontrer expérimentalement la sécurité du travailleur dans les conditions opérées. En France, la réutilisation n'est pas proscrite pour les expositions de vapeurs dont la température d'ébullition est supérieure à 65 °C. Malgré des travaux expérimentaux sur les risques liés à la réutilisation [62]–[65] démontrant un risque réel dans certains cas, il manque un formalisme mathématique permettant de caractériser et simuler des cycles d'utilisation. Cet aspect sera traité dans le chapitre 5.

## ***Conclusion***

Dans ce chapitre, un aperçu des différents aspects liés au claquage des cartouches de protection respiratoire a été développé. D'abord, le phénomène de captage ou plutôt d'adsorption d'une molécule gazeuse dans le charbon actif contenu dans les cartouches est gouverné par les interactions à l'échelle moléculaire. Dans le cas de la physisorption, les énergies d'interaction sont représentées par le potentiel de London. Le système COV/charbon actif a ensuite été décrit du point de vue thermodynamique ce qui permet de définir l'équilibre du système. Les règles et formalismes

présentés en thermodynamique serviront pour décrire et prédire les équilibres pour les systèmes mélange de COV/charbon actif. Ces aspects théoriques mettent aussi en lumière les mécanismes d'interactions entre l'adsorbat et la surface solide qui vont agir sur les cinétiques de transfert dans un matériau poreux : il s'agira par la suite de corrélérer les propriétés des espèces chimiques et des caractéristiques de l'adsorbant, avec la mobilité des molécules adsorbées.

Pour déterminer les temps de claquage des cartouches, des modèles appropriés d'équilibre d'adsorption et de fronts de percée sont nécessaires. Les modèles de Langmuir et DR sont appropriés pour décrire les équilibres monoconstituants. Le premier est idéal pour les modèles numériques, le second a l'avantage de procurer des relations empiriques et ainsi prédire des équilibres à partir de la connaissance du matériau et des propriétés de l'espèce chimique. Ces données seront nécessaires pour modéliser des fronts de percée. Le modèle de Wheeler Jonas et la résolution de systèmes d'équations aux dérivées partielles sont les deux approches principales permettant de déterminer les temps de claquage. La deuxième a été choisie dans cette thèse car elle offre des possibilités d'étude de cas plus complexe comme l'exposition à un mélange de COV ou l'utilisation cyclique des cartouches.

Enfin, il est important de définir le cadre de cette étude sur les cartouches de protection respiratoire d'un point de vue prévention. L'exposition monoconstituante semble avoir été largement étudiée, et la fiabilité des modèles existants a été démontrée par plusieurs études. L'INRS met à disposition un logiciel permettant d'estimer la durée de vie d'une cartouche commerciale selon les conditions opérées. Cependant, des zones restent à explorer. Pour modéliser et prédire le claquage pour un mélange de COV, seul le modèle de Yoon et Nelson est prédictif, mais en contrepartie il nécessite des moyens expérimentaux lourds. La réutilisation des cartouches est un aspect peu étudié alors qu'elle est largement adoptée par les utilisateurs en pratique. Seuls des travaux expérimentaux ont été présentés dans la littérature et l'objectif de cette thèse est de développer un formalisme mathématique capable de le représenter et de prédire son impact sur la durée de vie effective d'une cartouche utilisée cycliquement.

## Références

- [1] A. Cohen, « A correlation between polarizabilities and atomic and molecular dimensions », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 68, n° 1, p. 166-169, 1979.
- [2] Y. Marcus, *The properties of solvents*. Chichester ; New York: Wiley, 1998.
- [3] R. S. Berry, S. A. Rice, J. Ross, G. P. Flynn, et J. N. Kushick, *Physical chemistry*. New York, Etats-Unis d'Amérique, 1980.
- [4] S. Lowell, Éd., *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, 1. reprint with some corr. Dordrecht: Springer, 2010.
- [5] F. Rouquérol, J. Rouquerol, et K. S. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications*. San Diego, Etats-Unis d'Amérique, Pays multiples, 1999.
- [6] A. Kapoor et R. T. Yang, « Surface diffusion on energetically heterogeneous surfaces », *AIChE J.*, vol. 35, n° 10, p. 1735-1738, 1989.
- [7] A. Kapoor et R. T. Yang, « Surface diffusion on energetically heterogeneous surfaces—an effective medium approximation approach », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 45, n° 11, p. 3261-3270, 1990.
- [8] S. Farooq et D. M. Ruthven, « Numerical simulation of a kinetically controlled pressure swing adsorption bulk separation process based on a diffusion model », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 46, n° 9, p. 2213-2224, 1991.
- [9] A. Malek et S. Farooq, « Kinetics of hydrocarbon adsorption on activated carbon and silica gel », *AIChE J.*, vol. 43, n° 3, p. 761-776, 1997.
- [10] J.-Y. San, Y.-C. Hsu, et L.-J. Wu, « Adsorption of toluene on activated carbon in a packed bed », *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 41, n° 21, p. 3229-3238, 1998.
- [11] J.-H. Yun, D.-K. Choi, et S.-H. Kim, « Equilibria and dynamics for mixed vapors of BTX in an activated carbon bed », *AIChE J.*, vol. 45, n° 4, p. 751-760, 1999.
- [12] K. Wang, B. King, et D. D. Do, « Rate and equilibrium studies of benzene and toluene removal by activated carbon », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 17, n° 1, p. 53-63, 1999.
- [13] F. Delage, P. Pré, et P. Le Cloirec, « Mass Transfer and Warming during Adsorption of High Concentrations of VOCs on an Activated Carbon Bed: Experimental and Theoretical Analysis », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, n° 22, p. 4816-4821, 2000.
- [14] C. L. Chuang, P. C. Chiang, et E. E. Chang, « Modeling VOCs adsorption onto activated carbon », *Chemosphere*, vol. 53, n° 1, p. 17-27, 2003.
- [15] S. D. Manjare et A. K. Ghoshal, « Studies on Adsorption of Ethyl Acetate Vapor on Activated Carbon », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, n° 19, p. 6563-6569, 2006.
- [16] L. Fournel, P. Mocho, R. Brown, et P. le Cloirec, « Modeling breakthrough curves of volatile organic compounds on activated carbon fibers », *Adsorption*, vol. 16, n° 3, p. 147-153, 2010.
- [17] S. W. Rutherford et D. D. Do, « Adsorption dynamics measured by permeation and batch adsorption methods », *Chem. Eng. J.*, vol. 76, n° 1, p. 23-31, 2000.
- [18] S. Brosillon, M.-H. Manero, et J.-N. Foussard, « Mass Transfer in VOC Adsorption on Zeolite: Experimental and Theoretical Breakthrough Curves », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, n° 17, p. 3571-3575, 2001.
- [19] M. J. Tierney, S. Prasertmanukitch, et S. Heslop, « Removal of Toluene Vapor with Dispersed Activated Carbon », *J. Environ. Eng.*, vol. 132, n° 3, p. 350-357, 2006.
- [20] M. Yao, Q. Zhang, D. W. Hand, et R. Taylor, « Modeling of Adsorption and Regeneration of Volatile Organic Compounds on Activated Carbon Fiber Cloth », *J. Environ. Eng.*, vol. 135, n° 12, p. 1371-1379, 2009.
- [21] A. A. Shapiro et E. H. Stenby, « Potential Theory of Multicomponent Adsorption », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 201, n° 2, p. 146-157, 1998.

- [22] M. A. Monsalvo et A. A. Shapiro, « Modeling adsorption of binary and ternary mixtures on microporous media », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 254, n° 1, p. 91-100, 2007.
- [23] G. O. Wood, « Affinity coefficients of the Polanyi/Dubinin adsorption isotherm equations: A review with compilations and correlations », *Carbon*, vol. 39, n° 3, p. 343-356, 2001.
- [24] G. O. Wood, « Estimating service lives of organic vapor cartridges », *American Industrial Hygiene Association*, p. 11-15, 1994.
- [25] G. O. Wood, « Estimating Service Lives of Organic Vapor Cartridges II: A Single Vapor at All Humidities », *J. Occup. Environ. Hyg.*, vol. 1, n° 7, p. 472-492, 2004.
- [26] F. Janvier, L. Tuduri, D. Cossement, D. Drolet, et J. Lara, « Micropore characterization of activated carbons of respirator cartridges with argon, carbon dioxide, and organic vapors of different vapor pressures », *Carbon*, vol. 94, p. 781-791, 2015.
- [27] P. J. Reucroft, W. H. Simpson, et L. A. Jonas, « Sorption properties of activated carbon », *J. Phys. Chem.*, vol. 75, n° 23, p. 3526-3531, 1971.
- [28] A. Golovoy et J. Braslaw, « Adsorption of Automotive Paint Solvents On Activated Carbon: I. Equilibrium Adsorption of Single Vapors », *J. Air Pollut. Control Assoc.*, vol. 31, n° 8, p. 861-865, 1981.
- [29] K. E. Noll, D. Wang, et Ting Shen, « Comparison of three methods to predict adsorption isotherms for organic vapors from similar polarity and nonsimilar polarity reference vapors », *Carbon*, vol. 27, n° 2, p. 239-245, 1989.
- [30] T. C. Keener et D. Zhou, « Prediction of activated carbon adsorption performance under high relative humidity conditions », *Environ. Prog.*, vol. 9, n° 1, p. 40-46, 1990.
- [31] G. Odell Wood, « Activated carbon adsorption capacities for vapors », *Carbon*, vol. 30, n° 4, p. 593-599, 1992.
- [32] J. Wu, M. E. Strömqvist, O. Claesson, I. E. Fängmark, et L.-G. Hammarström, « A systematic approach for modelling the affinity coefficient in the Dubinin-Radushkevich equation », *Carbon*, vol. 40, n° 14, p. 2587-2596, 2002.
- [33] M.-C. Huang, C.-H. Chou, et H. Teng, « Pore-size effects on activated-carbon capacities for volatile organic compound adsorption », *AIChE J.*, vol. 48, n° 8, p. 1804-1810, 2002.
- [34] P. R. Duchowicz, H. Castañeta, E. A. Castro, F. M. Fernández, et J. L. Vicente, « QSPR prediction of the Dubinin-Radushkevich's k parameter for the adsorption of organic vapors on BPL carbon », *Atmos. Environ.*, vol. 40, n° 16, p. 2929-2934, 2006.
- [35] M. Jahandar Lashaki, M. Fayaz, S. Niknaddaf, et Z. Hashisho, « Effect of the adsorbate kinetic diameter on the accuracy of the Dubinin-Radushkevich equation for modeling adsorption of organic vapors on activated carbon », *J. Hazard. Mater.*, vol. 241-242, p. 154-163, 2012.
- [36] R. Chauveau, « Modélisation multiparamètre du phénomène d'adsorption pour la détermination des temps de percée des cartouches de masques à gaz », PhD thesis, Université de Lorraine, 2014.
- [37] A. Wheeler et A. J. Robell, « Performance of fixed-bed catalytic reactors with poison in the feed », *J. Catal.*, vol. 13, n° 3, p. 299-305, 1969.
- [38] L. A. Jonas et J. A. Rehrmann, « The kinetics of adsorption of organo-phosphorus vapors from air mixtures by activated carbons », *Carbon*, vol. 10, n° 6, p. 657-663, 1972.
- [39] G. S. Bohart et E. Q. Adams, « Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine.1 », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 42, n° 3, p. 523-544, 1920.
- [40] P. Lodewyckx et E. F. Vansant, « Estimating the Overall Mass Transfer Coefficient  $k_v$  of the Wheeler-Jonas Equation: A New and Simple Model », *AIHAJ - Am. Ind. Hyg. Assoc.*, vol. 61, n° 4, p. 501-505, 2000.
- [41] G. O. Wood, « A review of the effects of covapors on adsorption rate coefficients of organic vapors adsorbed onto activated carbon from flowing gases », *Carbon*, vol. 40, n° 5, p. 685-694, 2002.
- [42] G. O. Wood et P. Lodewyckx, « An Extended Equation for Rate Coefficients for Adsorption of Organic Vapors and Gases on Activated Carbons in Air-Purifying Respirator Cartridges », *AIHA J.*, vol. 64, n° 5, p. 646-650, 2003.

- [43] J. Wu, O. Claesson, I. Fangmark, et L.-G. Hammarstrom, « A systematic investigation of the overall rate coefficient in the Wheeler–Jonas equation for adsorption on dry activated carbons », *Carbon*, vol. 43, n° 3, p. 481–490, 2005.
- [44] Y. H. Yoon et J. H. Nelson, « Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life », *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, vol. 45, n° 8, p. 509–516, 1984.
- [45] Y. H. Yoon et J. H. Nelson, « Application of Gas Adsorption Kinetics — II. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life and Its Practical Applications », *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, vol. 45, n° 8, p. 517–524, 1984.
- [46] C.-C. Huang, Y. C. Lin, et F. C. Lu, « Dynamic Adsorption of Organic Solvent Vapors onto a Packed Bed of Activated Carbon Cloth », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 34, n° 4, p. 555–570, 1999.
- [47] A. Shiue *et al.*, « Validation and application of adsorption breakthrough models for the chemical filters used in the make-up air unit (MAU) of a cleanroom », *Build. Environ.*, vol. 46, n° 2, p. 468–477, 2011.
- [48] J. Lemus, M. Martin-Martinez, J. Palomar, L. Gomez-Sainero, M. A. Gilarranz, et J. J. Rodriguez, « Removal of chlorinated organic volatile compounds by gas phase adsorption with activated carbon », *Chem. Eng. J.*, vol. 211–212, p. 246–254, 2012.
- [49] E. Glueckauf et J. I. Coates, « 241. Theory of chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation », *J. Chem. Soc. Resumed*, n° 0, p. 1315–1321, 1947.
- [50] M. L. Bot, A. Bouzaza, G. Martin, et S. Venot, « Kinetics of Styrene Adsorption by Activated Carbon Fibers », *Environ. Technol.*, vol. 17, n° 8, p. 819–829, 1996.
- [51] W. G. Shim, J. W. Lee, et H. Moon, « Equilibrium and Fixed-Bed Adsorption of n-Hexane on Activated Carbon », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 38, n° 16, p. 3905–3926, 2003.
- [52] J. F. Nastaj, B. Ambrozek, et J. Rudnicka, « Simulation studies of a vacuum and temperature swing adsorption process for the removal of VOC from waste air streams », *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, vol. 33, n° 1, p. 80–86, 2006.
- [53] R. Chauveau, G. Grévillet, S. Marsteau, et C. Vallières, « Values of the mass transfer coefficient of the linear driving force model for VOC adsorption on activated carbons », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 91, n° 5, p. 955–962, 2013.
- [54] INRS, « Les appareils de protection respiratoire, choix et utilisation ». 2011.
- [55] B. P. Russell et M. D. LeVan, « Coadsorption of Organic Compounds and Water Vapor on BPL Activated Carbon. 3. Ethane, Propane, and Mixing Rules », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, n° 6, p. 2380–2389, 1997.
- [56] A. Lavanchy et F. Stoeckli, « Dynamic adsorption of vapour mixtures in active carbon beds described by the Myers-Prausnitz and dubinin theories », *Carbon*, vol. 35, n° 10–11, p. 1573–1579, 1997.
- [57] P. Lodewyckx et E. F. Vansant, « Influence of Humidity on Adsorption Capacity from the Wheeler-Jonas Model for Prediction of Breakthrough Times of Water Immiscible Organic Vapors on Activated Carbon Beds », *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, vol. 60, n° 5, p. 612–617, 1999.
- [58] K. H. Kwar et D. W. Underhill, « Effect of Relative Humidity on the Adsorption of Selected Water-Miscible Organic Vapors by Activated Carbon », *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, vol. 60, n° 6, p. 730–736, 1999.
- [59] S. Qi, K. J. Hay, et M. P. Cal, « Predicting humidity effect on adsorption capacity of activated carbon for water-immiscible organic vapors », *Adv. Environ. Res.*, vol. 4, n° 4, p. 357–362, 2000.
- [60] X. Ye, N. Qi, et M. D. LeVan, « Prediction of adsorption equilibrium using a modified D–R equation: organic–water vapor mixtures on BPL carbon », *Carbon*, vol. 41, n° 13, p. 2519–2525, 2003.
- [61] G. O. Wood et J. L. Snyder, « Estimating Service Lives of Organic Vapor Cartridges III: Multiple Vapors at All Humidities », *J. Occup. Environ. Hyg.*, vol. 4, n° 5, p. 363–374, 2007.
- [62] R. J. Aitken *et al.*, *Performance of organic vapour filters: effects of discontinuous and multiple exposures*. Sudbury: HSE Books, 2005.

- [63] M. J. G. Linders, P. J. Baak, et J. J. G. M. van Bokhoven, « Exploratory Investigation of the Risk of Desorption from Activated Carbon Filters in Respiratory Protective Devices », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, n° 12, p. 4034-4039, 2007.
- [64] G. O. Wood et J. L. Snyder, « Estimating Reusability of Organic Air-Purifying Respirator Cartridges », *J. Occup. Environ. Hyg.*, vol. 8, n° 10, p. 609-617, 2011.
- [65] I. Berezovska, H. Fettaka, T. Salmon, D. Toye, et P. Lodewyckx, « Redistribution of a mixture of organic vapours inside an activated carbon filter », *Chem. Eng. J.*, vol. 280, p. 677-681, 2015.

## ***Chapitre 2 Matériels et méthodes***

Les travaux durant la thèse ont été effectués sur colonne contenant un charbon actif issu d'une cartouche commerciale. Les essais d'exposition des colonnes à des vapeurs ont été effectués en sélectionnant des COV de propriétés chimiques différents parmi ceux dont les équilibres d'adsorption et les cinétiques ont été caractérisés dans les travaux de Romain Chauveau [1]. La description des protocoles expérimentaux pour établir des courbes de percée sera évoquée dans ce chapitre. L'exploitation de ces courbes de percée servira à calculer les quantités adsorbées à l'équilibre, à déterminer les coefficients de transfert massique intraparticulaire, et à caractériser le comportement du système face à des mélanges de COV ou lorsque le système est exposé à un COV de manière cyclique.

## ***I. Propriétés des COV et du charbon actif***

### ***I. 1. Propriétés de l'adsorbant***

Le charbon actif étudié dans ces travaux a été extrait d'une cartouche anti-gaz commerciale de la marque Spérian, type A2. Le fabricant du charbon actif est Pica (France). Dans tout le manuscrit, la référence à ce charbon se fera par la dénomination PICA. Une partie des propriétés de cet adsorbant a été caractérisée par les travaux de Chauveau [1] : volume poreux et surface spécifique. Des mesures complémentaires ont été effectuées pour mieux appréhender les transferts de matière dans les grains : distribution de la taille des pores plus fine, présence de groupement fonctionnel à la surface du solide notamment. Une bonne connaissance du matériau permet de modéliser avec justesse l'adsorption sur colonne, d'orienter le choix du modèle de transfert de matière, et de déterminer les coefficients cinétiques.

#### ***I. 1. 1. Groupements fonctionnels surfaciques***

La présence de groupements fonctionnels dépend principalement du traitement chimique et de la nature du précurseur : se retrouvent principalement des fonctions anhydride, carboxyle, carbonyle et lactone. La méthode d'analyse par thermogravimétrie a été choisie. Elle consiste à mesurer les variations de masse d'un échantillon soumis à un courant de gaz inerte et une rampe de température. Cette méthode se nomme TPD (temperature programmed desorption). Pour un charbon actif, la perte de masse est généralement liée au dégagement d'espèces gazeuses comme H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>. L'identification des différents groupements fonctionnels peut être reliée à la connaissance des espèces dégagées par TPD à différentes plages de température selon les travaux [2], [3]. D'une manière succincte 3 zones de température peuvent être distinguées comme illustrées en figure 2.1. Jusqu'à environ 100 °C, la détection de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> traduit la perte d'eau et de fonctions carboxyle. Entre 100 et 600 °C le dégagement de CO<sub>2</sub> est lié à la décomposition des fonctions carboxyle, lactone et anhydride. Au-delà de 600 °C, la détection de CO traduit la présence de fonctions carbonyle, quinone, éther et phénol. Des informations complémentaires sur les techniques de caractérisation des groupements fonctionnels par la méthode TPD sont disponibles dans la thèse de Frédéric Cosnier [4].

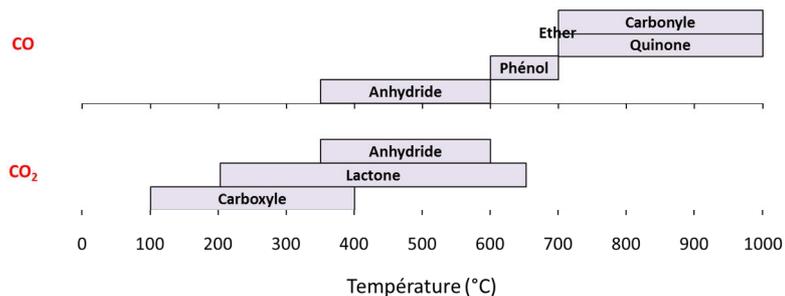


Figure 2.1 Identification des groupements fonctionnels par la température et leur gaz de décomposition

La balance thermogravimétrique Setsys Evolution 1750 Setaram a été utilisée pour l'analyse des groupements fonctionnels désorbés par la méthode TPD. Avant l'essai, l'échantillon est mis sous vide primaire pour éliminer d'éventuelles traces d'eau et autres impuretés. Une rampe de température de 3°C par minute a été appliquée, en partant de la température ambiante jusque 1000 °C. Le dispositif est couplé à un spectromètre de masse Pfeiffer GSD 301C Vacuum Omnistar pour l'analyse de CO et CO<sub>2</sub>. La décomposition s'est effectuée sous un courant d'hélium pur. L'analyse par TPD a été effectuée par Sébastien Fontana, maître de conférences au Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces de l'Institut Jean Lamour. Le thermogramme donné en figure 2.2 et l'analyse de CO et CO<sub>2</sub> en sortie par spectrométrie de masse, indiquent que la perte de masse est très faible : 4 % de la masse de l'échantillon. Des groupements de type carbonyle sont signalés par une augmentation du signal propre au CO du spectromètre de masse au-dessus de 600 °C (figure 2.3), représentant une fraction massique d'environ 2 % du matériau d'après le thermogramme en figure 2.2. Ceci démontre que le charbon est très peu fonctionnel et il peut être supposé que le matériau est en grande partie composé de feuillets de carbone graphitique.

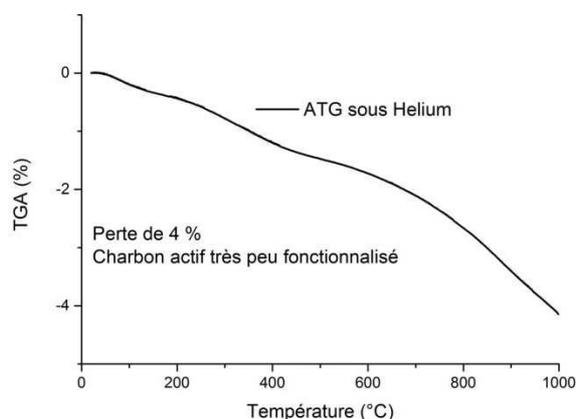


Figure 2.2 Thermogramme pour le charbon actif PICA sous He

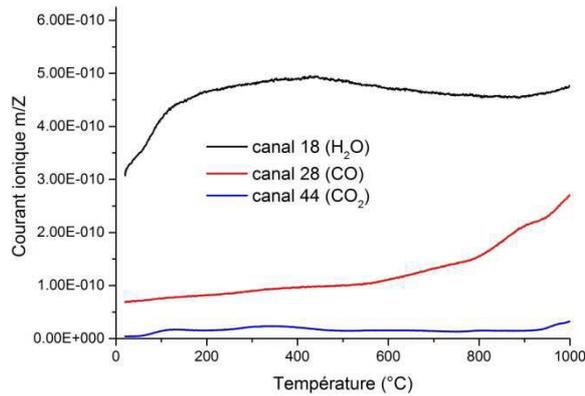


Figure 2.3 Signaux du spectromètre de masse pour la détection de H<sub>2</sub>O CO et CO<sub>2</sub>, suite à la décomposition par TPD du charbon actif PICA

## I. 1. 2. Caractéristiques géométriques

### I. 1. 2. 1. Milieu poreux

La caractérisation texturale se fait principalement par la méthode volumétrique. Elle permet de déterminer le volume de vide de l'adsorbant : la surface occupée par une/des couche(s) de gaz adsorbés, le volume microporeux, mésoporeux et macroporeux. Dans le principe, une quantité de gaz est introduit dans le compartiment où se trouve un adsorbant. A l'équilibre, la pression dans le compartiment est mesurée par un capteur, ce qui permet par bilan de matière de déterminer la quantité de gaz adsorbée. Une analyse de l'isotherme permet ensuite d'en déduire ses propriétés.

La quantité adsorbée à la monocouche permet de définir la surface spécifique. Un paramètre très utilisé pour caractériser la surface développée par un matériau est la surface BET ( $S_{BET}$ ), qui provient de la théorie de Brunauer Emmet et Teller [5]. Cette théorie part des hypothèses que la surface soit homogène et qu'il n'y ait pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Les règles de remplissage des pores sont analogues à celles de Langmuir. En considérant une adsorption multicouche et en supposant un nombre infini de couches, leur modèle conduit à la formule analytique suivante :

$$\theta = \frac{V_{ads}}{V_m} = \frac{C_{BET}x}{(1-x)(1-x+C_{BET}x)} \quad (2.1)$$

où  $\theta$  est le taux de remplissage des pores,  $V_{ads}$  le volume de gaz adsorbé,  $V_m$  le volume molaire liquide de l'adsorbant,  $x=P/P_0$  avec  $P/P_0$  inférieur à 0,35 et  $C_{BET}$  le paramètre d'énergie d'adsorption de la première couche et d'énergie de liquéfaction. La surface spécifique par la méthode BET se déduit par une régression linéaire de la transformée de l'équation BET :

$$\frac{x}{(1-x)n^a} = \frac{1}{C_{BET}n_m^a} (1 + (C_{BET} - 1)x) \quad (2.2)$$

$n^a$  étant la quantité de gaz adsorbée et  $n_m^a$  la quantité adsorbée à la monocouche.  $S_{BET}$  est donc déduite à partir de la surface moléculaire du gaz qui est de  $0,162 \text{ nm}^2$  pour  $N_2$  par exemple :

$$S_{BET} = \frac{0,162 \cdot 10^{-9} N_A n_m^a}{m} \quad (2.3)$$

$N_A$  étant le nombre d'Avogadro et  $m$  la masse de l'échantillon.

Le modèle Density Functional Theory (DFT) a été utilisé pour relier l'isotherme aux dimensions des micropores et mésopores du matériau (plus de détails sur la théorie dans Rudzinski, Steele, Zgrablich [6]). Le principe consiste à retraiter une courbe isotherme d'un gaz par déconvolution, qui permet d'obtenir une distribution volumique de la taille des pores entre 0 et 100 nm. Les isothermes de  $N_2$  à 77 K et  $CO_2$  à 273 K ont été effectuées avec un appareil de volumétrie d'adsorption Micromeritics ASAP 2020. Le traitement de la courbe a été effectué avec le modèle non local DFT (NLDFT) du logiciel de l'instrument. L'isotherme de  $N_2$  à 77 K en figure 2.4, extraite de [1], a été utilisée pour calculer  $S_{BET}$ , mais aussi pour déterminer les volumes microporeux et mésoporeux.

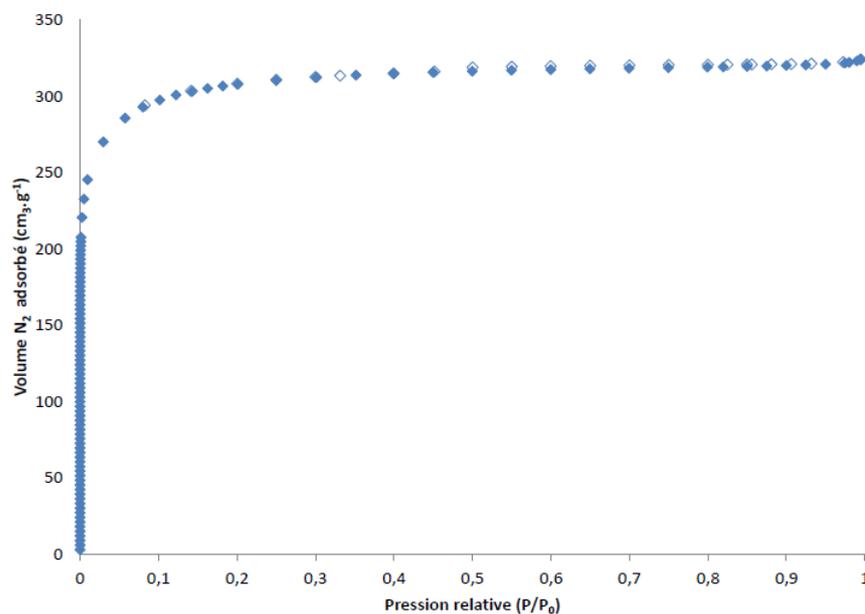


Figure 2.4 Isotherme d'adsorption du  $N_2$  à 77 K sur le charbon actif PICA (d'après thèse Chauveau [1])

La distribution de la taille des pores est déterminée à partir de l'isotherme de  $CO_2$  à 273 K. Le résultat est donné en figure 2.5, avec le modèle NLDFT. Le graphe montre une forte proportion de pores larges autour de 0,5 nm, avec une taille moyenne de 0,65 nm. La part des mésopores, au-dessus de 2 nm est quasi inexistante.

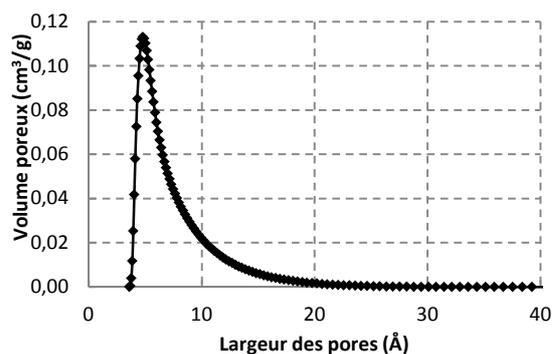


Figure 2.5 Distribution de la taille des pores du charbon actif PICA par le modèle non local DFT à partir de l'isotherme du CO<sub>2</sub> à 273 K.

Les propriétés texturales du charbon actif PICA issues des méthodes volumétriques sont répertoriées dans le tableau 2.1. Le tableau indique que la surface spécifique assimilée à  $S_{\text{BET}}$ , est de  $950 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , valeur retrouvée dans la plupart des adsorbants de type charbon actif, autour de  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Tableau 2.1 Propriétés texturales des grains de charbon actif PICA

Paramètre	Valeur	Technique
Densité apparente du lit d'adsorbant $\rho_p$ *	$478 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$	Manométrie d'adsorption N <sub>2</sub> 77 K
Surface BET $S_{\text{BET}}$ *	$950 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Manométrie d'adsorption N <sub>2</sub> 77 K Méthode BET
Volume microporeux $V_\mu$ *	$0,451 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Manométrie d'adsorption N <sub>2</sub> 77 K
Distribution des micropores		Manométrie d'adsorption CO <sub>2</sub> 273 K Méthode DFT non locale
Diamètre moyen des micropores (nm)	1 nm (1) 0,65 nm (2)	Manométrie d'adsorption N <sub>2</sub> 77 K (1) et CO <sub>2</sub> 273 K (2) Méthode DFT non locale
Porosité interne $\epsilon_p$	0,36	Manométrie d'adsorption N <sub>2</sub> 77 K
Porosité du lit $\epsilon^*$	0.40	Pesée

\*Thèse R. Chauveau [1]

Plus de détails portant sur les caractéristiques texturales du charbon actif PICA sont fournis en Annexe A. Les mesures de sorption du N<sub>2</sub> à 77 K et du CO<sub>2</sub> à 273 K ont été effectuées par Sébastien Fontana de l'Institut Jean Lamour (Nancy, France) et maître de conférences de l'Université de Lorraine.

### ***I. 1. 2. 2. Dimension des grains de charbon actif***

Pour modéliser les transferts de matière, il est nécessaire de déterminer une taille représentative des grains qui constituent le lit de charbon actif. Une analyse des dimensions des grains a été effectuée sur un échantillon de charbon actif PICA à l'aide d'un microscope numérique Dino-Lite. Un grossissement fois 40 a été utilisé pour une précision de 0,01 mm. 87 mesures de la taille ont été effectuées sur 7 clichés. Une image au microscope (Figure 2.6) montre une hétérogénéité de la taille des grains. Les données statistiques sur les cotes mesurées sont récapitulées dans le tableau 2.2. Une valeur médiane légèrement inférieure à la moyenne (1,48 mm) indique que la distribution pourrait être plus étendue vers les tailles élevées. Néanmoins plus de 90 % des grains ont des dimensions comprises entre 1 et 2 mm (Figure 2.6).



*Figure 2.6 Cliché de grains de charbon actif PICA provenant d'une cartouche Sperian A2 avec un grossissement fois 40*

*Tableau 2.2 Données statistiques sur la mesure des cotes de grains de charbon actif PICA*

<b>Paramètre</b>	<b>Valeur</b>
<i>Nombre d'échantillons</i>	87
<i>Moyenne</i>	1.48 mm
<i>Ecart type standard</i>	0.38 mm
<i>Valeur médiane</i>	1.38 mm
<i>Taille minimale</i>	0.98 mm
<i>Taille maximale</i>	3.38 mm

La distribution suit approximativement une loi normale, avec un décalage vers les grandes dimensions. Cela est probablement attribué au tamisage des grains des cartouches, qui retient les grains de dimension inférieure 1 mm, et qui conduit à une distribution asymétrique. Il est donc supposé que la hauteur des grains, non mesurables à partir des clichés, vaut environ 1 mm. Cela conduit à un diamètre du grain moyen de  $d_p$  1,24 mm. Pour simplifier la modélisation des transferts

de matière qui sera développée dans le chapitre 3, une forme sphérique de diamètre de 1,24 mm est considérée pour représenter les grains dans le lit de charbon actif.

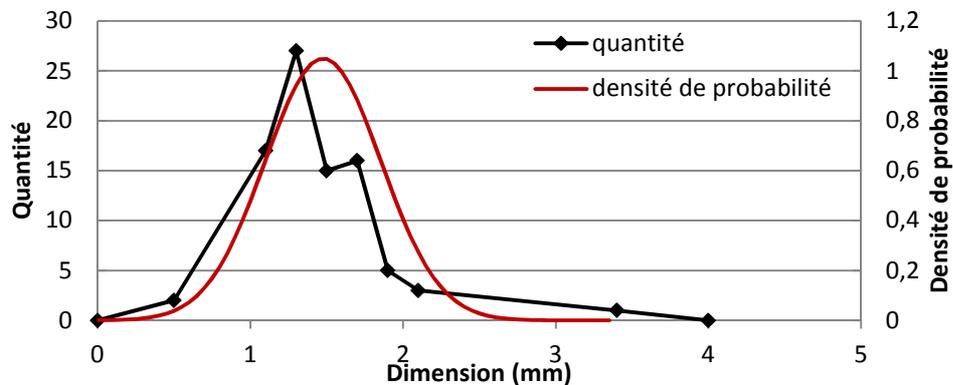


Figure 2.7 Distribution des cotes et densité de probabilité suivant une loi normale de l'échantillon de grains de charbon actif PICA

## I. 2. Propriétés des COV

Les travaux effectués ont porté sur l'adsorption sur un charbon actif des COV suivants : acétonitrile, acétone, 2-butanone, cyclohexane, dichlorométhane, éthanol et heptane. Même si la cinétique et l'équilibre d'adsorption sont caractérisés par le système adsorbat/adsorbant, l'adsorbant étant fixé, un intérêt particulier est porté sur les propriétés des COV.

### I. 2. 1. Taille moléculaire

La taille moléculaire peut constituer un facteur important en équilibre d'adsorption : vu la forte microporosité et des dimensions de pores comparables aux dimensions des COV étudiés, des interactions entre la surface solide et les molécules de COV devraient être prédominantes. Elles pourraient donc jouer un rôle significatif dans l'équilibre, mais aussi la cinétique de transfert en phase adsorbée.

Une taille caractéristique d'une molécule est complexe à déterminer, car elle peut être définie sous différents aspects : les limites de la molécule (nuage électronique, potentiel de LJ), la géométrie pour des molécules non diatomiques, la variation temporelle de configuration à l'échelle de l'atome (vibration, rotation, élongation), l'influence du milieu (surface solide, gaz, milieux confiné). Il existe par conséquent différentes techniques de caractérisation conduisant à des tailles variées selon la définition qui est donnée à la taille moléculaire. Le tableau 2.3 répertorie les différentes techniques utilisées pour caractériser la taille des molécules. De plus ce paramètre physique est rarement répertorié dans la plupart des bases de données, sauf pour des molécules simples, diatomique par exemple.

Tableau 2.3 Méthodes expérimentales de caractérisation de la taille d'une molécule

Technique	Type	Méthode
Loi des gaz	Diamètre sphérique	Loi de Van der Waals pour déterminer le covolume b
Diffusion	Diamètre cinétique	Diffusivité d'une espèce dans un fluide ou un milieu dense
Diffraction	Cartographie de la densité électronique Distance interatomique	Analyse des diagrammes de diffraction électron, neutron et rayons X.
Microscopie	Distance intermoléculaire	TEM <sup>(1)</sup> , SEM <sup>(2)</sup> , AFM <sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Transmission Electron Microscopy

<sup>(2)</sup> Scanning Electron Microscopy

<sup>(3)</sup> Atomic Force Microscopy

Une méthode empirique est proposée par [7] pour estimer la taille des molécules de solvant. En partant de la relation simple en supposant que la molécule est une sphère compacte, le volume moléculaire  $\sigma_v$  suit la relation :

$$\sigma_v = \left( \frac{6}{\pi} V_m \frac{1}{N_A} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.4)$$

$V_m$  étant le volume molaire en  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $N_A$  le nombre d'Avogadro. En prenant en compte la compacité dans un liquide, la température et la pression, la relation (2.4) devient :

$$\sigma_{SPT} = 0.14692 Y^{\frac{1}{3}} V_m^{\frac{1}{3}} \quad (2.5)$$

où le paramètre Y suit la relation suivante :

$$Y = \left( \frac{\Delta H_{vap}}{RT} - 1 \right) T \alpha_p \quad (2.6)$$

avec  $\alpha_p$  le coefficient de dilatation thermal isobarique ( $10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ),  $\Delta H_{vap}$  l'enthalpie de vaporisation, et  $\sigma_{SPT}$  le diamètre selon la scaled particle theory de Marcus (1986) [7]. Le tableau 2.4 contient les valeurs de  $\sigma_{SPT}$  (nm) selon les relations (2.5) et (2.6), et le volume de de Van der Waals  $V_{vdw}$  [8].

Tableau 2.4 Taille et volume molaire de Van der Waals des COV

Solvant	Diamètre (nm)	$V_{vdw}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
Cyclohexane	0,559	61,4
Heptane	0,623	78,5
Ethanol	0,469	31,9
Acétone	0,482	39,0
2-butanone	0,525	49,3
Dichlorométhane	0,460	34,7
Acétonitrile	0,436	28,4

## ***1. 2. 2. Autres propriétés***

La tension superficielle ( $\gamma$ ) est le travail à appliquer pour maintenir une interface à surface constante entre deux phases. Dans le cas des solvants, elle est calculée par la mesure de la pression capillaire à  $P_{\text{sat}}$ . Elle peut être reliée aux équilibres d'adsorption en l'assimilant à la pression d'étalement qui caractérise les énergies d'interactions entre la surface solide et l'adsorbat. Plus celle-ci est faible, plus faible est la valeur de pression nécessaire pour un taux de remplissage donné. Partant de ce concept transposé au système gaz/liquide, la volatilité d'un composé augmente avec sa tension superficielle. Elle est faible pour les hydrocarbures cyclohexane et heptane, moyennement élevée pour les molécules polaires pouvant former des liaisons hydrogène : éthanol, acétone et 2-butanone. Les valeurs les plus grandes sont attribuées au dichlorométhane et à l'acétonitrile selon tableau 2.5. En supposant que la surface solide du charbon actif PICA soit hydrophobe, il est possible d'avoir une idée globale sur les affinités entre les COV et le charbon actif PICA en se basant simplement sur leur tension superficielle : une grande affinité pour le cyclohexane et l'heptane, moyenne pour l'éthanol, l'acétone et la 2-butanone, et faible pour le dichlorométhane et l'acétonitrile. L'inverse devrait se produire si la surface du solide est polaire. Ce paramètre pourrait donc servir de critère pour caractériser la volatilité d'un COV. Il est notamment utilisé dans les modèles empiriques afin de prédire des équilibres d'adsorption suivant le modèle DR [9]–[12] dans l'expression de  $\beta$  de l'équation (1.40).

La réponse d'une molécule soumise à un champ électrique dépend de son moment dipolaire permanent qui est caractérisé par la répartition des charges négatives et positives induite par la différence d'électronégativité des éléments chimiques. La polarité d'une molécule est caractérisée par ce moment dipolaire notée  $\mu_p$ . Elle peut être déterminée par spectroscopie micro-onde en phase vapeur pour limiter les effets coopératifs entre molécules voisines.

Sous l'effet d'un champ électrique variable à haute fréquence, le nuage électronique des molécules, même de celles qui ne comportent pas de dipôles permanents, va se déformer pour s'adapter à ce champ. Ce phénomène est la polarisation électronique qui est la mesure de la permittivité à fréquence infini (supérieure à 10 GHz) du milieu par rapport au vide. En pratique, on mesure l'indice de réfraction,  $n_D$ , du milieu traversé par des ondes lumineuses qui peuvent être considérées comme un champ électrique variable à haute fréquence. Il est couramment utilisé, par exemple, une lampe au sodium qui émet une onde de longueur d'onde de 589,3 nm. Il est rappelé que l'indice de réfraction est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide par rapport à celui du milieu transparent. La polarisabilité de la molécule s'exprime ainsi :

$$\alpha = \frac{3}{4} \pi N_A V_m \left( \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right) \quad (2.7)$$

Polarisabilité et taille moléculaire sont souvent corrélées pour les molécules diatomiques [13] mais aussi pour les paraffines [14]. Les dimensions d'une molécule peuvent être représentées par son nuage électronique. Plus celui est grand, plus il est susceptible d'être influencé par le champ externe. Elle est aussi liée aux types de liaison [7]. Elle agit plus fortement sur les liaisons doubles ou triples, et sur les halogènes. Ainsi les molécules comme les aromatiques ou le tetrachlorométhane, ont des polarisabilités élevées, supérieures à 10. Parmi les COV étudiés, seuls le cyclohexane et l'heptane ont une polarisabilité supérieure à 10. Ceci est lié au nombre de carbone, 6 et 7 respectivement de ces deux molécules. Les faibles valeurs pour l'éthanol, l'acétone et l'acétonitrile sont attribuées à leur faible taille.

La masse molaire pourrait influencer la diffusion dans le milieu poreux mais aussi dans la phase gaz. Elle intervient notamment lorsque les transferts de masse impliquent des collisions entre molécules ou avec une surface solide où des échanges quantités de mouvement se produisent. De manière générale, une molécule de gaz diffuse plus lentement si sa masse molaire est grande. En revanche la masse molaire intervient dans une moindre mesure dans le transport par diffusion de surface où les interactions électrostatiques ou de type dispersif sont prédominantes par rapport aux autres COV.

La température d'ébullition est un paramètre qui donne une idée de la volatilité d'un composé. Il est très utilisé car il est connu au-delà de la communauté scientifique et est facile à mesurer. Il constitue un critère pour la classification des cartouches de masque anti-gaz : A pour les COV dont la  $T_b$  est supérieure à 65 °C, et AX pour ceux dont la  $T_b$  est inférieure à 65 °C.

Toutes les propriétés présentées dans cette partie sont récapitulées dans le tableau 2.5 et ont été extraites des bases de données [8], [15].

Tableau 2.5 Propriétés des COV

COV	<sup>(1)</sup> M (g.mol <sup>-1</sup> )	<sup>(2)</sup> γ (mN.m <sup>-1</sup> ) à 298,15 K	<sup>(1)</sup> T <sub>b</sub> (°C) à 1 atm	<sup>(1)</sup> μ <sub>p</sub> (D)	<sup>(1)</sup> α (cm <sup>3</sup> )
Cyclohexane	84,16	17,9	81	0	10,5
Heptane	100,21	19,7	98	0	13,8
Ethanol	46,01	21,9	78	1,66	5,1
Acétone	58,08	22,7	56	2,69	6,4
2-butanone	72,11	23,7	80	2,76	8,2
Dichlorométhane	84,93	28,3	40	1,14	6,5
Acétonitrile	41,05	27,2	82	3,92	4,4

<sup>(1)</sup> KDB <http://www.chemic.org/research/kdb/> (consulté le 12 juillet 2016) [15]

<sup>(2)</sup> The properties of solvents, Marcus (1998) [8]

## II. Fronts de percée

### II. 1. Description du pilote et conditions opératoires

Le dispositif est composé de trois parties principales (figure 2.8). La colonne contenant le charbon actif (CA) est placée dans une enceinte thermostatée (ET) dont la température est régulée par échange de chaleur entre un circuit de fluide et une circulation d'air ambiant. Une sonde de température située à proximité de la colonne permet de réguler la température du fluide caloporteur (eau) de l'enceinte via un système de circulation chauffage/réfrigération (Haake).

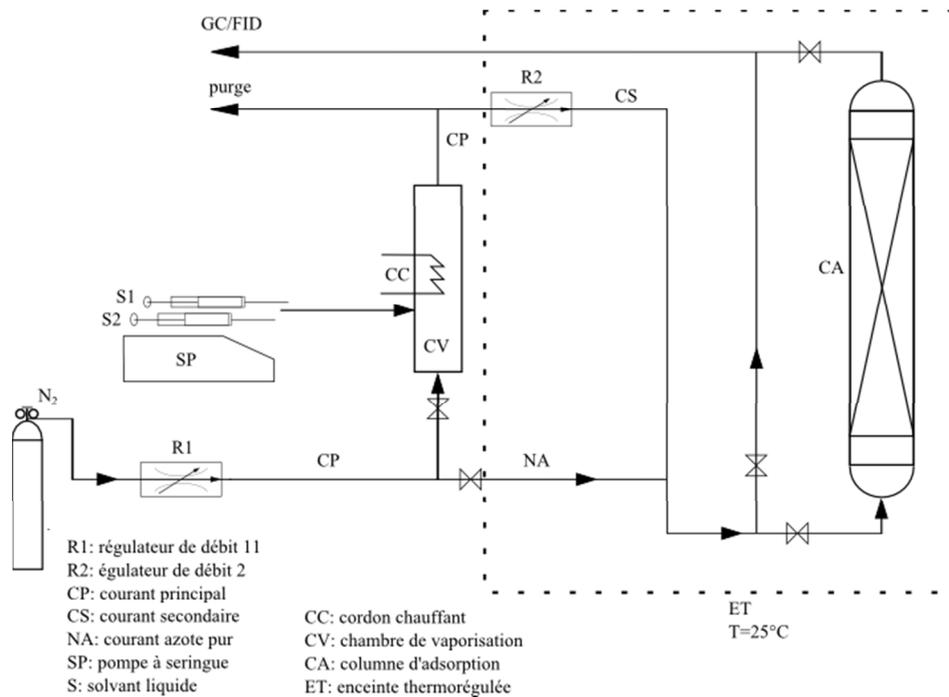


Figure 2.8 Schéma du pilote pour mesurer l'adsorption dynamique de vapeur de COV sur lit de charbon actif

En amont de la colonne, se trouve un système de génération de vapeur de COV. Le COV est introduit dans le circuit à l'état liquide par un pousse seringue (SP). Il passe à l'état vapeur dans la chambre de vaporisation (CV). CV est entourée par un ruban chauffant (CC) relié à un régulateur de température (Horst) ce qui assure une température supérieure à la température d'ébullition du COV dans la chambre de vaporisation. Le COV est entraîné par un courant d'azote MS dont le débit est contrôlé par un régulateur de débit massique (R1) (Brooks Instruments). La vitesse superficielle  $u$  dans la colonne est déterminée par le ratio du débit d'azote dans le courant principal (CP) fixé à  $0,8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  sur le diamètre interne de la colonne CA. La vitesse superficielle utilisée pour tous les essais est de  $17 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  pour reproduire le temps de passage du gaz inerte appliqué dans la norme NF EN 14387+A1 pour une cartouche. Le débit d'azote étant fixé pour les expériences, la concentration en vapeur de

COV est déterminée par le débit d'injection de solvant. En aval de la colonne, un dispositif permet de suivre la concentration en sortie de colonne. Un appareil de chromatographie en phase gazeuse (GC) CompactGC Interscience, muni d'un détecteur à ionisation à flamme (FID), assure l'échantillonnage par piquage dans le circuit en sortie, la séparation des constituants et l'analyse de l'échantillon gazeux. La colonne chromatographique de diamètre interne 0,32 mm et de longueur 10 m, est composée d'une phase stationnaire de type Poraplot Q. Ce dispositif permet de séparer les composés carbonés comportant jusqu'à 6 carbones. La colonne et les caractéristiques de l'appareil permettent d'effectuer des analyses d'échantillon dans un intervalle de temps compris entre 2 et 7 min.

Un système optionnel a été mis en place pour travailler à des concentrations d'exposition inférieure à 200 ppmv. Le pousse-seringue délivrant un débit fiable au-dessus de  $1 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , il n'est pas possible de générer des vapeurs de COV à faible concentration (<100 ppmv) sans augmenter le débit d'azote dans CP, tout en gardant la même vitesse superficielle. Pour diluer la concentration en COV de CP, un deuxième régulateur de débit (R2) est rajouté au circuit séparant ainsi le courant dans CP en deux : une partie passe dans le courant secondaire CS qui traverse la colonne de charbon actif alors que le courant résiduel sort du circuit (figure 2.8). Ce dispositif sera utilisé principalement dans l'étude de la cinétique d'adsorption par la méthode de perturbation (chapitre 3) pour mesurer la diffusivité à faible taux de remplissage.

Le pilote expérimental permet d'obtenir des courbes de percée de COV sur une colonne de charbon actif simulant ainsi une exposition à un flux de COV à travers une cartouche anti-gaz. Bien qu'une cartouche ait une géométrie particulière en forme de galette, les travaux expérimentaux ont été effectués sur colonne pour minimiser les effets de dispersion et de transfert thermiques. Ceci permet d'étudier l'adsorption dans les conditions suivantes :

- 1) L'approche de ces travaux étant portée principalement sur les phénomènes de transfert dans le milieu poreux, l'adsorption sur colonne permet de s'affranchir de l'hydrodynamique qui pourrait induire une dispersion axiale du flux gazeux. Un écoulement piston sans dispersion radiale est donc supposé.
- 2) Un diamètre interne réduit de la colonne de 1 cm en inox, permet un bon transfert de chaleur avec l'enceinte (ET) et la dissipation de la chaleur générée par l'adsorption des COV. Cela permet donc un processus isotherme de l'adsorption.
- 3) Les dimensions de la colonne sont réduites et quelques grammes de charbon actif suffisent pour simuler un claquage d'une cartouche qui en contient aux alentours de 100 g. La consommation de solvant, de gaz et le temps nécessaire pour une percée complète peuvent être ainsi réduits.

4) L'épaisseur du lit de charbon actif varie entre 2 et 8 cm selon les essais. Elle n'est pas assez importante pour induire une perte de charge significative. Ainsi pendant toute la phase d'exposition, la colonne est considérée à pression atmosphérique.

La température de travail est fixée à 25 °C. Les concentrations d'exposition varient entre 500 et 12000 ppmv. A titre de comparaison, la concentration de cyclohexane pour classer une cartouche dans la catégorie A2 est de 5000 ppmv, pour une cartouche A3, 8000 ppmv.

Pour étudier les effets de la composition en adsorption dynamique multiconstituante, des essais sur trois mélanges cyclohexane/heptane, éthanol/cyclohexane et acétone/éthanol, à différentes concentrations ont été effectués. Le choix de ces 3 mélanges s'appuie sur les différences de polarités de ces 4 COV. L'étude d'adsorption binaire couvre ainsi les 3 possibilités : mélange de 2 COV polaires, mélange de 2 COV non polaires, et mélange de 2 COV : un polaire, un non polaire. Le pilote et les conditions opératoires sont identiques à ceux en adsorption monoconstituante (figure 2.8) en rajoutant une autre seringue contenant le deuxième solvant.

## ***II. 2. Protocole expérimental***

Le charbon actif est séché pour enlever les traces d'humidité dans le matériau, par chauffage dans un four à 250 °C avec un balayage à l'azote pendant au minimum 3h. Le charbon ainsi traité est stocké dans un four à 105 °C. Le charbon introduit dans la colonne est pesé sur une balance de précision Mettler Toledo avec une précision de 0,1 mg. Avant chaque essai, la colonne est préalablement traversée par un courant d'azote pur via le circuit NA pendant un quart d'heure environ (figure 2.8). Le charbon est ensuite introduit, et est traversé par un courant d'azote pur pendant une heure environ. Lors de la phase de génération de vapeur de COV, la colonne est isolée. La concentration est contrôlée par analyse avec le GC/FID. Lorsque la concentration de consigne est atteinte, le courant d'air chargé en COV est envoyé vers la colonne. Lorsque la concentration mesurée se stabilise à la valeur d'entrée, cela signifie que tout le lit de charbon actif est en équilibre avec la phase gazeuse. Les signaux FID sont alors retraités et convertis en concentration de vapeur. La courbe de percée est obtenue en traçant la concentration mesurée en sortie en fonction du temps. La prise de masse finale est déterminée par pesée et renseigne sur la quantité de matière adsorbée à l'équilibre.

## II. 3. Exploitation d'une courbe de percée

### II. 3. 1. Temps de percée

Le temps de percée ( $t_{10\%}$ ) correspond au temps pour lequel la concentration en sortie atteint 10 % de la concentration en entrée de la colonne. Il s'agit d'un critère définissant le temps d'utilisation d'une cartouche. Cependant il ne peut être exploité pour décrire l'équilibre ou la cinétique. Une illustration d'une courbe de percée avec les temps de claquage à 5 % et 10 % est donnée en figure 2.9.

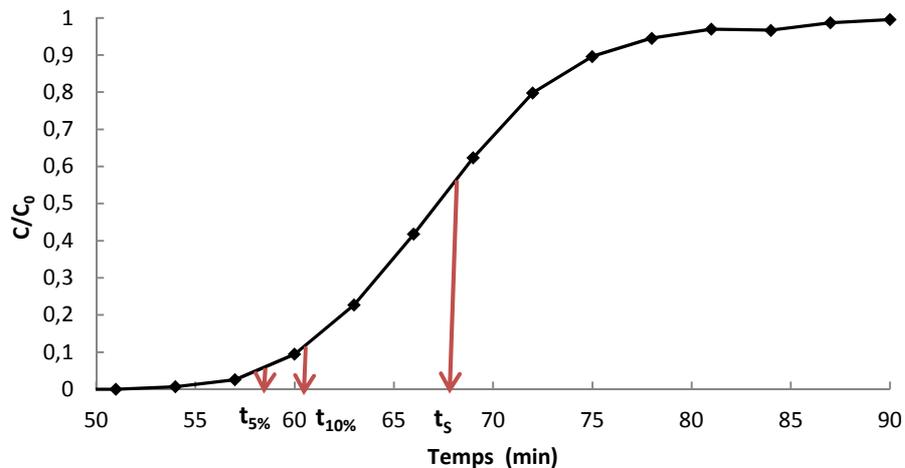


Figure 2.9 Courbe de percée d'une colonne de charbon actif PICA pour acétonitrile à 8000 ppmv, figurant les temps de percée à 5 %, 10 % et le temps stœchiométrique

### II. 3. 2. Temps stœchiométrique

Le temps stœchiométrique  $t_s$ , permet de caractériser l'équilibre d'adsorption. Il correspond au temps nécessaire minimum pour que l'équilibre soit atteint en adsorption dynamique sur une colonne pour un système adsorbat/adsorbant donné, ou peut être vu comme le temps de séjour moyen du processus d'adsorption. Il ne doit pas être confondu avec  $t_{10\%}$ , qui dépend fortement de l'allure de la courbe de percée (figure 2.9).  $t_s$  est calculé par traitement d'une courbe de percée suivant cette relation :

$$t_s = \int_0^{\infty} \left( \frac{C_0 - C(t)}{C_0 - C(t=0)} \right) dt \quad (2.8)$$

### II. 3. 3. Isotherme d'adsorption par le retraitement d'une courbe percée

A partir de  $t_s$ , la quantité adsorbée à l'équilibre est calculée à partir de :

$$q_e = \frac{Q_{\text{COV}} d_{\text{COV}}}{Mm} t_s \quad (2.9)$$

avec  $Q_{\text{COV}}$  le débit volumique de COV injecté dans le circuit,  $d_{\text{COV}}$  la densité du solvant liquide à température ambiante,  $M$  la masse molaire du COV, et  $m$  la masse de charbon actif initiale dans la colonne. Un diagramme isotherme à 25°C pour un COV est obtenu en mesurant  $q_e$  pour différentes valeurs de concentration en entrée de colonne  $C_0$  en réalisant des fronts de percée à différents débits d'injection de COV en entrée. La relation entre  $C_0$  et  $Q_{\text{COV}}$  est donnée par :

$$C_0 = \frac{Q_{\text{COV}} \frac{d_{\text{COV}}}{M_{\text{COV}}}}{Q_{\text{N}_2} + Q_{\text{COV}} \frac{d_{\text{COV}}}{M_{\text{COV}}} V_m} \quad (2.10)$$

$Q_{\text{N}_2}$  étant le débit volumique d'azote délivré en entrée et  $V_m$  le volume molaire (à  $T = 25$  °C et  $P = 1$  atm). L'établissement de l'isotherme d'adsorption par la méthode de percée a été appliqué en adsorption monoconstituante et transposé en adsorption d'un mélange de 2 COV.

Cette méthode suppose que durant la phase d'adsorption, les variations de vitesse liées à l'adsorption sont négligeables [16], [17]. Ceci est susceptible de se produire si la chaleur dégagée est élevée et/ou la fraction gazeuse adsorbée est importante entraînant une variation de la pression totale. Le deuxième terme au dénominateur dans la relation de  $C_0$  est très faible par rapport au débit d'azote, et donc peut être négligé. Une chute de pression dans la colonne suite à une prise de masse dans la phase solide est donc négligeable vu la dilution du COV dans  $\text{N}_2$ . Il est également nécessaire que les résistances de transfert intraparticulaire et la vitesse superficielle ne soient pas non plus trop élevées [18]. Ce n'est généralement pas le cas des systèmes COV/charbon actif dans les conditions opérées : l'épaisseur du lit varie entre 2 et 8 cm, et  $u$  est fixée à 17  $\text{cm.s}^{-1}$ . Ceci peut se vérifier expérimentalement sur une courbe de percée lorsque le polluant perce dès les premiers instants et si les variations de concentrations mesurées sont trop faibles pour quantifier la prise de masse dans l'adsorbant.

### ***III. Mesure des cinétiques d'adsorption***

La diffusion intraparticulaire est un phénomène dépendant de la concentration dans la phase adsorbée, notamment par diffusion de surface. En effet, l'expression du transfert de masse dans le charbon contient un facteur thermodynamique qui n'est constant que lorsque l'isotherme est linéaire. Or les équilibres d'adsorption des COV sur le charbon actif, dans les intervalles de concentrations appliquées dans ces travaux, variant de 500 à 12000 ppmv, sont fortement non linéaires. Une connaissance approfondie des coefficients de diffusion dans le grain de charbon actif est nécessaire pour aborder le chapitre 5 traitant des transferts de matières durant la période de non

utilisation des cartouches. L'approche expérimentale développée ici est basée sur la méthode de chromatographie perturbative. Celle-ci a été adoptée par Hocine Kabir pour déterminer la diffusion effective de gaz dans des zéolithes. Des détails approfondis sur la technique présentée ici sont disponibles dans [19].

### **III. 1. La méthode de chromatographie perturbative**

#### **III. 1. 1. Coefficient de transfert de masse dans une colonne chromatographique**

Soit une particule de charbon actif dans un milieu poreux homogène de géométrie sphérique. La cinétique de transfert de masse dans le grain est décrite par la diffusion Fickienne :

$$J = D_e \frac{\partial q}{\partial r} \quad (2.11)$$

où  $D_e$  est le coefficient de diffusion effective. Il englobe les phénomènes de diffusions qui se produisent dans un grain sphérique de rayon  $R_p$  : moléculaire (macropore), de Knudsen (mésopore) et de surface (mésopores et micropores). La vitesse d'adsorption est exprimée par un bilan matière à travers la particule sphérique :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_e \left( \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2.12)$$

Cette équation peut être approximée par une expression linéaire simplifiée suivant l'hypothèse LDF [20], [21] mentionnée dans le chapitre 1. La relation entre le coefficient de transfert intraparticulaire  $k$  ( $s^{-1}$ ) et  $D_e$  s'écrit :

$$k = 15 \frac{D_e}{R_p^2} \quad (2.13)$$

Ceci est valable si les concentrations dans la particule à l'état initial et à l'équilibre ne sont pas trop éloignées, et si la température évolue peu, pour considérer le coefficient de diffusion constant pendant la phase transitoire. En effet,  $D_e$  dépend de la température  $T$ , mais aussi du taux de remplissage  $\theta$ . Du point de vue expérimental, il s'agira d'effectuer des mesures d'adsorption dynamique décrites en II.1. de ce chapitre. L'échelon de concentration doit être cependant assez faible pour considérer la linéarité de l'isotherme d'adsorption autour de la concentration à l'équilibre. Cela revient à approximer le rapport de la prise de masse dans le grain  $\Delta q$  sur l'échelon  $\Delta C$  à la pente de l'isotherme  $\partial q / \partial C$  à la concentration initiale :

$$\frac{\partial q}{\partial C} = \frac{\Delta q}{\Delta C} \quad (2.14)$$

L'expression de l'isotherme par le modèle de Langmuir donnée par l'équation (1.36) a été retenue, ce qui donne pour la dérivée de l'isotherme en fonction de C :

$$\frac{\partial q}{\partial C} = \frac{q_m K}{(1 + KC)^2} \quad (2.15)$$

### **III. 1. 2. Adsorption dynamique et coefficient de diffusion effective**

En supposant que la théorie de l'équilibre soit valable dans le lit de charbon actif durant l'adsorption isotherme, donc que q et C sont liées par l'isotherme d'adsorption sur tout le lit,  $u_c$ , la vitesse de la concentration C, peut être exprimée à tout instant en fonction de z par un bilan de matière sur le lit de charbon actif :

$$u_c = \frac{u}{1 + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \left( \frac{\partial q}{\partial C} \right)_z} \quad (2.16)$$

La dérivée de l'isotherme est décroissante avec C pour un équilibre de Langmuir, donc  $u_c$  est une fonction croissante de C. Dans ce cas, la réponse de la colonne face à un échelon de concentration serait un front choc car plus la concentration est grande, plus la vitesse est élevée. La vitesse du front est donc gouvernée par la concentration en entrée. Expérimentalement, les courbes de percée obtenues ont la forme d'une sigmoïde. Comme la théorie de l'équilibre suppose que les résistances de transferts de masse sont nulles, ce modèle ne permet pas de décrire les fronts expérimentaux. Par conséquent, les phénomènes de compression du front à cause d'un équilibre d'adsorption favorable et de dispersion à cause des résistances de transfert sont contrebalancés pour former un front stable se propageant à travers le lit. Un front caractérisé par une propagation homogène dans le temps sera dénommé « front stabilisé ». Le terme « constant pattern » est utilisé dans la littérature pour définir ce régime.

Si la différence de quantité adsorbée entre l'état initial et l'équilibre est linéaire par rapport à l'amplitude de l'échelon, la vitesse du front peut être calculée en mesurant le temps stœchiométrique  $t_s$ , et connaissant la longueur du lit L :

$$u_c = \frac{L}{t_s} = \frac{u}{1 + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} q_m K} \quad (2.17)$$

Les coefficients de transfert de masse sont calculés par retraitement du front de percée en utilisant la méthode des moments. Le second moment  $\sigma$  est un paramètre indiquant l'étalement du front. Il peut se calculer graphiquement :

$$\sigma^2 = \frac{\Delta t^2}{2\pi} \quad (2.18)$$

ou en appliquant la relation :

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^\infty \left(1 - \frac{C}{C_\infty}\right) t^2 dt}{\int_0^\infty \left(1 - \frac{C}{C_\infty}\right) dt} - \mu^2 \quad (2.19)$$

avec

$$\mu = \frac{\int_0^\infty \left(1 - \frac{C}{C_\infty}\right) t dt}{\int_0^\infty \left(1 - \frac{C}{C_\infty}\right) dt} \quad (2.20)$$

où  $\mu$  est le 1<sup>er</sup> moment et  $\sigma$  le second moment. La constante cinétique  $k$ , est déduite par le rapport de  $\sigma$  avec  $t_s$  par la relation de Van Deemter :

$$\frac{\sigma^2}{t_s^2} = \frac{2}{Pe} + \frac{2(1-x) \left. \frac{\partial q}{\partial C} \right|_{C_0}}{kL \left(1 + \left. \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial C} \right|_{C_0}\right)^2} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} u \quad (2.21)$$

Pe étant le nombre de Peclet qui est la contribution de la dispersion axiale dans l'étalement du front, et  $x$  la fraction molaire du COV dans la phase gazeuse. Pe se calcule à partir du coefficient diffusion moléculaire  $D_m$  :

$$Pe = \frac{uL}{D_m} \quad (2.22)$$

### III. 2. Protocole opératoire

L'étude expérimentale de la cinétique par la méthode chromatographique perturbative a été effectuée sur le même pilote décrit en II. 1 de ce chapitre durant les essais de claquage de colonne. Une vanne est rajoutée entre la sortie de la chambre de vaporisation et l'entrée du débitmètre R2 pour augmenter la pression dans CP (figure 2.8) et ainsi délivrer un débit suffisant dans CS. Les différences dans le protocole sont :

- la variation du débit d'injection du solvant et de l'azote qui devra être adapté à faible concentration
- l'état initial du charbon actif : les essais se font par pallier successif, donc le charbon ne sera pas initialement vierge en début d'expérience

- l'étape de retraitement du signal en utilisant la méthode des moments donnée en III.1

Le coefficient de diffusion est calculé par la combinaison des relations (2.15), (2.19), (2.20), (2.21) et (2.22) données en III.1.2 de ce chapitre, et connaissant le coefficient directeur de la pente de l'isotherme à la concentration de départ. Les valeurs de  $D_m$  et des paramètres de Langmuir sont données dans le chapitre 3. La courbe étant quasiment symétrique, il est possible de tracer manuellement la tangente à la courbe au temps stœchiométrique et de mesurer l'étalement de la courbe  $\Delta t$ . Ce qui va permettre ensuite de déterminer graphiquement le second moment  $\sigma^2$  (voir figure 2.10).

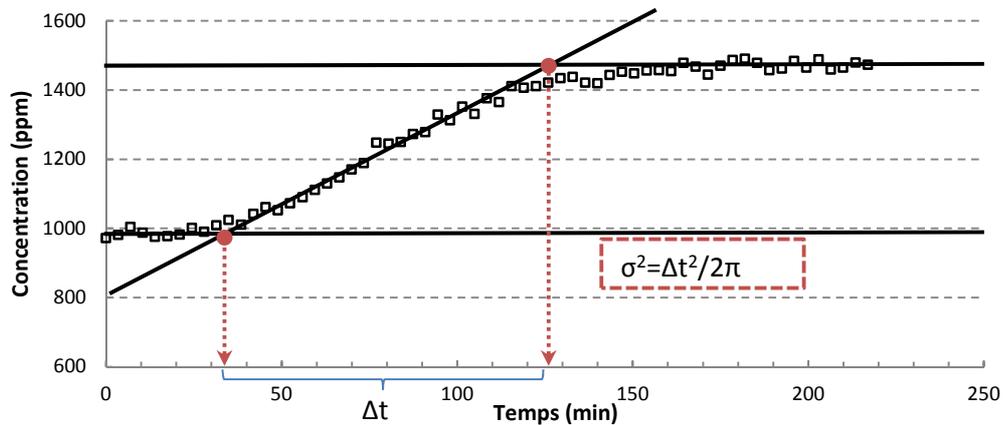


Figure 2.10 Exemple de chromatogramme par la méthode perturbative pour un échelon 1000-1500 ppmv en entrée, avec détermination de  $\sigma^2$  graphiquement

### III. 3. Validité de la méthode perturbative

Alors que le mode opératoire est similaire à l'adsorption dynamique sur colonne, le retraitement du chromatogramme dans la méthode perturbative implique des précautions sur la linéarité de l'équilibre d'adsorption. Il est donc nécessaire d'exposer la colonne à un échelon de concentration qui soit assez faible pour remplir cette condition. L'influence de l'échelon de concentration sur l'approximation linéaire d'une isotherme de type Langmuir est présentée dans l'exemple suivant. Soit une isotherme dont les paramètres de Langmuir  $q_m$  et  $K$  valent respectivement  $7,5 \text{ mol.kg}^{-1}$  et  $20 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ . Une illustration de l'isotherme résultante et de sa tangente en  $C_0$  sont fournies en figure 2.11.

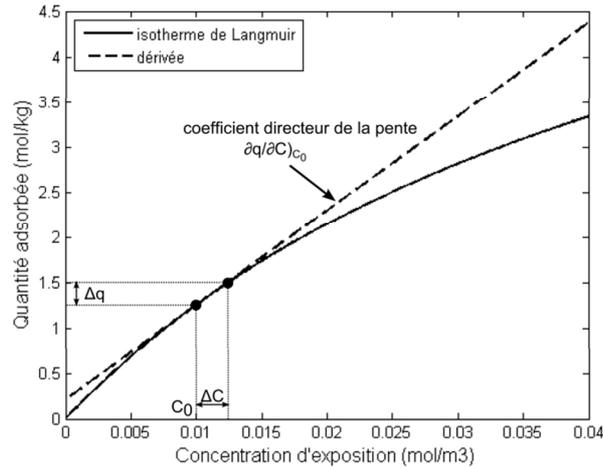


Figure 2.11 Isotherme et dérivée de l'isotherme en  $C_0$

Une première approche consiste à évaluer la linéarité de l'isotherme pour un échelon  $\Delta C$  fixé à 250 ppmv à différentes concentrations initiales notées  $C_0$ , entre 0 et 6000 ppmv. La différence de quantité adsorbée est l'écart entre la quantité calculée selon l'expression de l'isotherme et celle calculée en utilisant la tangente en  $C_0$ . Dans la figure 2.12, cet écart est très significatif, autour de 70 %, pour des concentrations proches de 0 (domaine de Henry).

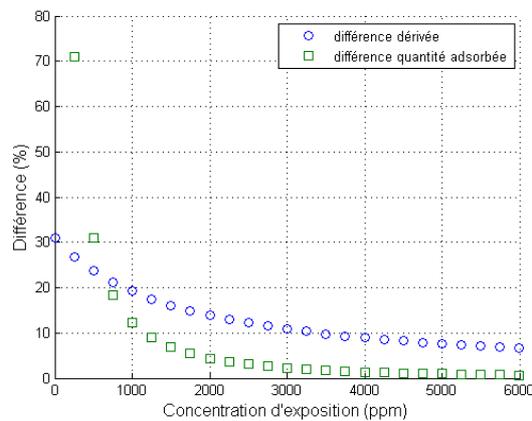


Figure 2.12 Différence de la quantité adsorbée et de la dérivée avec la tangente de l'isotherme de Langmuir en fonction de la concentration en entrée

La variation de la quantité adsorbée étant la plus élevée dans ce domaine de concentration, il est donc susceptible que les écarts soient d'autant plus grands. A forte concentration la courbe se rapproche d'une valeur limite, d'où mécaniquement des écarts moindres. La différence de dérivée est l'écart entre la dérivée de l'isotherme en  $C_0$  et le rapport  $\frac{\Delta q}{\Delta C}$ . Ce paramètre est plus pertinent car il permet d'estimer la validité de la linéarité de la perturbation donnée en (2.14). La variation de

l'écart de ce paramètre est plus faible que le premier, il est autour de 30 % à faible concentration, et autour de 10 % entre 2500 et 6000 ppmv. Ce résultat indique donc que malgré une différence notable en termes de quantité adsorbée, l'approximation linéaire de l'isotherme suite à un échelon de 250 ppmv reste tout à fait convenable. Il faut aussi garder à l'esprit que seul le 2<sup>ème</sup> paramètre est pertinent dans l'étude cinétique, car il intervient dans la relation de Van Deemter (2.21).

L'approximation étant sensible dans le domaine de Henry, la deuxième approche est de déterminer l'amplitude de concentration à appliquer de sorte que l'isotherme soit assimilée à sa courbe de Henry dont l'expression est donnée par :

$$q = q_m KC \quad (2.23)$$

La figure 2.13 illustre la différence entre la courbe suivant le modèle de Langmuir et la courbe de Henry associée. Cet écart est lié aux paramètres du modèle de Langmuir, et est d'autant plus significative que les valeurs de ces deux paramètres sont élevées.

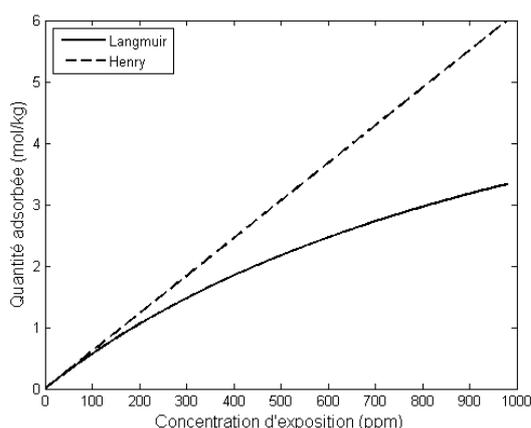


Figure 2.13 Isotherme de Langmuir et sa dérivée en 0 en fonction de la concentration en entrée

La figure 2.14 montre les écarts entre le coefficient de Henry et la dérivée de l'isotherme Langmuir à concentration initiale nulle en fonction de l'échelon de concentration appliquée. L'écart est supérieur à 10% à partir d'une concentration supérieure à 70 ppmv. Un échelon de 100 ppmv est donc acceptable pour considérer être dans le domaine de Henry. Il est difficile de travailler en dessous de cette concentration car le dispositif est limité par le débit du pousse seringue qui fonctionne correctement pour des débits supérieurs à 1  $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ . De plus la précision du GC/FID dans la quantification est aux alentours de 20 ppmv. Il est donc nécessaire pour étudier la diffusivité surfacique à concentration nulle, de travailler avec un échelon de concentration en entrée le plus faible possible tout en faisant un compromis avec les caractéristiques du pilote expérimental et des conditions opératoires.

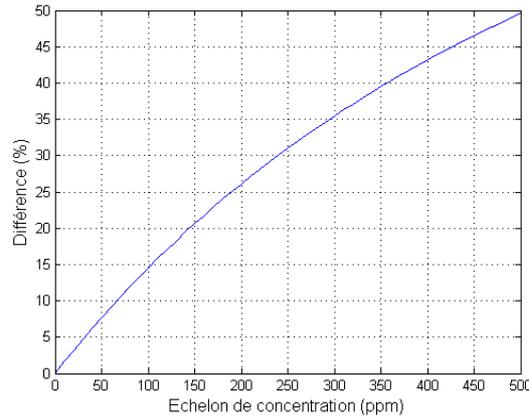


Figure 2.14 Différence entre la dérivée en 0 de l'isotherme de Langmuir et le coefficient de Henry correspondant en fonction de l'échelon de concentration

D'autres sources d'erreurs non développées ici peuvent aussi influencer sur les résultats, comme le choix de l'isotherme ou les valeurs des paramètres du modèle Langmuir.

Dans la partie I, une description du montage expérimental afin de simuler des expositions de cartouche respiratoire à des vapeurs de COV a été donnée. Dans la partie II, une méthode a été développée pour décrire les équilibres d'adsorption par traitement des fronts de percée avec le temps stœchiométrique. La détermination des cinétiques de transfert intraparticulaire par la méthode chromatographique a été développée en partie III. Ces aspects expérimentaux seront utilisés pour décrire la migration des COV dans l'étude de cycle d'utilisation sur colonne qui sera l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

## ***IV. Cycle d'utilisation et diffusion statique***

### ***IV. 1. Protocole opératoire de réutilisation des cartouches***

Les expériences de cycle d'utilisation sur colonne se déroulent en 3 étapes. D'abord, la colonne contenant 3 g de charbon actif propre est exposée pendant une durée  $t_1$ , qui doit être inférieure au temps de claquage mais suffisante pour saturer une grande partie du lit de charbon actif. Une durée d'exposition correspondant à la moitié du temps stœchiométrique a été choisie. Cette première exposition, appelée étape 1, suit le protocole d'adsorption dynamique décrit dans la partie II.1. La colonne est ensuite isolée par ses deux extrémités, et est laissée dans sa position verticale dans l'enceinte à une température de 25 °C (étape 2). Cette étape sera aussi appelée stockage. Après une certaine durée de stockage notée  $t_{stor}$ , la 3<sup>ème</sup> étape, démarrante à  $t_2$ , consiste à exposer la colonne de

nouveau dans les mêmes conditions que l'étape 1 jusqu'à atteindre l'équilibre final. La figure 2.15 résume les différentes étapes du protocole d'exposition en cycle d'utilisation.

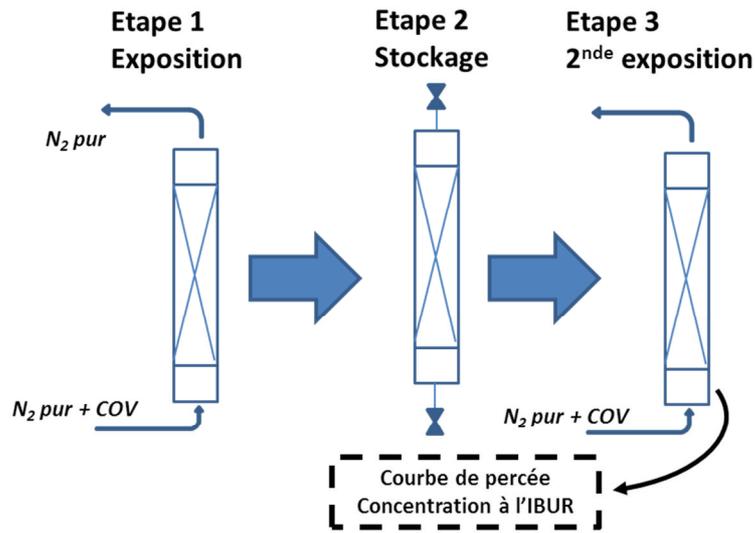


Figure 2.15 Les 3 étapes du protocole d'exposition d'une colonne en cycle d'utilisation

#### IV. 2. Analyse des courbes de percée en cycle d'utilisation

Les concentrations mesurées aux étapes 1 et 3 sont utilisées pour construire les courbes de percée en cycle d'utilisation. Le temps de reprise correspond à la durée de l'étape 1 et constitue le temps attribué au premier point de concentration à l'étape 3. Donc pour établir une courbe de percée en cycle d'utilisation, la concentration mesurée est tracée pour  $t$  entre 0 et  $t_1$  puis après  $t - t_{\text{stor}}$ . Un exemple est donnée en figure 2.16.

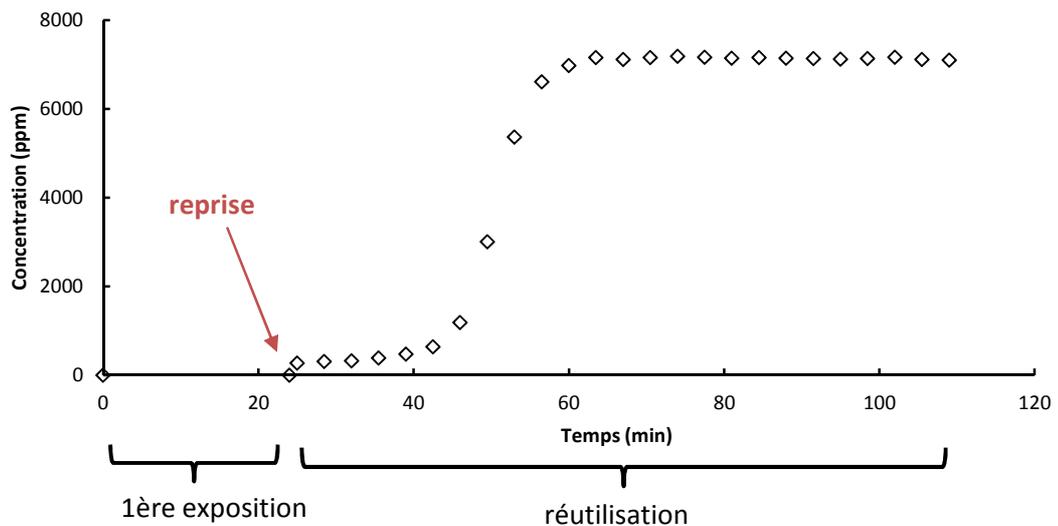


Figure 2.16 Exemple de courbe de percée comportant un cycle d'utilisation

Contrairement aux courbes de percée en flux continu, dès la reprise, une concentration non nulle peut être enregistrée, ce qui se traduit par une discontinuité de la courbe qui peut être visualisée dans la figure 2.16 à la reprise, c'est-à-dire aux premiers instants de l'étape 3. Ce phénomène sera appelé IBUR pour « immediate breakthrough upon reuse », terme introduit par Wood [22], [23] pour signifier qu'une cartouche est déjà percée avant même sa réutilisation. La concentration mesurée à la reprise sera notée  $C_{IBUR}$  (mol.m<sup>-3</sup>). Pendant la période de stockage, le profil de concentration dans le lit de charbon actif évolue dans le temps (figure 2.17). En effet, aucun composé n'est adsorbé dans la partie en aval de la colonne, et les interactions adsorbats/solide étant non covalentes, les COV adsorbés vont migrer pour se rapprocher d'un état stationnaire. L'état stationnaire correspond à un profil de concentration uniforme sur tout le lit. Il peut être défini par  $\xi$ , l'avancement de la progression des COV à travers la colonne.  $\xi$  est égal au rapport de la concentration en COV en sortie de colonne sur la concentration à l'état stationnaire notée  $C_{IBUR\infty}$ . Connaissant la durée d'exposition et en faisant l'approximation que la totalité de la quantité de COV entrant dans la colonne est adsorbée sur le lit de charbon actif (le coefficient de partition entre la phase gaz et solide est très largement favorable à la phase solide pour les systèmes COV/charbon actif),  $C_{IBUR\infty}$  peut être déterminée connaissant les conditions initiales et l'isotherme seulement. Il se déduit par la fonction inverse  $f^{-1}$  de l'expression de l'isotherme d'adsorption :

$$C_{IBUR\infty} = f^{-1}\left(\frac{t_1}{t_s} f(C_0)\right) \quad (2.24)$$

Si  $f$  est exprimée par l'isotherme de Langmuir, la relation devient :

$$C_{IBUR\infty} = \frac{1}{K\left(\frac{1 + KC_0 t_s}{KC_0 t_1} - 1\right)} \quad (2.25)$$

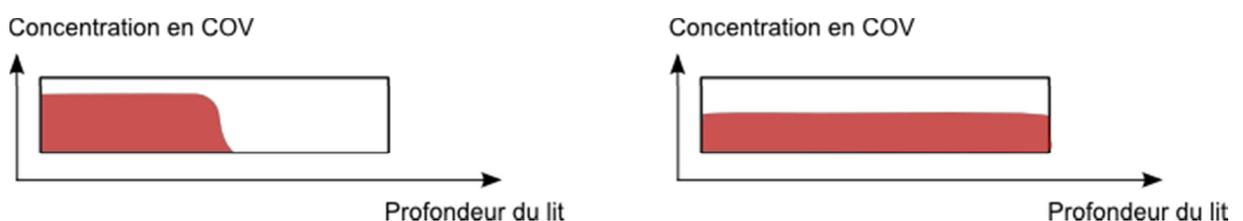


Figure 2.17 Illustration du profil de concentration dans un lit d'adsorbant à l'état initial (gauche) et à l'état stationnaire (droite)

La percée par diffusion statique (SDB) correspond à la concentration en sortie de colonne pendant la phase de stockage. Le tracé d'une SDB expérimentale se fait par la mesure de la concentration en sortie de colonne en début de l'étape 3 à différents temps de stockage  $t_{stor}$ . Cet aspect sera traité de manière approfondie dans le chapitre 5.

Des courbes de percée en cycle d'utilisation pour cyclohexane ont été effectuées en mesurant la concentration avec un analyseur à photo-ionisation (PID) PhoCheck Tiger de Ion Science. Il s'agit d'un détecteur de gaz fonctionnant sur l'ionisation des molécules par rayonnement UV d'une source. Le bombardement de molécules gazeuses par des photons conduit à la formation de cations qui sont détectés par la mesure du courant électrique. L'instrument peut détecter les molécules dont le potentiel d'ionisation est inférieur à l'énergie du photon qui est environ de 10 eV. Il indique la concentration du gaz en équivalent isobutylène (ppmv). La méthode utilisée comporte deux avantages : une résolution très élevée car contrairement au GC/FID, il est possible de mesurer la concentration toutes les secondes, et une sensibilité très importante : il est possible de mesurer des concentrations de COV inférieures à 1 ppmv. En revanche, l'instrument n'est pas très adapté pour mesurer des fortes concentrations, au-dessus de 1000 ppmv. L'étalonnage a montré qu'au-dessus de cette valeur, la relation entre le signal et la concentration de COV n'était plus linéaire. L'étalonnage a été effectué par ajustement du signal avec un polynôme du second degré, ce qui réduit fortement la précision des mesures. Les propriétés du PID utilisé, permettent donc de décrire la phase de percée du cyclohexane à 4000 ppmv et 8000 ppmv avec une plus grande résolution, et de déceler une éventuelle IBUR.

## ***Conclusion***

Un charbon actif PICA extrait d'une cartouche de protection respiratoire Sperian A2 a été utilisé dans ces travaux. Il s'agit d'un charbon actif très microporeux présentant des pores de taille comprise entre 0,5 et 2 nm principalement. Une analyse par TPD révèle une très faible présence de groupements fonctionnels surfaciques, ce qui indique que la surface poreuse est hydrophobe. La microscopie numérique a permis de mettre en avant une hétérogénéité de la dimension des grains dans la cartouche. Pour les besoins de l'étude cinétique, les grains seront assimilés à des sphères solides de diamètre 1,24 mm.

7 COV : acétone, acétonitrile, 2-butanone, cyclohexane, dichlorométhane, éthanol et heptane ont été sélectionnés pour effectuer des percées sur colonne. Ils sont caractérisés par des propriétés différentes : masse molaire, température d'ébullition, polarité, polarisabilité, tension surfacique. Ces propriétés sont essentielles pour interpréter les équilibres et cinétiques d'adsorption.

Un pilote expérimental a été mis en place pour simuler des expositions de cartouche de protection respiratoire. Il consiste à soumettre une colonne de charbon actif à un flux de vapeurs de COV généré par vaporisation. La courbe de percée résultante est la concentration en sortie de colonne mesurée par chromatographie en phase gazeuse. A partir de cette courbe de percée, il est

possible de déterminer le temps de claquage  $t_{10\%}$  et le temps stœchiométrique  $t_s$ . Le premier paramètre est une estimation de la durée de vie d'une cartouche alors que l'exploitation du deuxième sert à construire l'isotherme d'adsorption du système.

Le même pilote a été employé pour étudier la cinétique d'adsorption. Une méthode se basant sur l'équation de Van Deemter et l'analyse des moments d'une percée suite à un échelon de concentration en entrée de colonne, appelée aussi chromatogramme, est proposée pour déterminer le coefficient de diffusion effective à une concentration donnée. Il faut s'assurer que l'échelon soit assez faible pour considérer la linéarité de l'équilibre du système, pour obtenir des mesures de cinétiques fiables. Des échelons d'environ 250 ppmv semblent suffisants pour des faibles concentrations.

La succession de deux expositions, avec une période de stockage entre les deux, constitue une simulation de réutilisation d'une cartouche. Une méthode d'analyse est proposée pour caractériser les risques liés à la réutilisation à travers la définition de paramètres tels que la concentration à l'IBUR  $C_{IBUR}$ , et la percée par diffusion statique SDB.

## Références

- [1] R. Chauveau, « Modélisation multiparamètre du phénomène d'adsorption pour la détermination des temps de percée des cartouches de masques à gaz », PhD thesis, Université de Lorraine, 2014.
- [2] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, et J. J. M. Órfão, « Modification of the surface chemistry of activated carbons », *Carbon*, vol. 37, n° 9, p. 1379-1389, 1999.
- [3] G. S. Szymański, Z. Karpiński, S. Biniak, et A. Świątkowski, « The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon », *Carbon*, vol. 40, n° 14, p. 2627-2639, 2002.
- [4] F. Cosnier, *Contribution à l'étude de l'adsorption et de la désorption de Composés Organiques Volatils Chlorés sur Charbons actifs*. Université Henri Poincaré, Nancy I, 2004.
- [5] S. Brunauer, P. H. Emmett, et E. Teller, « Adsorption of Gases in Multimolecular Layers », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, n° 2, p. 309-319, 1938.
- [6] W. Rudziński, W. A. Steele, et G. Zgrablich, Éd., *Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces*. Amsterdam ; New York: Elsevier, 1997.
- [7] C. Reichardt, « Ion Solvation. Von Y. Marcus. John Wiley, Chichester 1985. XIII, 306 S., geb. £ 42.00. — ISBN 0-471-90756-1 », *Angew. Chem.*, vol. 99, n° 8, p. 826-826, 1987.
- [8] Y. Marcus, *The properties of solvents*. Chichester ; New York: Wiley, 1998.
- [9] A. Golovoy et J. Braslaw, « Adsorption of Automotive Paint Solvents On Activated Carbon: I. Equilibrium Adsorption of Single Vapors », *J. Air Pollut. Control Assoc.*, vol. 31, n° 8, p. 861-865, 1981.
- [10] K. E. Noll, D. Wang, et Ting Shen, « Comparison of three methods to predict adsorption isotherms for organic vapors from similar polarity and nonsimilar polarity reference vapors », *Carbon*, vol. 27, n° 2, p. 239-245, 1989.
- [11] G. O. Wood, « Affinity coefficients of the Polanyi/Dubinin adsorption isotherm equations: A review with compilations and correlations », *Carbon*, vol. 39, n° 3, p. 343-356, 2001.
- [12] J. Wu, M. E. Strömqvist, O. Claesson, I. E. Fängmark, et L.-G. Hammarström, « A systematic approach for modelling the affinity coefficient in the Dubinin-Radushkevich equation », *Carbon*, vol. 40, n° 14, p. 2587-2596, 2002.
- [13] A. Cohen, « A correlation between polarizabilities and atomic and molecular dimensions », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 68, n° 1, p. 166-169, 1979.
- [14] E. Charney, « On the correlation between polarizabilities and molecular dimensions », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 75, n° 3, p. 599-601, 1980.
- [15] « Pure component properties ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.cheric.org/research/kdb/>. [Consulté le: 10-oct-2016].
- [16] A. Malek, S. Farooq, M. N. Rathor, et K. Hidajat, « Effect of velocity variation due to adsorption-desorption on equilibrium data from breakthrough experiments », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 50, n° 4, p. 737-740, 1995.
- [17] S. F. A. Malek, « Determination of Equilibrium Isotherms Using Dynamic Column Breakthrough and Constant Flow Equilibrium Desorption », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 41, no 1, 1996.
- [18] S. Brandani et D. M. Ruthven, « Analysis of ZLC desorption curves for gaseous systems », *Adsorption*, vol. 2, n° 2, p. 133-143, 1996.
- [19] H. Kabir, *Adsorption de mélanges de gaz en lit fixe, modulée en température et en pression*. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1993.
- [20] E. Glueckauf et J. I. Coates, « 241. Theory of chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation », *J. Chem. Soc. Resumed*, n° 0, p. 1315-1321, 1947.

- [21] E. Glueckauf, « Theory of chromatography. Part 10.-Formulae for diffusion into spheres and their application to chromatography », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 51, n° 0, p. 1540-1551, 1955.
- [22] G. O. Wood et R. Kissane, « Reusability study with organic vapor air-purifying respirator cartridges », *Dev. Eng. Sci. Conf. Chem. Biol. Def. Res. Edgewood MD*, 1997.
- [23] G. O. Wood et J. L. Snyder, « Estimating Reusability of Organic Air-Purifying Respirator Cartridges », *J. Occup. Environ. Hyg.*, vol. 8, n° 10, p. 609-617, 2011.

## ***Chapitre 3 Equilibre d'adsorption et transfert de matière dans un lit de charbon actif***

Pour déterminer les temps d'utilisation d'une cartouche de masque à gaz et son comportement pendant la phase de non utilisation, il est nécessaire de modéliser l'exposition d'un lit de charbon actif à des vapeurs de COV. Le système est caractérisé par un équilibre entre les phases à l'état stationnaire. Les équilibres d'adsorption monoconstituants avec le charbon actif sont modélisés pour 7 COV. Ensuite des modèles d'équilibre d'adsorption multiconstituant seront développés et appliqués pour les mélanges acétone/éthanol, éthanol/cyclohexane et cyclohexane/heptane. En deuxième partie, l'étude des transferts de matière dans le gaz et dans la particule de charbon actif sera développée pour décrire les cinétiques d'adsorption. Les deux aspects équilibre et cinétique seront indispensables pour modéliser les percées dans les chapitres 4 et 5.

## ***I. Equilibre d'adsorption de vapeur de COV sur charbon actif***

Les modèles d'équilibre d'adsorption de Langmuir et DR ont été présentés dans le chapitre 1. Dans le chapitre 2, la méthode de mesure d'isotherme a été développée à partir de courbe de percée d'une colonne de charbon actif exposé à un flux des vapeurs de COV. Les résultats d'équilibre expérimentaux vont tout d'abord être présentés, puis calculés suivant deux modèles en corps pur. De la même manière, les équilibres de mélanges binaires sur le charbon actif PICA seront étudiés et modélisés par une extension du modèle de Langmuir. Ces isothermes seront comparées à deux modèles implicites pour tester leur validité.

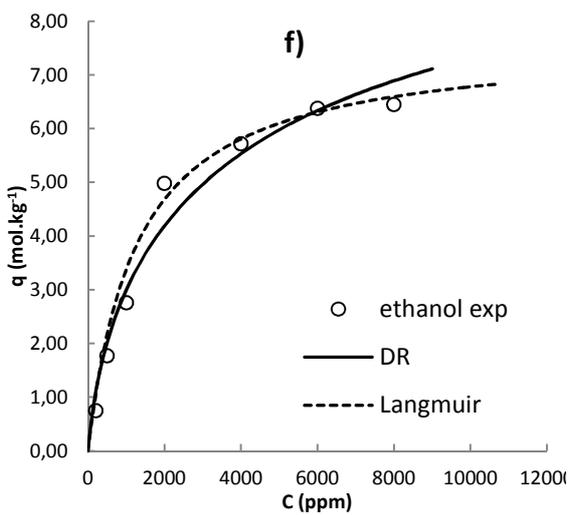
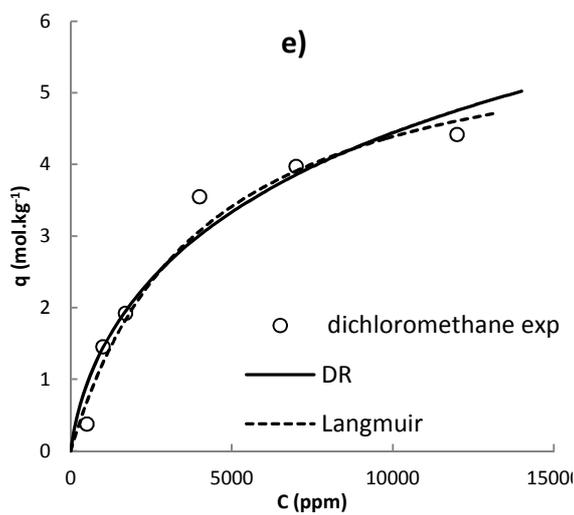
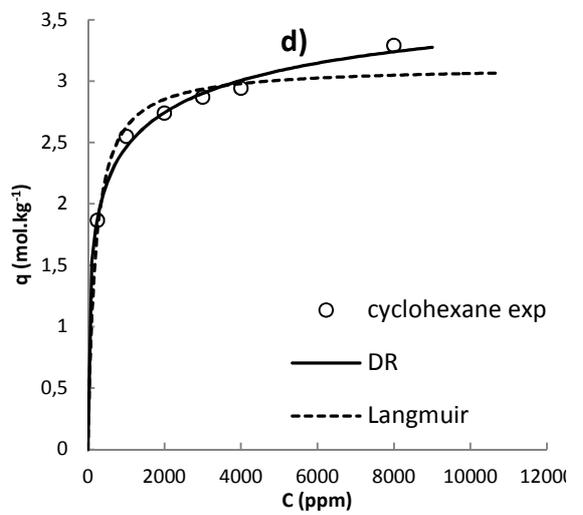
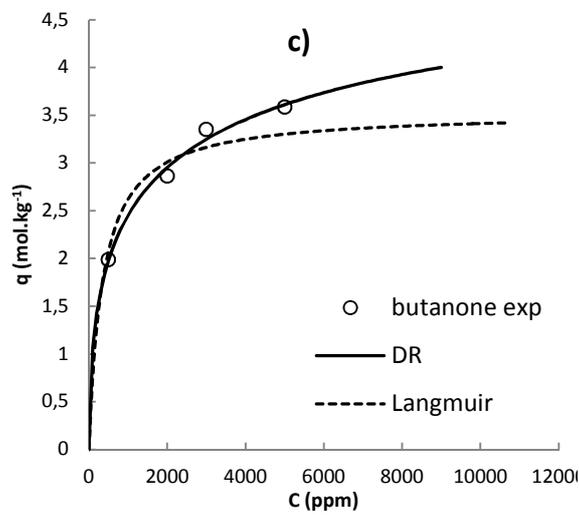
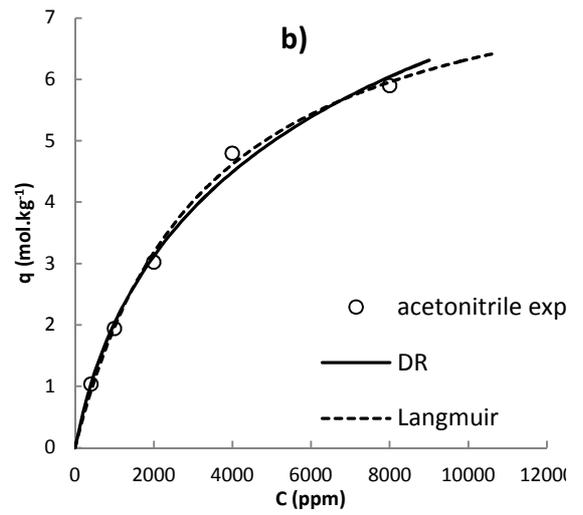
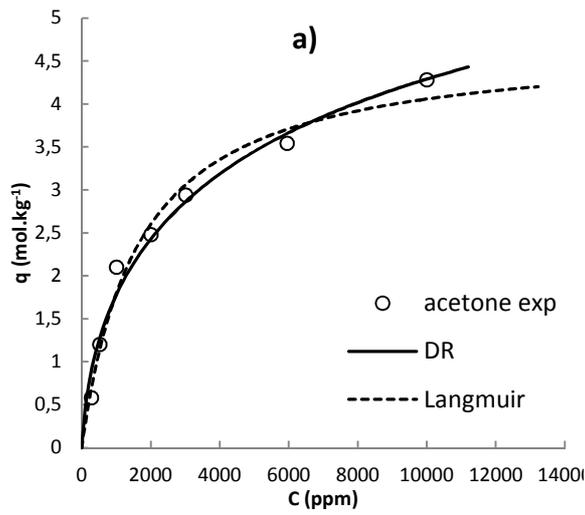
### ***I. 1. Isothermes d'adsorption monoconstituantes***

Les isothermes de 7 COV suivant les modèles de Langmuir et DR ont été tracées pour comparer leur capacité à reproduire les équilibres d'adsorption des COV sur charbon actif PICA. Ces deux modèles contiennent deux paramètres qui ont été ajustés aux points expérimentaux :  $q_m$  et  $K$  pour le modèle de Langmuir en équation (1.36),  $W_0$  et  $B$  pour le modèle DR où  $B$  est le produit de  $\beta$  et  $E_0$  (équation (1.40)). Suivant cette approche non prédictive,  $B$  pour chaque COV n'est pas en relation avec un composé de référence et  $W_0$  n'est pas lié aux caractéristiques de l'adsorbant. Les paramètres ajustés des isothermes selon Langmuir et DR sont répertoriés dans le tableau 3.1. La capacité d'adsorption maximale calculée par le modèle DR est largement supérieure à celle par le modèle de Langmuir. Le choix du modèle d'équilibre peut donc influencer notablement des paramètres descriptifs du système COV/adsorbant comme  $q_m$  ou  $\theta$ .

*Tableau 3.1 Paramètres ajustés des isothermes de Langmuir et de DR de 7 COV sur charbon actif PICA*

<b>COV</b>	<b><math>q_m</math> (mol.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>K (m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>q_m</math> (mol.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\beta E_0</math> (J.mol<sup>-1</sup>)</b>
Acétone	4,72	15	6,99	12106
Acétonitrile	8,40	7	10,10	10075
2-Butanone	3,53	70	4,91	11420
Cyclohexane	3,12	130	3,70	9371
Dichlorométhane	6,15	6	9,60	14296
Ethanol	7,63	19	9,41	18877
Heptane	2,46	548	2,90	20950

Les isothermes modélisées pour les 7 COV sur le charbon actifs PICA présentées en figure 3.1 montrent que le modèle DR décrit mieux les équilibres d'adsorption du cyclohexane et de la 2-butanone tandis que le modèle de Langmuir est plus correct pour l'heptane. Pour les autres systèmes, les deux modèles sont équivalents et en adéquation avec les isothermes expérimentales.



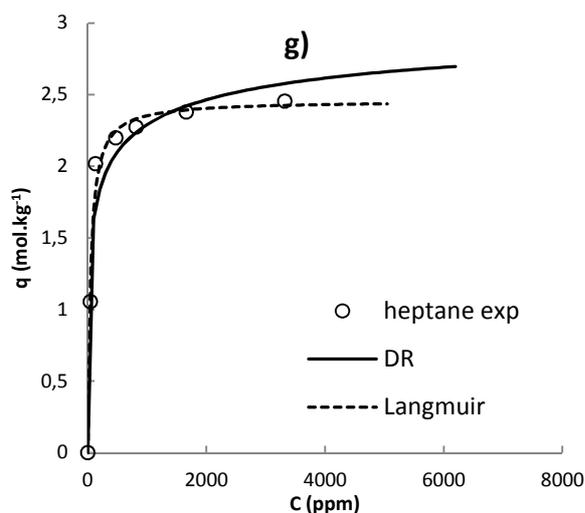


Figure 3.1 Isothermes d'équilibre d'adsorption de : a) acétone, b) acétonitrile, c) 2-butanone, d) cyclohexane, e) dichlorométhane, f) éthanol et g) heptane sur charbon actif PICA suivant les modèle de Langmuir et de DR

Pour les composés ayant une faible affinité pour le charbon actif (acétone, acétonitrile, dichlorométhane et éthanol), le remplissage total des pores est loin d'être atteint : la variation de  $q$  avec  $C$  reste encore forte même au-dessus de 6000 ppmv. La différence entre les deux modèles peut se visualiser à des taux de remplissage élevés. Globalement,  $q$  varie moins fortement avec  $C$  suivant le modèle de Langmuir que dans le modèle de DR. Aussi, à forte concentration de vapeur, les quantités adsorbées du modèle de Langmuir se situent en dessous de celles suivant le modèle DR. Ainsi, le modèle de Langmuir décrit correctement les équilibres de type I pour les COV qui ont une très forte affinité avec le charbon actif comme l'heptane. L'isotherme selon DR met plus l'accent sur l'hétérogénéité de la microporosité, d'où une variation de la quantité adsorbée moins accentuée que le modèle de Langmuir.

Le paramètre du volume microporeux disponible  $W_0$  du modèle DR peut être directement relié au paramètre  $q_m$  du modèle Langmuir, en exprimant le volume adsorbé par une quantité grâce au volume molaire  $V_m$  de l'état adsorbé du COV à partir du volume moléculaire de Van der Waals  $V_{vdw}$  (tableau 2.4), qui est plus pertinent que le volume moléculaire intrinsèque dans les milieux confinés. Le tableau 3.1 montre que la quantité adsorbée calculée à partir de  $W_0$  du modèle DR est supérieure pour les 7 COV par rapport au paramètre ajusté dans le modèle Langmuir. Les valeurs de  $W_0$  déterminées à partir du modèle DR pour chaque COV dans la figure 3.2, sont largement inférieures au volume microporeux  $0,451 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  de l'adsorbant  $V_\mu$  (tableau 2.1), environ d'un facteur deux.

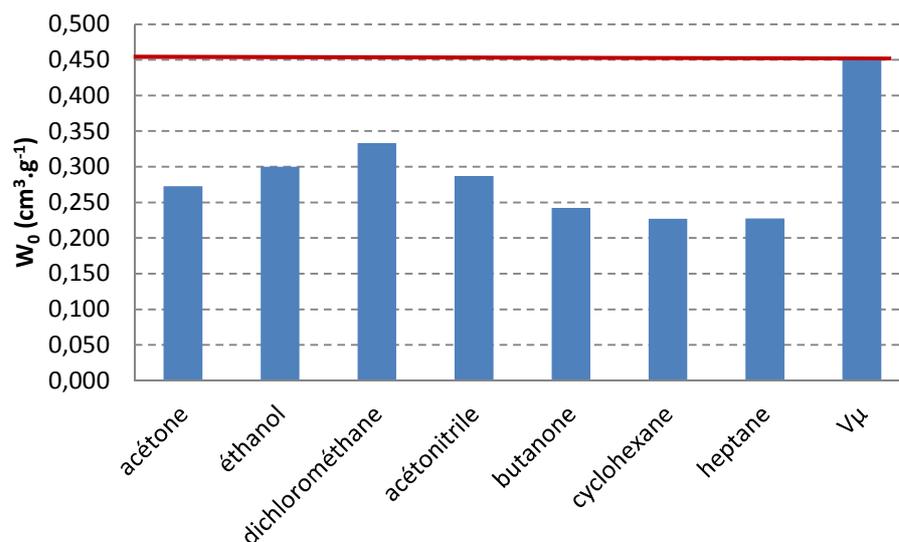


Figure 3.2 Volume maximal  $W_0$  occupé par les 7 COV déterminé par le modèle de DR et volume microporeux  $V\mu$  total pour un gramme de charbon actif PICA

Cette observation est d'autant plus significative pour les COV les plus volumineux : 2-butanone, cyclohexane et heptane. Ces deux points peuvent donner deux indications sur l'adsorption des COV dans le charbon actif. D'abord, l'adsorption se fait seulement sur une partie des micropores, les plus énergétiques préférentiellement. Tout le volume disponible ne peut être occupé. Les ultramicropores, de tailles inférieures à 0,5 nm sont moins accessibles pour les COV volumineux (cf distribution taille des pores en figure 2.4) comme la 2-butanone, le cyclohexane et l'heptane. L'adsorption des COV qui ont le moins d'affinité avec la surface : l'acétone, le dichlorométhane et l'acétonitrile, paraît plus limitée dans les micropores moins énergétiques, c'est-à-dire dont les largeurs de pores sont proches de 2 nm. Néanmoins leurs valeurs de  $W_0$  se situent autour de 0,300 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, ce qui montre que ces COV s'adsorbent plus quantitativement. Alors que les COV plus volumineux, la 2-butanone, le cyclohexane et l'heptane, occupent un volume plus restreint, se situant en dessous de 0,250 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> (figure 3.2). La prise en compte de la compacité dans les milieux confinés accentue ces effets qui proviennent en partie de l'arrangement des COV adsorbés dans un milieu confiné. Le volume microporeux étant déterminé par l'adsorption du N<sub>2</sub> à 77 K, une molécule de taille bien inférieure aux COV, celui-ci est donc supérieur au volume maximal occupé par les COV [1]. Le paramètre  $W_0$  ajusté pour chaque COV semble toutefois vraisemblable et des valeurs similaires ont été déterminées pour l'adsorption de l'hexane et l'acétone sur un charbon actif [2]. L'importance de la taille des COV est mise en avant dans les travaux de Lashaki et al. (2012) dans le modèle DR [3]. Ils ont montré que le choix du composé de référence pour fixer le paramètre  $W_0$  et évaluer  $\beta$ , est basé sur le diamètre cinétique. Cela confirme que N<sub>2</sub> ne peut être pris comme composé de référence pour la détermination du paramètre  $W_0$  du modèle DR.

Les équilibres de 7 COV sur le charbon actif PICA ont été discutés dans cette partie. Les deux modèles Langmuir et DR ont été comparés. Dans l'intervalle de concentration étudiée, les deux modèles sont capables de décrire les isothermes correctement, le modèle de DR étant légèrement plus adapté. Ce dernier est très répandu et permet de décrire des isothermes de manière plus large, de Type I ou V, et est adapté pour des adsorbants microporeux hétérogènes. Le paramètre  $W_0$  ajusté du modèle DR a aussi permis de relier la dimension des COV aux quantités adsorbées. Néanmoins, en simulation de procédés d'adsorption, les équilibres décrits par des expressions analytiques dérivables en 0 seront à privilégier, ce qui n'est pas le cas du modèle de DR. Le modèle d'équilibre monoconstituant adopté dans la thèse, sera le modèle de Langmuir. Il a pour avantage d'être dérivable en 0, et son expression dérivée peut être facilement appliquée en cinétique où être facilement étendue aux modèles d'équilibre multiconstituant.

## ***1. 2. Equilibre d'adsorption multiconstituant***

Dans cette partie, 3 modèles d'équilibre de mélange de COV seront décrits. Le premier donne une expression analytique des quantités adsorbées de chaque constituant et est une extension du modèle d'équilibre monoconstituant de Langmuir noté modèle EL. Les deux autres sont deux modèles implicites : Ideal Adsorption Solution (IAS), et Vacancy Solution Theory (VST). Le modèle EL utilisé dans ces travaux sera ensuite comparé aux deux modèles implicites.

### ***1. 2. 1. Modèle de Langmuir Etendu (EL)***

La concentration à l'équilibre pour un composé  $i$  notée  $q_i$ , en mélange avec  $N$  espèces au total suit selon le modèle de Langmuir l'expression suivante :

$$q_i = q_{s,i} \frac{K_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^N K_j C_j} \quad (3.1)$$

$q_{s,i}$  étant la capacité d'adsorption en mélange. L'expression de la concentration dans la phase adsorbée dans le cas d'un mélange binaire constitué des espèces  $i$  et  $j$  sera:

$$q_i = q_{s,i} \frac{K_i C_i}{1 + K_i C_i + K_j C_j} \quad (3.2)$$

Cette expression dérive directement de l'isotherme de Langmuir. Elle est communément utilisée pour décrire les équilibres dans les modèles d'adsorption dynamique, car son expression est analytique, simple et facilement extrapolable à d'autres systèmes connaissant simplement l'expression de l'isotherme de Langmuir de chaque espèce présente dans le mélange. Cette approche n'est cependant pas en conformité avec les lois thermodynamiques si  $q_{s,i}$  est pris égale à  $q_{m,i}$  la

capacité maximale d'adsorption selon le modèle de Langmuir d'équilibre monoconstituant [4], car les isothermes ne sont pas correctement décrites lorsque les  $q_{m,i}$  sont très différentes entre les constituants. Il est donc nécessaire de trouver une expression de  $q_{s,i}$  adaptée. L'équilibre est thermodynamiquement valide si les valeurs de capacités d'adsorption en mélange des deux espèces  $q_{s,i}$  et  $q_{s,j}$  sont égales à une même capacité  $q_{s,ij}$  à n'importe quelle composition de la phase solide. Une condition valide est suggérée par Do :

$$\frac{1}{q_{s,i}} = \frac{1}{q_{s,j}} = \frac{1}{q_{s,ij}} = \frac{x_i}{q_{m,i}} + \frac{x_j}{q_{m,j}} \quad (3.3)$$

avec  $x_i$  et  $x_j$  les fractions molaires des espèces  $i$  et  $j$  respectivement dans la phase adsorbée. Ainsi, l'expression du modèle d'isotherme binaire EL couplée aux conditions sur  $q_{s,i}$  et  $q_{s,j}$ , est en accord avec la théorie thermodynamique de l'IAS [5]. Les détails de la démonstration sont disponibles dans [4].

## ***1. 2. 2. Modèle Vacancy Solution Theory pour les mélanges binaires de COV***

Le modèle implicite VST a été présenté par Suwanayuen et Danner (1980) [6], [7] pour décrire les équilibres d'adsorption. Les étapes importantes du modèle sont données pour les isothermes monoconstituantes et multiconstituantes.

### ***1. 2. 2. 1. Modèle VST pour les isothermes monoconstituante et multiconstituante***

L'adsorbat dans la phase gaz et dans la phase adsorbée est considéré comme une solution dans un solvant hypothétique nommé lacune. Ces lacunes sont définies comme des sites d'adsorption qui peuvent être occupées par des molécules d'adsorbats. Les propriétés de la phase condensée sont exprimées par les propriétés d'excès de surface divisible. Enfin l'équilibre du système est maintenu par les tensions superficielles entre les phases. L'expression de l'isotherme monoconstituante est issue des équations d'état et des équations d'adsorption de Gibbs (détails en annexe B.1) :

$$P = \left( \frac{n_1^{S\infty}}{b_1} \frac{\theta}{1-\theta} \right) \left[ \left( \Lambda_{13} \frac{1-(1-\Lambda_{31})\theta}{\Lambda_{13} + (1-\Lambda_{13})\theta} \right) \exp \left( \frac{\Lambda_{31} - (1-\Lambda_{31})\theta}{1-(1-\Lambda_{31})\theta} - \frac{1-(1-\Lambda_{13})\theta}{\Lambda_{13} + (1-\Lambda_{13})\theta} \right) \right] \quad (3.4)$$

Le premier terme à droite de l'égalité correspond à l'équation de l'isotherme de Langmuir, le second est le facteur de correction. Il provient de la non-idéalité du mélange adsorbat/solvant (solvant étant attribué à un site vacant) par le modèle VST en relation avec les interactions à l'interface gaz/adsorbant. L'expression de l'isotherme est fonction de  $\theta$  et est décrite par 4 paramètres :  $n_1^{S\infty}$ ,  $b_1$ ,  $\Lambda_{31}$  et  $\Lambda_{13}$ , qui peuvent être obtenus par ajustement avec les données expérimentales. Les deux premiers pouvant être associés au paramètre  $q_m$  du modèle de Langmuir et à la constante de Henry respectivement ; les deux derniers constituent des paramètres d'interaction de surface qui sont

propres au système à l'équilibre d'adsorption monoconstituant. Les paramètres  $\Lambda_{13}$  et  $\Lambda_{31}$  des isothermes d'équilibre monoconstituant VST des 4 COV des mélanges étudiés, ont été ajustés aux points expérimentaux. Les valeurs obtenues sont récapitulées dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 Paramètres du modèle d'équilibre VST monoconstituant pour les 4 COV des mélanges bi-constituants

Solvant	$\Lambda_{13}$	$\Lambda_{31}$	*Chaleur intégrale d'adsorption (kJ.mol <sup>-1</sup> )
éthanol	0,3108	1,1001	48,6
acétone	0,2746	1,1444	50,6
cyclohexane	0,8973	1,0915	55,4
heptane	0,3848	1,1192	72,9

\*D'après Pré et al. 2002 [8]

L'isotherme multiconstituante est déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption monoconstituante décrite par l'équation (3.4). Les compositions dans la phase gaz et la phase adsorbée sont gouvernées par les équilibres thermodynamiques et la non-idéalité du mélange qui peut être décrite par les équations de Wilson (cf annexe B relation (B.11)) pour exprimer les coefficients d'activité. Le modèle initial décrit les équilibres de mélanges en négligeant les interactions latérales, cependant cet effet peut être inclus [7]. L'équilibre d'adsorption d'un système binaire est vu comme un mélange ternaire dans la VST, le 3<sup>ème</sup> composé étant la solution vacante. Le potentiel chimique  $\mu_i^S$  du composé i sujet à un champ de force de la part de la surface de l'adsorbant s'écrit :

$$\mu_i^S = \mu_i^{0S} + RT \ln(\gamma_i^S x_i) + \pi \bar{a}_i \quad (3.5)$$

$\mu_i^{0S}$  le potentiel chimique à l'état de référence du solide,  $\gamma_i^S$  le coefficient d'activité,  $x_i$  la fraction molaire dans la phase adsorbée,  $\pi$  la pression d'étalement, et  $\bar{a}_i$  la surface molaire partielle qui est le rapport entre la surface spécifique et la quantité adsorbée. L'expression du potentiel dans la phase gaz  $\mu_i^g$  pour un mélange de gaz s'écrit :

$$\mu_i^g \Phi_i y_i P = \gamma_i^S x_i \exp\left(\mu_i^{0S} - \frac{\mu_i^{0g}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\pi \bar{a}_i}{RT}\right) \quad (3.6)$$

$\mu_i^{0g}$  le potentiel chimique à l'état de référence du gaz et  $\Phi_i$  le coefficient de fugacité de l'espèce i dans le mélange gazeux. Après égalité des potentiels et développements des équations d'état l'expression de l'isotherme multiconstituant conduit à :

$$\Phi_i y_i P = \gamma_i^S x_i n_m^S \frac{n_i^{S,\infty}}{n_m^{S,\infty}} \frac{\Lambda_{i3}}{b_i} \exp(\Lambda_{i3} - 1) \exp\left(\frac{\pi a_i}{RT}\right) \quad (3.7)$$

où  $n_m^S$  et  $n_m^{S,\infty}$  sont respectivement la quantité adsorbée et la quantité maximale dans le mélange dans la phase adsorbée. Les détails de la démonstration sont disponibles en annexe B.2.

### 1. 2. 2. Influence de la composition sur les isothermes de mélanges binaires de COV

Comme il a été vu dans le paragraphe précédent, l'isotherme par le modèle VST est établie à partir de la composition dans la phase adsorbée. La méthode de calcul des isothermes d'adsorption de mélanges binaires est donnée en annexe B.3. Les graphes suivants présentent les isothermes modélisées des 3 mélanges étudiés dans cette thèse à savoir : acétone/éthanol, éthanol/cyclohexane et cyclohexane/heptane. Un diagramme isotherme est tracé pour une concentration totale fixe dans la phase gaz, et par incrément de 10 % de la fraction dans la phase adsorbée d'un des deux COV du mélange, en fonction de la concentration de vapeur d'un des constituants du mélange.

Le croisement des deux courbes de l'isotherme du mélange éthanol/cyclohexane, correspond à l'égalité des fractions molaires dans la phase adsorbée. Selon les isothermes données en figure 3.3, l'équilibre du mélange est favorable à l'éthanol pour des concentrations de vapeur ( $C_{tot}$ ) de 2000 ppmv et 8000 ppmv. Cette tendance est d'autant plus marquée que  $C_{tot}$  augmente.

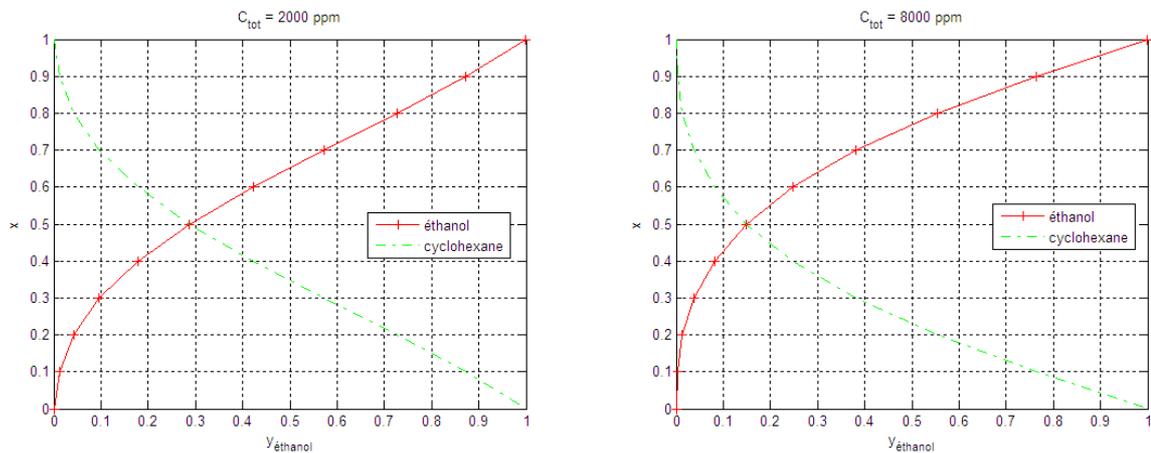


Figure 3.3 Isothermes d'équilibre suivant le modèle VST du mélange éthanol/cyclohexane sur charbon actif PICA, à différentes concentrations totales

Mais à plus faible concentration comme le montre l'isotherme du même mélange pour  $C_{tot} = 200$  ppmv en figure 3.4, l'isotherme de mélange devient plus favorable au cyclohexane. Les résultats présentés ici montrent que les équilibres d'adsorption suivant le modèle VST peuvent varier fortement avec la concentration totale en vapeur. En effet, à forte concentration, le modèle VST prédit une préférence de quantité adsorbée pour l'éthanol du fait de la valeur élevée de  $q_m$  (cf

tableau 3.1). A faible concentration totale, le coefficient de Langmuir  $K$  élevé du cyclohexane joue un rôle plus important qu'à forte concentration. Dans les diagrammes isothermes en figure 3.3 et figure 3.4, il a été considéré un nombre de coordination  $z$  égal à 3. Ce paramètre est explicité plus en détail dans le paragraphe suivant.

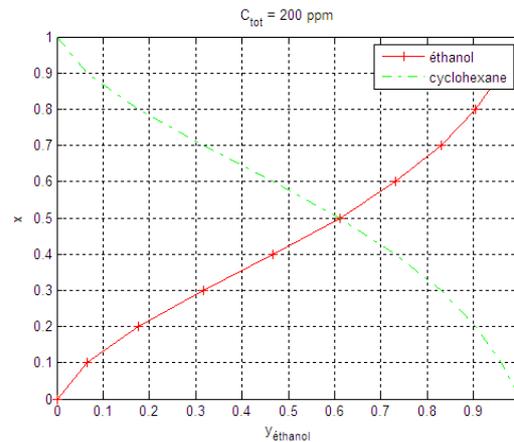


Figure 3.4 Isothermes d'équilibre suivant le modèle VST du mélange éthanol/cyclohexane sur charbon actif PICA, à une concentration totale de 200 ppmv

### I. 2. 2. 3. Influence de la non-idéalité du mélange sur les isothermes de mélanges binaires de COV

Le modèle VST prend en compte la non-idéalité de mélange via les interactions entre molécules adsorbées à travers les paramètres d'interactions latérales  $\Lambda_{12}$  et  $\Lambda_{21}$  (relations (B.9), (B.10) et (B.11) en annexe B). Le calcul de  $\Lambda_{12}$  et  $\Lambda_{21}$  fait intervenir d'autres coefficients dont les expressions sont données par Reid et al (1977) [9] (annexe B.2) : le nombre de coordination  $z$  et les chaleurs isostériques d'adsorption des constituants. Les chaleurs isostériques étant extraites des travaux de Pré et al. 2002 [8], le seul paramètre descriptif est  $z$  qui vaut environ 3 [10]. Les isothermes en figure 3.5 montrent l'influence de  $z$  pour une concentration en vapeur de 500 ppmv et 8000 ppmv.

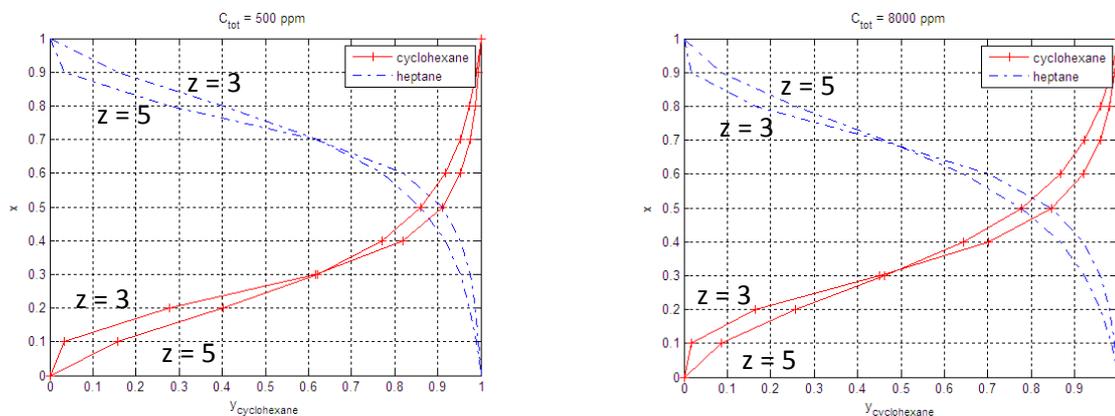


Figure 3.5 Isothermes d'équilibre suivant le modèle VST du mélange cyclohexane/heptane sur charbon actif PICA, pour deux valeurs du nombre de coordination  $z$

Les fractions des différentes compositions de vapeur de COV étudiées durant la thèse sont comprises entre 0,2 et 0,8. La figure 3.5 montre que les écarts entre les fractions molaires calculées dans la phase solide suivant les deux valeurs de  $z$  différentes restent limités. Par conséquent,  $z = 3$  sera arbitrairement pris dans le calcul des isothermes suivant le modèle VST dans ce qui va suivre.

#### ***1. 2. 2. 4. Influence des paramètres des isothermes monoconstituantes sur l'équilibre de mélanges***

Les isothermes modélisées en figure 3.6 montrent une préférence notable pour éthanol et heptane pour le charbon actif PICA dans les mélanges acétone/éthanol et cyclohexane/heptane respectivement. Cette préférence est plus marquée que pour le mélange éthanol/cyclohexane pour  $C_{tot}$  à 2000 ppmv (figure 3.3 à gauche). Pour le mélange acétone/éthanol, le paramètre  $q_m$  de l'éthanol est largement supérieur à celui de l'acétone. Un constat similaire est observé pour le cyclohexane/heptane où le diagramme montre un équilibre très favorable pour l'heptane du fait d'un coefficient  $K$  très élevé pour heptane. En s'appuyant sur l'étude de l'équilibre éthanol/cyclohexane (figure 3.3 et figure 3.4), le paramètre  $q_m$  paraît le plus influant dans les isothermes de mélanges à des concentrations supérieures à 1000 ppmv environ.

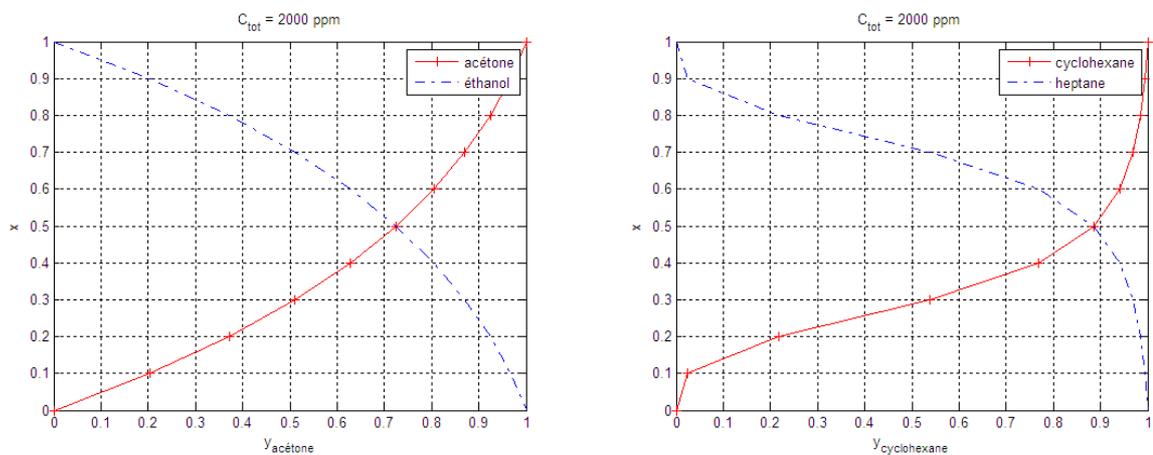


Figure 3.6 Isothermes mélange d'équilibre suivant le modèle VST des mélanges acétone/éthanol (gauche) et cyclohexane/heptane (droite) sur charbon actif PICA, à  $C_{tot} = 2000$  ppmv

### ***1. 2. 3. Modèles d'équilibre de mélanges Ideal Adsorbed Solution (IAS)***

#### ***1. 2. 3. 1. Théorie de l'approche IAS***

Le modèle IAS a été introduit par Myers et Prausnitz en 1965 [5]. L'isotherme issue de ce modèle est implicite, car elle nécessite de résoudre un système d'équations pour parvenir à la composition à l'équilibre des phases d'un système multiconstituant.

Dans la théorie de l'IAS, le coefficient d'activité vaut 1, ainsi l'équation d'équilibre s'écrit :

$$Py_i = x_i P_i^0(\pi) \quad (3.8)$$

$P_i^0$  est la pression à l'équilibre monoconstituant à pression d'étalement  $\pi$ ,  $\gamma_i$  la fraction molaire dans la phase gaz et  $x_i$  la fraction molaire dans la phase adsorbée. Cette relation est analogue à la loi de Raoult pour décrire les équilibres liquide vapeur.  $P_i^0$  est définie comme la pression du composé  $i$  seul en phase gaz en équilibre avec le solide, à une pression d'étalement  $\pi$  et une température  $T$  données. La composition dans la phase adsorbée est déduite de l'expression de la grandeur molaire extensive des aires spécifiques  $a$  avec les grandeurs molaires  $a^0$  de chaque composé :

$$a = x_1 a_1^0 + x_2 a_2^0 \quad (3.9)$$

La surface molaire spécifique ne varie pas à  $\pi$  et  $T$  fixées puisque  $\gamma_i=1$ , on peut donc écrire :

$$\Delta a^m(T, P, \dots, x_i, \dots) = RT \sum_i x_i \left( \frac{\partial \ln(\gamma_i^s)}{\partial \pi} \right)_{T, x_i} = 0 \quad (3.10)$$

Sachant que l'expression de la variation de l'aire spécifique molaire de Gibbs pour un mélange est:

$$a^m(T, P, \dots, x_i, \dots) = a(T, P, \dots, x_i, \dots) + \sum_i x_i a_i^0(T, \pi) \quad (3.11)$$

la quantité totale adsorbée par unité massique d'adsorbant peut s'exprimer ainsi :

$$\frac{1}{q} = \frac{x_1}{q_1^0} + \frac{x_2}{q_2^0} \quad (3.12)$$

$q_i^0$  étant la concentration de l'adsorbat  $i$  pur en équilibre avec la pression fictive  $P_i^0$ . Finalement, la composition de la phase adsorbée peut être déterminée sachant la composition  $P_1$  et  $P_2$  dans la phase gaz. Les détails sur la théorie sont donnés en annexe C.1.

Le modèle Real Adsorption Solution (RAS) est une généralisation de la théorie IAS, s'il est supposé que le mélange à l'état adsorbé est non idéal. Le modèle RAS suppose que le coefficient d'activité n'est pas égal à 1. Il se base sur les mêmes étapes de calcul précédentes en prenant en compte l'expression des coefficients d'activité  $\gamma_i$  pour chaque constituant. Plusieurs modèles existent pour déterminer  $\gamma_i$ : Wilson, UNIQUAC, Margules etc... L'expression du coefficient de Wilson est donnée par la relation (B.4) en annexe B.

### ***1. 2. 3. 2. Isothermes de mélanges binaires de COV sur charbon actif PICA suivant le modèle IAS***

Contrairement au modèle VST, le diagramme est établi en faisant varier la composition dans la phase gazeuse. Dans les diagrammes qui vont être présentés, les concentrations totales en vapeur

$C_{tot}$  ont été fixées pour les mélanges éthanol/cyclohexane (figure 3.7), acétone/éthanol (figure 3.8) et cyclohexane/heptane (figure 3.9). Le modèle d'équilibre de mélange selon IAS requiert l'expression de l'isotherme monoconstituante de chaque composé. Les isothermes d'équilibre modélisées des 3 mélanges ont été déterminées en considérant le modèle de Langmuir dont les paramètres sont donnés dans le tableau 3.1.

L'isotherme du mélange éthanol/cyclohexane à 5000 ppmv de COV vapeurs (figure 3.7), donne le composé éthanol favorable. Ce résultat est surprenant vu les propriétés du cyclohexane qui devraient lui donner une meilleure affinité avec la surface du charbon actif (chapitre 2). Malgré aussi un paramètre de Langmuir  $K$  bien supérieur, une préférence de l'adsorption de l'éthanol est observée au-dessus de 2000 ppmv de COV vapeurs.

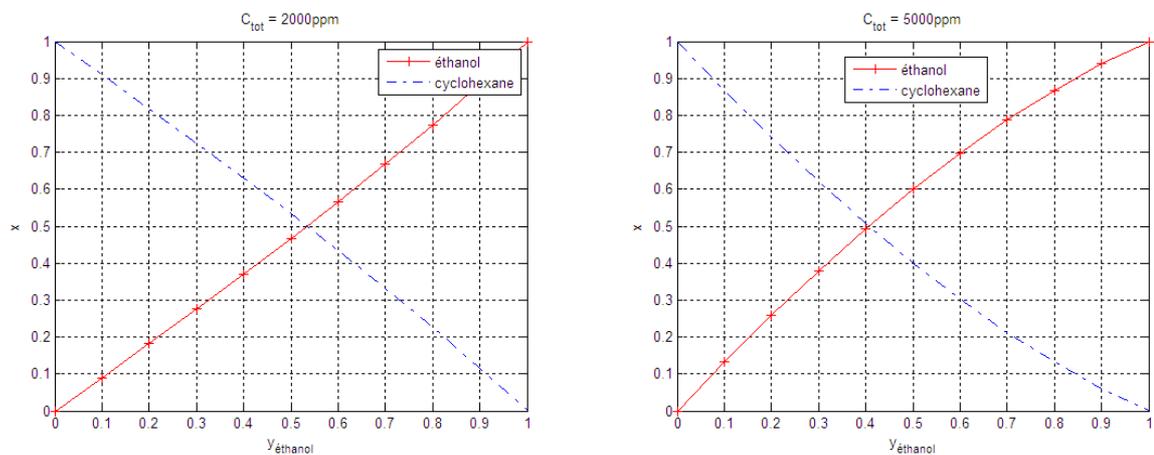


Figure 3.7 Diagrammes isothermes du mélange éthanol/cyclohexane sur charbon actif modélisés par IAS à deux concentrations totales de vapeur

Pour acétone/éthanol, à 2000 ppmv et 5000 ppmv de COV vapeurs (figure 3.8), l'isotherme du mélange est favorable à l'éthanol. Par exemple pour  $C_{tot} = 5000 \text{ ppmv}$  et  $y_{\text{acétone}} = 0,8$  correspondant au mélange 4000/1000, les fractions molaires  $x$  des deux constituants calculées selon IAS sont proches de 0,5. En revanche à forte concentration d'éthanol,  $y_{\text{acétone}} = 0,2$ , la phase adsorbée est principalement constituée d'éthanol à hauteur de 90 % environ.

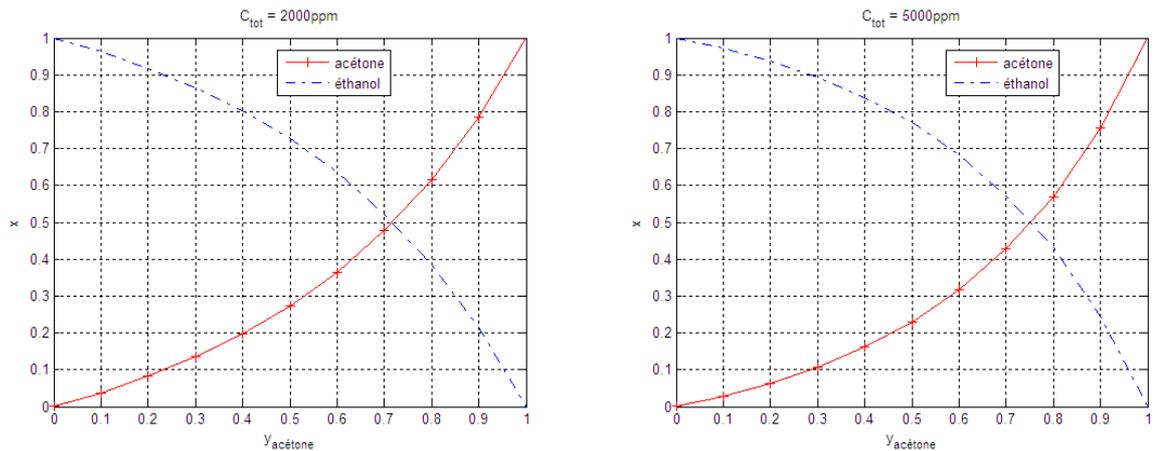


Figure 3.8 Diagrammes isothermes du mélange acétone/éthanol sur charbon actif modélisés par IAS à deux concentrations totales de vapeur

Pour le mélange cyclohexane/heptane (figure 3.9), l'évolution de la composition de la phase adsorbée se rapproche de celle du mélange acétone/éthanol. Alors que les quantités adsorbées maximales  $q_m$  sont proches pour les deux composés cyclohexane et heptane  $3,12 \text{ mol.kg}^{-1}$  et  $2,48 \text{ mol.kg}^{-1}$  respectivement, le paramètre  $K$  de l'heptane est bien plus élevé que celui du cyclohexane :  $548 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$  contre  $130 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ . Les isothermes sont donc favorables à l'heptane. Cette affinité décroît légèrement avec la concentration en vapeur. En effet, l'influence du coefficient  $K$  est plus grande à faible concentration de vapeur si les quantités maximales sorbées  $q_m$  sont similaires dans l'équation de Langmuir.

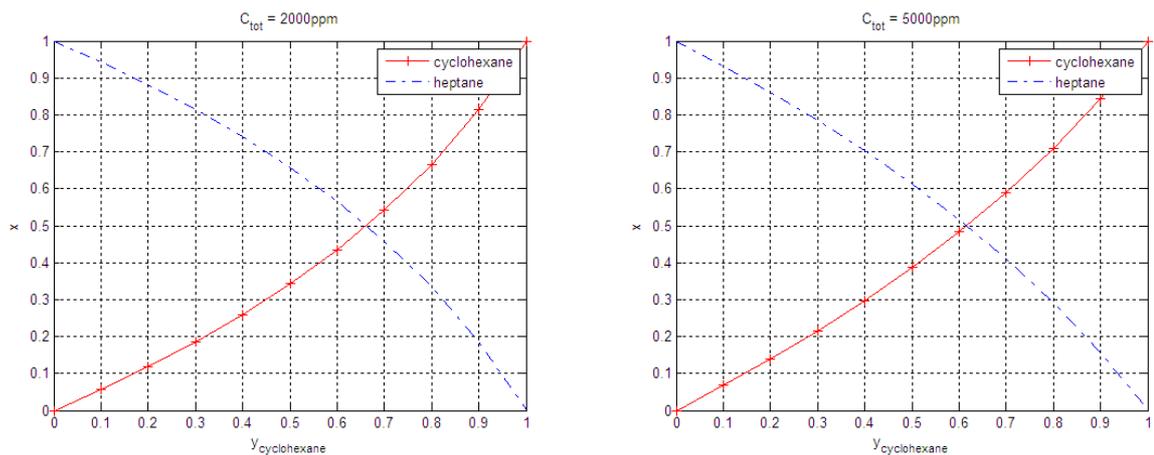


Figure 3.9 Diagrammes isothermes du mélange cyclohexane/heptane sur charbon actif modélisés par IAS à deux concentrations totales de vapeur

Pour caractériser les équilibres du système impliquant plusieurs adsorbats, les modèles implicites IAS et VST sont à priori bien adaptés, car ils sont thermodynamiquement rigoureux. Dans le modèle

VST, les coefficients d'activité, provenant de la non idéalité du mélange, ont été pris en compte, et sont calculés suivant la relation de Wilson (relation (A.4)). Ces coefficients ont pour critères la chaleur d'adsorption et la quantité maximale adsorbée. Ils sont cependant plus difficilement transposables dans les modèles d'adsorption dynamiques car ils induisent des étapes de calculs supplémentaires. Le modèle de Langmuir étendu est une extrapolation directe du modèle monoconstituant, et n'est fonction seulement des paramètres obtenus en corps pur. Le modèle EL comporte donc deux avantages : il est prédictif et peut être exprimé analytiquement. Il s'agit dans la partie suivante, de tester la justesse du modèle EL par rapport aux modèles implicites IAS et VST pour justifier son utilisation en adsorption dynamique.

#### ***1. 2. 4. Comparaison des modèles d'équilibre analytique EL et implicites IAS et VST***

Pour comparer les différents modèles développés précédemment, les isothermes modélisées ont été comparées avec les quantités adsorbées à l'équilibre mesurées expérimentalement à partir de courbes de percées pour des mélanges de 2 vapeurs de COV, suivant la méthode décrite dans la partie II du chapitre 2. Les courbes de percée pour le mélange cyclohexane/heptane sont tirées de la thèse de Romain Chauveau [11]. Le modèle EL est préféré pour les simulations d'adsorption dynamique car les calculs sont grandement simplifiés. De plus l'approche prédictive de travaux de l'INRS est respectée puisque le modèle EL s'appuie directement sur les isothermes des composés purs pour décrire les équilibres de mélanges.

Les diagrammes en figure 3.10, 3.11 et 3.12 confrontent les quantités adsorbées mesurées expérimentalement avec les quantités calculées selon les modèles EL, VST et IAS des 3 mélanges à l'équilibre avec le charbon actif PICA. Pour le mélange acétone/éthanol (figure 3.10), les modèles EL et IAS prédisent correctement les quantités adsorbées, en revanche, les quantités d'éthanol calculées par le modèle VST sont largement surestimées.

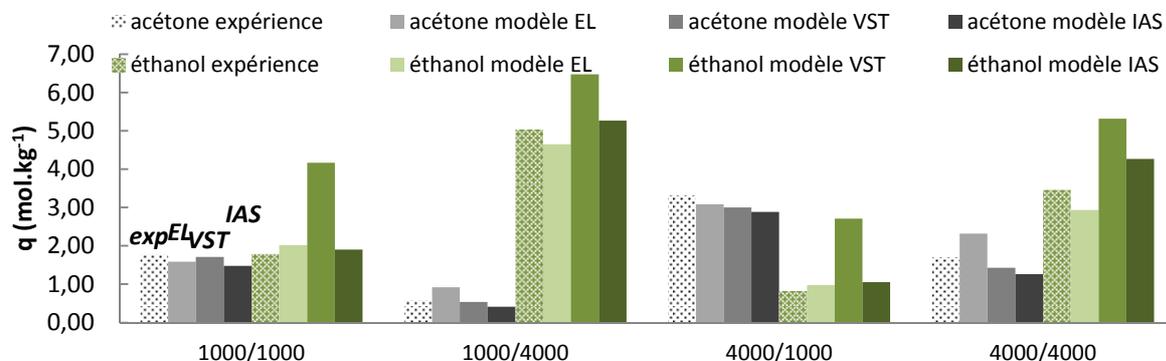


Figure 3.10 Concentrations adsorbées mesurées et calculées selon les modèles EL, VST et IAS du mélange acétone/éthanol en équilibre avec le charbon actif PICA à différentes compositions de vapeur de COV

Pour le mélange éthanol/cyclohexane (figure 3.11), aucun des modèles n'est capable de prédire les quantités adsorbées avec une grande justesse. Malgré tout, les écarts sont les plus faibles avec le modèle EL, tandis que les modèles IAS et VST surévaluent très largement les quantités d'éthanol adsorbées et sous-estiment les quantités de cyclohexane adsorbés.

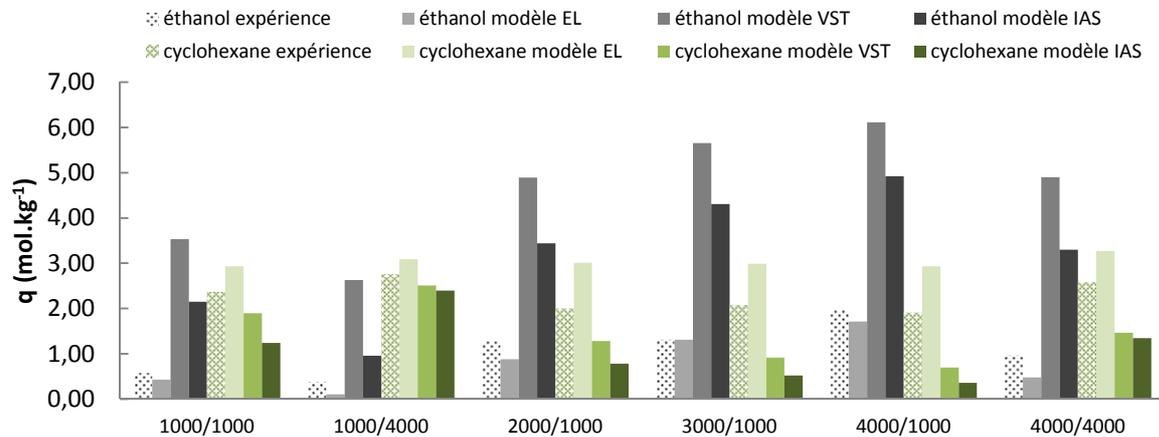


Figure 3.11 Concentrations adsorbées mesurées et calculées selon les modèles EL, VST et IAS du mélange éthanol/cyclohexane en équilibre avec le charbon actif PICA à différentes compositions de vapeur de COV

Pour le mélange cyclohexane/heptane (figure 3.12), les écarts entre les quantités de cyclohexane adsorbées mesurées et calculées par les modèles EL et VST sont similaires et largement inférieurs à ceux avec le modèle IAS qui à l'inverse, sous-évalue largement la quantité à l'équilibre d'heptane en mélange.

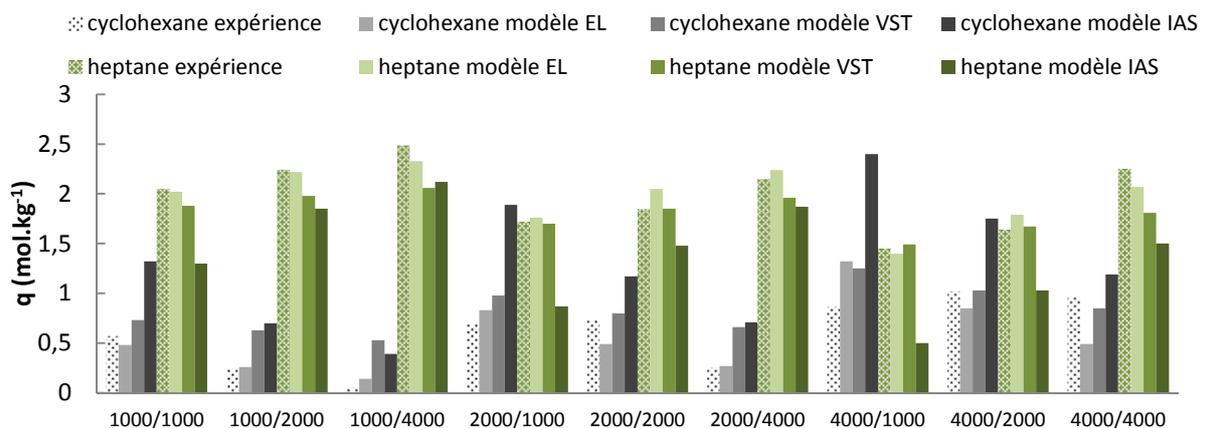


Figure 3.12 Concentrations adsorbées mesurées et calculées selon les modèles EL, VST et IAS du mélange cyclohexane/heptane en équilibre avec le charbon actif PICA à différentes compositions de vapeur de COV

En résumé, le modèle VST présente les écarts les plus élevés. Il a tendance à surévaluer la quantité adsorbée du composé ayant la plus faible affinité avec le charbon actif dans les mélanges éthanol/cyclohexane et cyclohexane/heptane. Les modèles IAS et EL donnent des résultats similaires et les quantités prédites par ces deux modèles sont globalement satisfaisantes sauf pour le mélange éthanol/cyclohexane avec le modèle IAS.

La justesse des modèles IAS et VST sur les équilibres d'adsorption des mélanges binaires étudiés n'est pas supérieure au modèle analytique EL. Des déviations importantes par rapport aux quantités mesurées par ces 3 modèles sont même observées pour l'équilibre du mélange éthanol/cyclohexane. Une raison d'un tel écart vient de l'influence des isothermes des corps purs. La valeur de  $q_m$  pour l'éthanol est largement supérieure à celle du cyclohexane. Malgré un coefficient  $K$  très grand pour le cyclohexane, les isothermes du mélange ne sont pas particulièrement favorables à celui-ci. Le modèle analytique EL donne plus d'importance au paramètre  $K$  de Langmuir qui comporte un terme physique lié à la chaleur d'adsorption et donc à l'affinité entre COV et adsorbant, alors que ce paramètre peut être masqué dans les modèles implicites. Aussi le modèle IAS est mieux adapté si l'adsorption se fait sur un adsorbant peu hétérogène et si la taille des composés adsorbés est proche [12], ce qui n'est pas le cas du mélange présent où le cyclohexane est bien plus encombrant. Les paramètres  $q_m$  étant relativement similaires pour les deux autres mélanges acétone/éthanol et cyclohexane/heptane, les modèles EL et IAS ont pu donner des résultats plus convenables.

Pour les 3 mélanges de vapeurs considérés dans cette partie, la description des équilibres à partir des équilibres d'adsorption mesurés pour les corps purs n'est pas aussi triviale. Premièrement, parce que l'état dans la phase adsorbée des COV en mélange peut être très éloigné de celui du mélange liquide associé, surtout dans les micropores de taille réduite où le remplissage peut être inférieur à la monocouche. Les couches adsorbées sont plutôt assimilées à un fluide en 2 dimensions, plutôt qu'à un liquide volumineux. L'hypothèse d'un comportement en mélange de l'état condensé dans les pores équivalent à celui à l'état liquide est donc contestable. Ensuite, les interactions adsorbat/adsorbant semblent prédominer sur les interactions latérales. Ce qui explique que le modèle EL fonctionne correctement, car les hypothèses d'adsorption monocouche, et d'interactions latérales négligeables, sont vraisemblables. Ce qui peut être confirmé par l'étude sur les isothermes monoconstituantes et la figure 3.2, où environ 50 % du volume total des micropores seulement est occupé par les COV au maximum. De ce fait, même s'il est possible de décrire la composition de la phase adsorbée, l'affinité de chaque constituant du mélange avec la surface solide ne peut être directement attribuée à partir des isothermes de mélanges modélisées. L'équilibre d'adsorption du mélange éthanol/cyclohexane en est une illustration.

## ***II. Transfert de matière dans un lit d'adsorbant***

Le transport de matière dans un lit de charbon actif fait intervenir plusieurs mécanismes de diffusion dans les médias poreux tels que les charbons actifs. Le charbon actif est un matériau très hétérogène sous différents aspects : distribution de la taille des pores, porosité, réseau poreux, volume macro/microporeux. Par ailleurs, le lit de charbon actif est composé de grains ayant des tailles d'environ 1 mm, mais leur géométrie et leur taille sont très variables (Chapitre 2). Une particule de charbon actif est donc souvent assimilée à un grain de géométrie sphérique dont le diamètre est égal à la dimension du grain. Cette approximation permet de simplifier grandement le modèle, et de comparer les cinétiques entre différents matériaux adsorbants.

Dans cette partie, les transferts de matière par diffusion intraparticulaire et dans les espaces entre les particules seront décrits. Cette étude est la base sur laquelle s'appuie le développement des modèles d'adsorption dynamique et statique, monoconstituant et multiconstituant. Un accent particulier est mis sur la description de la diffusion surfacique nécessaire pour décrire la migration des COV dans le chapitre 5.

### ***II. 1. Transfert dans la phase gaz***

Deux modes de diffusion interviennent dans les conditions opérées : moléculaire et de Knudsen. La diffusion visqueuse est négligée car le gradient de pression à travers le lit est négligeable.

#### ***II. 1. 2. Diffusion moléculaire***

La diffusion moléculaire résulte des collisions entre les molécules caractérisées par leur masse molaire  $M$ , dans la phase gazeuse. Ces collisions créent des différences de transfert de masse entre les espèces en présence qui est lié à la masse molaire de chaque espèce. Le rapport des vitesses de diffusion  $N_1$  et  $N_2$  dans le cas d'un mélange binaire suit la relation de Graham :

$$\frac{N_1}{N_2} = -\sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (3.13)$$

Elle indique que le transport est inversement proportionnel à la racine carré de la masse molaire, et donc que la diffusion est plus grande pour l'espèce dont la masse molaire est la plus faible.

Le coefficient de diffusion moléculaire  $D_m$  peut être calculé à partir de la théorie cinétique des gaz par la relation de Chapman et Enskog [13] :

$$D_m = 0.0018583 \frac{M_2}{M_1} \frac{\sqrt{T^3 \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}}{P \sigma_{12}^2 \Omega_{12}^2} \quad (3.14)$$

Cette relation fait intervenir les interactions moléculaires de type force de dispersion ou de Van der Waals entre les espèces, dont les valeurs doivent être déterminées selon des modèles empiriques issus de la littérature.  $\sigma_{12}$  la longueur caractéristique et  $\epsilon_{12}$  l'énergie caractéristique de Lennard-Jones exprimées par les relations (1.9) et (1.8) respectivement, sont des paramètres caractéristiques du modèle du potentiel de Lennard-Jones, qui vont permettre d'estimer le paramètre  $\Omega_{12}$ . Des valeurs de  $\Omega_{12}$  sont disponibles pour certains composés [13] à partir des valeurs de  $\sigma$  et  $\epsilon$ .  $\Omega_{12}$  s'obtient en suivant la formule de Neufeld et al., 1972 [14] :

$$\Omega_{12} = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)} \quad (3.15)$$

où les valeurs des constantes de l'équation sont : A = 1,06036, B = 0,15610, C = 0,19300, D = 0,47635, E = 1,03587, F = 1,52996, G = 1,76474, et H = 3,89411 ; avec comme règles de calcul des paramètres d'interaction suivantes :

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \quad (3.16)$$

$$\epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}$$

Le paramètre de température effective  $T^*$  s'exprime :

$$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon_{12}} \quad (3.17)$$

et la longueur caractéristique de LJ pour un composé donné, peut se calculer par la méthode de Poling et al. [15] :

$$\sigma = \left( \frac{1.585 V_b}{1 + 1.3 \delta^2} \right)^{1/3} \quad (3.18)$$

Brokaw (1969) [16] suggère d'autres expressions de  $\sigma_{12}$ ,  $\epsilon_{12}$  et  $\Omega_{12}$  en faisant intervenir les valeurs des propriétés physico/chimiques de chaque molécule, comme la température d'ébullition/critique, le moment dipolaire, ou volume molaire lorsqu'au moins une des deux substances est polaire.  $\Omega_{12}$  est déterminé à partir de la relation précédente en rajoutant un paramètre supplémentaire  $\delta$ , représentant l'influence de la polarité :

$$\Omega_{12} = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)} + \frac{0.19\delta_{12}^2}{T^*} \quad (3.19)$$

avec

$$\delta = \frac{1940 \cdot \mu_p^2}{V_b T_b} \quad (3.20)$$

$$\delta_{12} = \sqrt{\delta_1 \delta_2} \quad (3.21)$$

$$\sigma_{12} = \sqrt{\sigma_1 \sigma_2} \quad (3.22)$$

où  $\mu_p$  est le moment dipolaire,  $V_b$  le volume molaire à la température d'ébullition et  $T_b$  la température d'ébullition.

Comme les propriétés chimiques nécessaires pour déterminer  $\epsilon$  et  $\sigma$  sont disponibles dans la littérature pour les composés de notre étude, les coefficients de diffusion moléculaire sont calculés à partir de la relation (3.16). Les valeurs de  $\sigma_{12}$  et  $\epsilon_{12}$  sont présentées en figures 3.13 et 3.14. Une bonne adéquation entre les paramètres  $\sigma$  et  $\epsilon/k_B$  calculés par la méthode Brokaw et ceux donnés par Bird et al., (1960) [13] pour le cyclohexane, l'acétone, le dichlorométhane, et le diazote. Les valeurs ne sont pas données dans les tables de Bird et al. pour l'éthanol, la 2-butanone et l'acétonitrile. Les valeurs pour l'acétonitrile ont été calculées à partir d'une autre base de données [17].

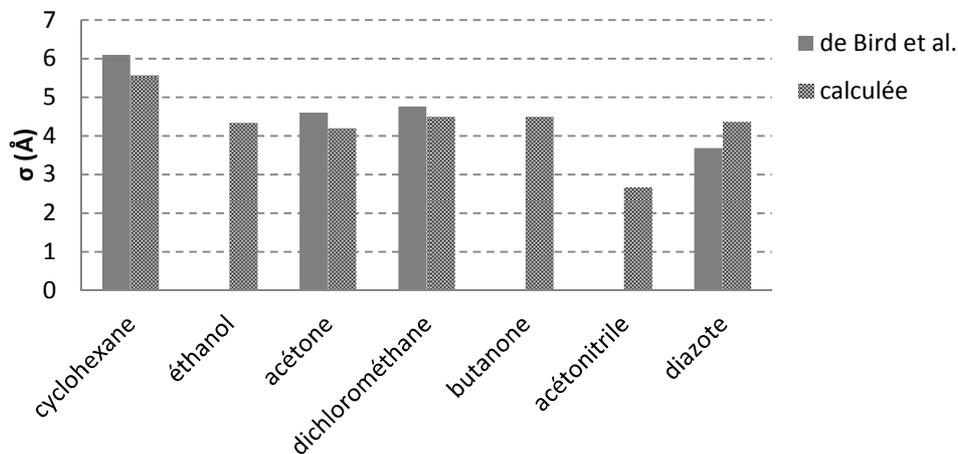


Figure 3.13 Longueurs caractéristiques de Lennard-Jones calculées pour 6 COV et  $N_2$  comparées aux valeurs de Bird et al. (1960)

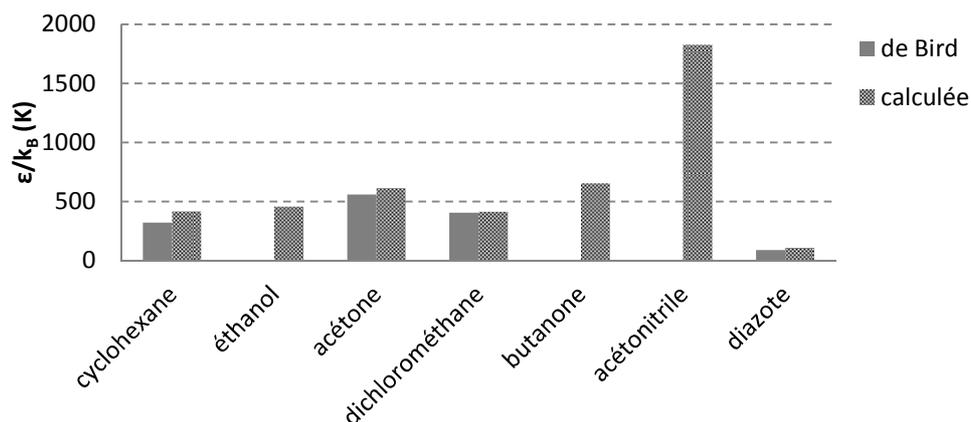


Figure 3.14 Energies caractéristiques de Lennard-Jones calculées pour 6 COV et N<sub>2</sub> comparées aux valeurs de Bird et al. (1960)

Les coefficients de diffusion moléculaire  $D_m$  de COV calculés dans N<sub>2</sub>, sont répertoriés dans la figure 3.15. Les valeurs les plus élevées sont obtenues pour l'éthanol et l'acétonitrile qui sont des composés polaires et de taille relativement faible. Les diffusivités se situent entre  $10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

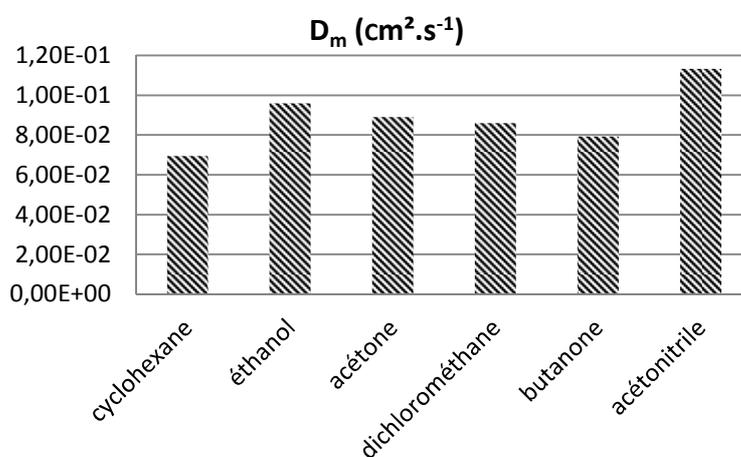


Figure 3.15 Coefficient de diffusion moléculaire des 6 COV dans N<sub>2</sub> à 25°C et 1 atm

### II. 1. 3. Diffusion de Knudsen

La diffusion de Knudsen prend de l'importance lorsque les dimensions des pores dans le matériau sont proches de la taille de la molécule. Le transport de masse se fait par une succession de collisions avec les parois de l'adsorbant (figure 3.16). Lorsque la pression est faible et la largeur des pores de dimension comparable à la taille d'une molécule, la probabilité de choc entre molécules

gazeuses est plus faible que celle de collisions avec les parois du solide. La diffusion de Knudsen est donc prédominante face à la diffusion moléculaire dans ces conditions.

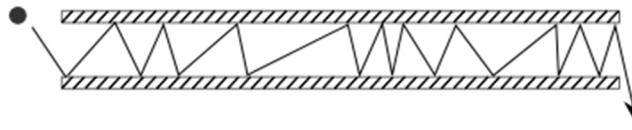


Figure 3.16 Illustration de la diffusion de Knudsen à travers un pore

Pour évaluer la prédominance de la diffusion de Knudsen par rapport à la diffusion moléculaire, le nombre de Knudsen  $K_n$  est introduit :

$$K_n = \frac{\lambda}{d_\mu} \quad (3.23)$$

Où  $\lambda$  est le libre parcours moyen, et  $d_\mu$  le diamètre du pore. Plus le  $K_n$  est faible, plus la diffusion de Knudsen est importante. En supposant la loi des gaz parfait, la valeur de  $\lambda$  peut être déterminée à partir de la viscosité du gaz  $\mu_{\text{gaz}}$ , de la masse molaire  $M$ , de la pression totale  $P$  et de la température  $T$ , et  $K_n$  s'exprime ainsi :

$$K_n = 3.2 \mu_{\text{gaz}} P \sqrt{\frac{2\pi M}{RT}} \quad (3.24)$$

Le flux de matière par diffusion de Knudsen à travers un capillaire étant :

$$J_K = - \frac{D_K}{RT} \frac{\partial P}{\partial z} \quad (3.25)$$

une expression du coefficient de diffusion de Knudsen  $D_K$  est obtenue d'une manière générale :

$$D_K = \frac{4}{3} K_0 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (3.26)$$

où  $K_0$  est le paramètre de Knudsen, qui dépend de la géométrie des pores : longueur, ouverture, tortuosité, et est souvent pris comme un paramètre ajustable. Dans le cas d'un long capillaire de rayon  $r_\mu$ , ce paramètre vaut  $r_\mu/2$  [4].

Pour un matériau donné, le transport par diffusion de Knudsen des COV est fonction seulement de la masse molaire, le facteur géométrique étant un paramètre fixé. Les composés les plus légers vont diffuser plus rapidement dans le grain de charbon actif. C'est pour cette raison que parmi les COV, les diffusivités de l'éthanol et l'acétonitrile sont les plus élevées.

Dans le cas d'un adsorbant pour lequel les pores ne sont pas représentés par des capillaires, ce qui est le cas des charbons actifs d'origine végétale dans lequel il est généralement supposé des pores en forme de fentes parallèles, un terme de correction  $\tau$  est rajouté dans l'expression (3.26) du coefficient de diffusion de Knudsen :

$$D_K \leftarrow \frac{D_K}{\tau} \quad (3.27)$$

Alors que le nombre de Knudsen varie selon la masse molaire et la température,  $\tau$  est un facteur géométrique, propre à la mésoporosité et microporosité de l'adsorbant. Sa valeur tourne généralement autour de 3. La tortuosité a été évaluée selon l'expression suivante [18], [19] :

$$\tau = \frac{\varepsilon_p}{0,4\varepsilon_p - 0,0328} \quad (3.28)$$

La porosité dans le grain joue un rôle assez conséquent. Si la porosité est proche de 0, la diffusion dans le grain est dominée par la diffusion surfacique. La valeur déterminée par la caractérisation texturale donne une valeur de 0,36 (tableau 2.1). La distribution de la taille des pores par l'analyse de l'isotherme du CO<sub>2</sub> à 273 K (figure 2.4) montre que les mésopores ont des ouvertures proches de 2 nm. Cette valeur a été utilisée pour déterminer le coefficient  $D_K$  pour tous les COV étudiés. Ainsi les coefficients de diffusion de Knudsen ont pu être calculés par les relations (3.26), (3.27) et (3.28) présentées en figure 3.17. Les valeurs se situent toutes entre  $3.10^{-3}$  et  $5.10^{-3} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ .

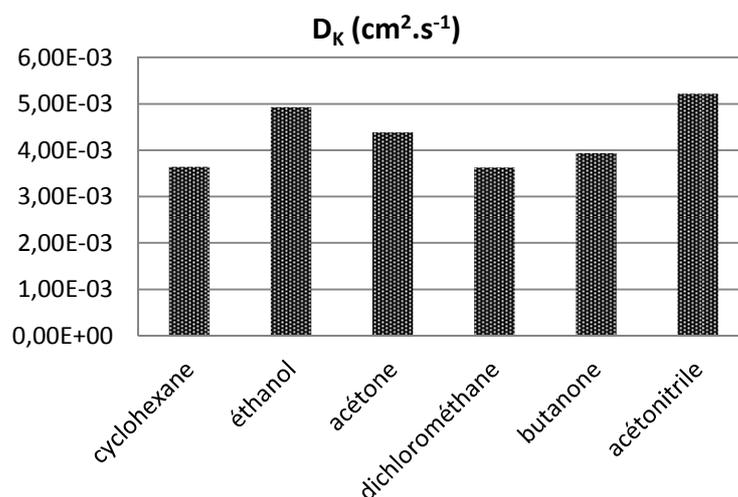


Figure 3.17 Coefficient de diffusion de Knudsen dans le charbon actif PICA pour les 6 COV

## II. 2. Transfert dans la phase adsorbée

L'étude de la diffusion surfacique est cruciale dans les travaux présentés. Une caractérisation approfondie de la diffusion surfacique est nécessaire notamment car elle est impliquée dans les

transferts des COV dans un lit de charbon actif pendant la phase de stockage pour les expériences de cycle d'utilisation (chapitre 2, IV). De nombreux modèles et approches théoriques ou expérimentales issus de la littérature existent pour traiter la diffusion surfacique. Ils seront abordés dans cette partie. Ensuite, les différentes méthodes expérimentales de mesure de la diffusivité intraparticulaire seront présentées, avec des ordres de grandeurs pour différents systèmes issus de la littérature. Enfin un modèle de diffusion intraparticulaire et les coefficients de diffusion surfaciques ( $D_s$ ) pour 6 COV issus de ces travaux seront présentés.

### ***II. 2. 1. Caractéristiques principales de la diffusion surfacique.***

Parmi les mécanismes de transfert de matière dans les milieux poreux, la diffusion de surface est celui qui est le moins connu et le plus complexe à traiter. Elle peut aussi être appelée « surface flow » ou « surface migration » dans la littérature. Elle tient son origine d'un flux supplémentaire aux flux par les autres transferts que sont les diffusions visqueuse, moléculaire et de Knudsen. En effet, il a été attribué au départ que les flux de matières supérieurs à ceux prédits par les mécanismes connus alors étaient dus à ce que l'on nomme aujourd'hui la diffusion surfacique [20]. Il s'agit d'un mode de transport qui s'opère dans la phase adsorbée, le long des parois de l'adsorbant ou bien entre les micropores. Comme la diffusion dans la phase gaz, la diffusion surfacique est gouvernée par un gradient de concentration (ou potentiel chimique) dans la phase adsorbée. Elle est principalement gouvernée par les interactions électrostatiques entre la matière et les parois de l'adsorbant ou entre la matière et les molécules adsorbées à la surface. La diffusion intracristalline s'opérant dans les cages moléculaires (ou structure cristalline) des matériaux de type zéolithes peut aussi être englobée dans la diffusion surfacique même si les mécanismes de transfert ne sont pas identiques.

Pour illustrer la diffusion surfacique dans les micropores d'un charbon actif, un mécanisme de transport dans la particule est proposé par Do (1996) [21] (figure 3.18). La structure du réseau poreux est représentée par une succession de motifs unitaires. Le motif unitaire est divisé en deux régions : une région graphitique où la distance entre feuillet est inférieure à 0,5 nm, selon le matériau et une région de la dimension du mésopore, appelée région désordonnée entre les unités graphitiques. La taille du motif fait environ une dizaine de nanomètre. Le transport de la matière se fait dans la région graphitique par diffusion surfacique suivant un mécanisme d'activation en parallèle avec le transport dans la région mésoporeuse. Une résistance de transfert entre deux motifs unitaires adjacents peut être représentée par un coefficient de transmission.

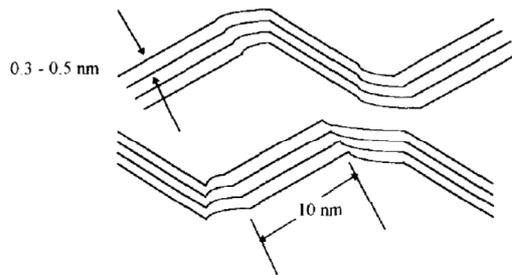


Figure 3.18 Schéma de la structure graphitique du charbon actif à l'échelle micro-mésoporeuse  
(d'après Do (1996) [21])

Il a été observé expérimentalement que le transport par diffusion surfacique est très significatif et même prédominant dans les matériaux microporeux [22] mais aussi mésoporeux [23]. Les mobilités des molécules adsorbées étant généralement plus lentes que celles dans la phase gazeuse, le transfert est limité par la diffusion surfacique dans de nombreux systèmes gaz/adsorbant [23]–[30].

## II. 2. 2. Les différentes approches pour décrire les cinétiques

Certains auteurs [20], [32], distinguent 3 théories principalement pour définir les cinétiques de diffusion surfacique. Un des modèles le plus utilisé est le modèle de type « hopping » ou mécanisme d'activation [33]. Dans cette théorie, la molécule confinée dans un site d'adsorption dans un état énergétique donné, peut acquérir un état excité et passer la barrière énergétique le séparant d'un site d'adsorption au voisinage. Pour cela, il faut que la molécule acquiert une énergie dite énergie d'activation  $E_a$  pour diffuser d'un site à l'autre. Ce mécanisme dépend fortement de la température, et des énergies de surfaces (liées à la taille des pores). De manière générale, l'énergie d'activation dépend de la quantité adsorbée et diminue avec le taux de remplissage des pores [22], [33]–[36], les interactions latérales diminuant les interactions adsorbat/adsorbant.

Le modèle hydrodynamique, quant à lui, considère que le transport dans la phase est assimilé à un fluide se déplaçant le long de la surface du matériau poreux. Cela revient à une diffusion visqueuse mais en phase liquide, [38]. La phase adsorbée est considérée comme un film adsorbé, c'est-à-dire assimilé à un fluide en deux dimensions, et caractérisée par une pression d'étalement  $\pi$  qui est une grandeur analogue à celle de la pression pour les gaz. Le déplacement du film résulte d'un bilan de force entre la pression d'étalement, les forces de frictions exercées sur le fluide par la surface et les forces motrices générées par le gradient du potentiel chimique.

Le 3<sup>ème</sup> modèle est le modèle Fickien. Dans cette approche, le flux de matière est assuré par la partie en excès de celui de la diffusion dans le gaz. Ainsi le flux total, est l'addition du flux dans le fluide et le flux excédent ou flux surfacique.

### ***II. 2. 3. Dépendance de la diffusivité surfacique avec la concentration***

A faible taux de remplissage, et donc en dessous de la monocouche adsorbée, il peut être considéré seulement des interactions entre les molécules adsorbées et le substrat. A mesure que les pores se remplissent et donc que la phase adsorbée devient plus dense, les interactions latérales prennent plus d'importance et peuvent même devenir prédominantes. Ceci indique pourquoi les cinétiques de diffusion sont liées à la concentration adsorbée. En dessous de la monocouche, elles sont souvent croissantes avec le taux de remplissage [39]. Costa et al., (1985) [40] ont observé une forte contribution de la diffusion surfacique. Une diffusivité surfacique de l'ordre de  $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  a été mesurée dans un charbon actif (AC-40 CECA) pour 3 hydrocarbures. De plus, il a été aussi démontré que la diffusivité varie de manière monotone et croissante en fonction de la pente de l'isotherme et de deux paramètres empiriques. Cette approche est très intéressante d'un point de vue prédiction car elle permet de lier directement l'isotherme d'adsorption de vapeurs sur un adsorbant et la diffusivité par une relation analytique simple.

La variation de la diffusivité est plus complexe au-dessus de la monocouche et dans le domaine de la condensation capillaire. Il a été reporté que la diffusivité peut décroître lorsque la phase adsorbée est multicouche [37], [40]–[42]. Le transport dans la phase adsorbée mêle diffusion surfacique par activation mais aussi écoulement hydrodynamique d'un fluide. La diffusivité diminue lorsque le taux de remplissage se trouve aux environs de la monocouche [38], [43]. Pour Seidel et Carl (1989) [44] la variation de la diffusivité surfacique avec le taux de remplissage est liée à l'hétérogénéité énergétique de la surface poreuse. Cette hétérogénéité étant très dépendante du choix du modèle d'équilibre décrivant le système, il a été démontré que la diffusivité va donc fortement dépendre du modèle d'équilibre appliqué.

### ***II. 2. 4. Les modèles de diffusion surfacique***

#### ***II. 2. 3. 1. Modèle de Darken/HIO***

Le modèle le plus répandu pour décrire la dépendance de la diffusion de surface avec la concentration (ou le taux de remplissage) est le modèle de Higashi, Ito et Oishi (HIO) [45]. Ce modèle équivaut à la théorie de Darken et conduit à une même expression de  $D_s$  [46] dans la phase adsorbée si l'équilibre d'adsorption est représenté par le modèle de Langmuir :

$$D_s = \frac{d\ln(C)}{d\ln(q)} D_{s0} \quad (3.29)$$

Dans cette expression, la diffusivité surfacique est égale à la diffusivité à recouvrement nul  $D_{s0}$  multipliée par un facteur thermodynamique qui provient de l'égalité des potentiels chimiques entre la phase gaz et la phase adsorbée à l'équilibre. Si l'équilibre de Langmuir est choisi pour exprimer le facteur thermodynamique, la diffusivité surfacique énoncée dans le modèle HIO est obtenue :

$$D_s = \frac{D_{s0}}{1 - \theta} \quad (3.30)$$

D'autres modèles plus sophistiqués ont été proposés par Yang et Do [21], [42], [42], [47]–[50], principalement pour tenter de généraliser l'expression de  $D_s$  en fonction du remplissage des pores à tous les systèmes gaz/solide. Une extension de l'expression du modèle HIO a été proposée par Chen et Yang [41] en introduisant deux autres paramètres ajustables, permettant d'étendre plus généralement à la description de la diffusion surfacique multicouche.

### **II. 2. 3. 2. Modèle des « pores parallèles » (PP)**

Proposé par Kapoor et Yang [51], le modèle des pores parallèles noté PP, se fonde sur un mécanisme de transport décrit par HIO [45]. Une contribution de l'hétérogénéité énergétique est ajoutée dans leur approche. Un paramètre supplémentaire lié à l'isotherme d'adsorption par rapport au modèle HIO est donc nécessaire pour décrire le modèle PP. Il provient de l'expression de l'isotherme exprimée en fonction de l'énergie d'adsorption locale  $\varepsilon$ , à T et P fixées :

$$q(T, P) = \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_{\max}} q(T, P, \varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (3.31)$$

$f$  étant la fonction de la distribution énergétique de l'adsorbant. La diffusivité surfacique est exprimée par la somme de la contribution des diffusivités dans les pores de même énergie  $\varepsilon$  en parallèle :

$$D_s(\theta) = \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_{\max}} D_{s,\text{hom}}(T, P, \theta, \varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (3.32)$$

$D_{s,\text{hom}}$  étant la diffusivité surfacique pour un matériau poreux homogène d'énergie  $\varepsilon$ . Un mécanisme de transport surfacique de site en site à travers la surface par saut aléatoire selon le modèle HIO est supposé pour exprimer  $D_{s,\text{hom}}$  :

$$D_{s,\text{hom}}(\theta) = \frac{D_{s,\text{hom}}(\theta = 0)}{1 - \theta} \quad (3.33)$$

en supposant un équilibre de Langmuir. La distribution énergétique du milieu poreux est simplement caractérisée par un profil rectangulaire :

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{1}{\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min}} & (\varepsilon_{\min} < \varepsilon < \varepsilon_{\max}) \\ 0 & (\varepsilon < \varepsilon_{\min}; \varepsilon > \varepsilon_{\max}) \end{cases} \quad (3.34)$$

En combinant les équations (3.32), (3.33) et (3.34), une expression de la diffusivité surfacique par le modèle PP est obtenue :

$$D_s(\theta) = D_{s,\text{hom}}(\theta=0) \left( 1 + \frac{\exp(2s\theta) - 1}{\exp(s) - \exp(s)(2\theta - 1)} \right) \quad (3.35)$$

où le paramètre d'hétérogénéité  $s$  vaut :

$$s = \frac{\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min}}{2RT} \quad (3.36)$$

La relation (3.36) indique que l'énergie d'activation  $E_a$  est prise égale à la moitié de l'énergie d'adsorption [23].

### II. 2. 3. 3. *Modèle approximation d'un media effectif (EMA)*

Le modèle d'approximation d'un media effectif ou EMA [52] s'appuie en grande partie sur le modèle PP. L'hétérogénéité énergétique est schématisée par un ensemble de sites en parallèle caractérisé par une énergie  $\varepsilon$ , en supposant que la diffusivité dans un ensemble est constante. La relation entre la diffusivité surfacique et le profil énergétique du matériau poreux est décrite par un transport de matière à la surface perpendiculairement aux différents ensembles sous l'effet d'un gradient local de la concentration adsorbée :

$$\frac{1}{D_s(\theta)} = \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_{\max}} \frac{f(\varepsilon)}{D_{s,\text{hom}}(T, P, \theta, \varepsilon)} d\varepsilon \quad (3.37)$$

En considérant les mêmes hypothèses de diffusivité homogène utilisées pour décrire le modèle PP, le modèle EMA conduit à la relation suivante :

$$D_s(\theta) = \frac{D_{s,\text{hom}}(\theta=0) \sqrt{G_E(s, \theta)}}{\arctan(\sqrt{G_E(s, \theta)} \exp(s)) - \arctan(\sqrt{G_E(s, \theta)} \exp(-s))} \quad (3.38)$$

où le paramètre  $G_E$  s'exprime :

$$G_E(s, \theta) = \frac{\exp(2s\theta) - 1}{(\exp(s) - \exp(2s\theta - s))} \quad (3.39)$$

Dans les deux modèles PP et EMA, un seul paramètre est ajustable : la diffusivité à taux de recouvrement nul. L'autre paramètre  $s$ , est directement lié à l'isotherme d'adsorption. Toutefois il est aussi possible de le considérer comme un paramètre ajustable.

#### ***II. 2. 3. 4. Autres modèles***

Do [21] propose une expression du facteur de correction thermodynamique suivant  $1/(1-\theta)^2$  pour accentuer l'influence de la concentration adsorbée sur la valeur de la diffusivité d'éthane et propane dans un charbon actif par rapport au modèle HIO. Tout comme les modèles PP et EMA, Do et Wang [53] ont considéré l'hétérogénéité énergétique pour décrire la diffusion de surface. Le paramètre décrivant l'hétérogénéité est la distribution de taille des pores et non l'énergie de surface issue de l'isotherme d'adsorption, contrairement à l'approche de Kapoor et Yang (1989) [51]. Le mécanisme de transport intraparticulaire décrit en [53], s'effectue dans la région mésoporeuse en parallèle avec un transport dans la phase adsorbée caractérisée par un profil énergétique. Un transfert de matière fini entre ces deux phases assure le couplage entre les deux modes de transport.

Les modèles PP, EMA, et les approches par Do, conduisent à des expressions relativement complexes, mais à des libertés plus grandes sur la relation entre diffusivité et remplissage des pores. En adoptant le modèle pertinent, il est donc à priori possible de décrire la diffusion surfacique pour des systèmes très variés de manière très précise. Dans les travaux effectués sur l'étude cinétique, le modèle HIO a été choisi dans l'expression de la diffusivité surfacique, en considérant un équilibre de type Langmuir. L'approche de cette thèse étant de caractériser la cinétique de différents COV sur un adsorbant, il est plus judicieux de se limiter à un seul paramètre descriptif, au détriment de la justesse avec les mesures expérimentales. Cela servira notamment dans la partie cycle d'utilisation où il est question de suggérer un paramètre pertinent du système sur les risques de réutilisation des cartouches.

#### ***II. 2. 5. Méthode expérimentale de détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire***

Les mesures de diffusivités surfaciques ne sont pas directes et sont généralement déduites par calculs de la contribution des autres flux. Ces coefficients peuvent être extraits par différentes méthodes expérimentales [20]. Deux méthodes très utilisées, aux approches très différentes sont présentées ici. Elles ont permis de déterminer des diffusivités pour différents systèmes avec des COV et qui peuvent être comparées aux valeurs déterminées dans notre étude. La première est un exemple de méthode par mesure d'un flux de matière. Elle permet d'évaluer ensuite la diffusivité

surfactive en explicitant la contribution des différents transferts : Knudsen, moléculaire, et surfactive. La deuxième est une mesure directe de la mobilité des molécules adsorbées.

### **II. 2. 5. 1. Méthode chromatographique zero length column (ZLC)**

La méthode chromatographique Zero Length Column (ZLC) a été introduite par Eic et Ruthven (1987) [54] pour étudier la cinétique de transfert intraparticulaire dans les adsorbants de type zéolithe. Il s'agit d'une alternative aux méthodes gravimétrique, volumétrique, ou chromatographique classique. Cette approche est bien adaptée pour mesurer des cinétiques lentes, par exemple la diffusion intracristalline. Elle combine les avantages de la chromatographie tout en évitant les phénomènes perturbateurs des autres méthodes : résistance dans les macropores, dispersion axiale dans un lit, production de chaleur d'adsorption. Une amélioration de la technique et des informations supplémentaires ont été apporté par Brandani et Ruthven (1996) [55]. La ZLC a été utilisée pour mesurer la capacité d'adsorption du CO<sub>2</sub> sur différents adsorbants : charbon actif, MOF, silice, zéolithes, polymères [56].

La ZLC consiste à étudier la concentration mesurée en sortie d'un lit d'adsorbant lors de la désorption à flux élevée. Le lit a donc été exposé une première fois jusqu'à atteindre l'état d'équilibre. Ensuite un flux est appliqué pour désorber les espèces adsorbées. Un flux élevé et une épaisseur minimale de lit sont nécessaires pour atténuer les effets de transfert de chaleur, et s'assurer que la concentration à la surface de l'adsorbant soit très proche de 0, ce qui n'est pas le cas par la méthode gravimétrique par exemple. Un détecteur de grande sensibilité comme un FID est requis pour pouvoir mesurer les faibles concentrations atteintes lors de la désorption à cause de la forte dilution par le flux appliqué. Une illustration du principe est donnée en figure 3.19. Cette technique a permis de caractériser des diffusivités dans la phase adsorbée sur des systèmes monoconstituants [53], [56]–[61] mais aussi biconstituant [62]–[64].

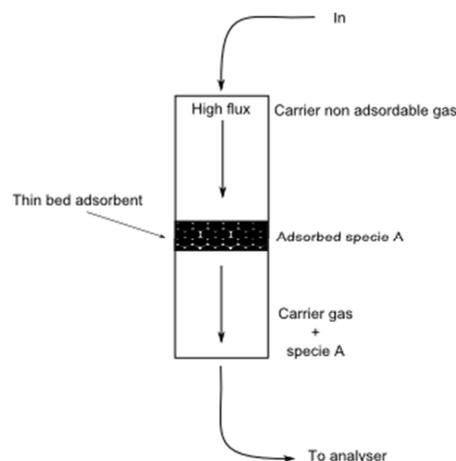


Figure 3.19 Schéma du principe de la technique de mesure de la diffusivité par la méthode ZLC

### **II. 2. 5. 2. Méthode RMN à gradient de champ pulsé**

Le système adsorbat/adsorbant est soumis à un champ magnétique. Une perturbation du champ est appliquée par impulsion du gradient de champ magnétique pendant un intervalle de temps d'environ 3 ms, d'une amplitude de quelques centaines de  $G.cm^{-1}$ . La diffusivité est reliée à la réponse du système par mesure de l'intensité du spin-echo à différentes impulsions du gradient de champs magnétique. L'appareillage a été calibré pour des systèmes dont les diffusivités sont connues : octanol, propanol et eau à l'état liquide. Une description détaillée de cette technique est disponible dans la littérature [66], [67].

La méthode RMN pulse field gradient (PFG) est la seule méthode expérimentale qui permette d'observer le transport des molécules adsorbées en surface ou dans le réseau cristallin, aussi appelée « self-diffusion ». Les méthodes de mesure de diffusivité citées précédemment consistent à ajuster des courbes de cinétique expérimentales issues de la mesure d'une grandeur macroscopique avec des équations de transferts incluant des hypothèses et des conditions aux limites. Les résultats obtenus par ces types de méthodes sont donc limités par les approximations dues aux conditions expérimentales et aux hypothèses rattachées à la modélisation du transfert.

La méthode a aussi été appliquée pour étudier le transport de COV de type hydrocarbure dans les zéolithes [65]–[68]. Cependant des différences très nettes au-dessus du facteur 1000, sur les diffusivités mesurées avec les techniques conventionnelles de sorption ont été enregistrées [66]. Une des raisons de ces déviations est que la mesure conventionnelle de la diffusivité se fait dans le cadre de la thermodynamique hors équilibre alors que les mesures faites en RMN PFG sont effectuées à l'équilibre, d'où le terme self-diffusion. En théorie les deux diffusivités mesurées sont liées par la relation de Darken faisant intervenir un facteur thermodynamique. Or les diffusivités trouvées par les techniques de sorption ont une tendance inverse à la relation de Darken. Selon Kärger et Caro (1977), la diffusivité mesurée par les expériences de sorption est une diffusivité apparente car celle-ci dépend de la taille des cristallites. De plus, les différences peuvent être attribuées aux hypothèses de sorption où les résistances de transfert à l'entrée du réseau cristallin et entre les grains sont généralement négligées [66].

### **II. 2. 5. 3. Autres méthodes**

Bien que les méthodes ZLC et RMN PFG soient parmi les plus utilisées en cinétique d'adsorption, il existe d'autres techniques. La plupart des méthodes de détermination de la diffusivité se basent sur la mesure d'une grandeur physique dans la phase gaz et sont indirectement sensibles à la variation de la diffusivité surfacique. La méthode expérimentale par RMN est la seule qui puisse observer directement les variations de la phase adsorbée. Il existe aussi des méthodes de simulation

numérique MD et GCMC permettant de prédire la mobilité dans les milieux confinés. Les différentes méthodes expérimentales et leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 3.3.

*Tableau 3.3 Techniques de caractérisation de la diffusion intraparticulaire*

<b>Dénomination</b>	<b>Descriptifs, caractéristiques</b>	<b>Réfs</b>
Time-lag permeation	Expériences de Wicke Kallenbach Détermination du flux entre deux compartiments séparé par un lit d'adsorbant	[70]
Chromatographie	Mesure de la concentration en sortie d'une colonne d'adsorbant suite à une perturbation en entrée de type impulsion ou échelon de concentration Analyse des premier et second moments	[4], [26], [32], [71]
Differential Adsorber Bed (DAB)	Mesure isotherme et cinétique d'adsorption Analyse du flux par désorption un lit d'adsorbant préalablement à l'équilibre avec un gaz/vapeur	[21], [53], [72], [73]
Constant molar flow (CMF)	Mesure de la pression dans un compartiment contenant des particules d'adsorbant exposé à un flux continu et constant de gaz. Départ à vide (10-11 torr) Analyse du signal à l'état quasi-stationnaire ou transitoire	[73]–[76]
Differential Permeation Method (DPM)	Analyse de la pression entre deux compartiments séparés par une particule d'adsorbant suite à une perturbation en pression dans un compartiment. Plus rapide que CMF	[43], [50], [78], [79]
Gravimétrie	Mesure de la variation de masse d'un échantillon soumis à une atmosphère contrôlée	[58]
Zero Length Column (ZLC)	Analyse de la désorption d'un lit d'adsorbant d'épaisseur minimale initialement à l'équilibre	[54], [55], [80], [81]
Pulsed Field Gradient NMR (PFG RMN)	Les déplacements des molécules dans la phase adsorbée et dans les pores pour un intervalle de temps de l'ordre de la milliseconde sont liés à l'analyse de l'intensité de l'écho-spin à l'écho-sequence $\tau$ -90°- $\tau$ -180° à différent gradients d'impulsion en intensité	[66], [67]
Simulation numérique	Dynamique Moléculaire (MD) Grand Canonical Monte Carlo (GCMC)	[34], [36], [82], [83]

### ***II. 2. 5. Coefficients de diffusion surfacique dans la littérature***

Le tableau 3.4 ci-dessous permet de visualiser les valeurs (ou des ordres de grandeurs) de diffusivités surfacique pour différents systèmes publiées dans la littérature. Elles sont issues de différentes méthodes expérimentales parmi celles exposées dans le tableau 3.2. Les études sur les transferts intraparticulaires dans les systèmes COV/charbon actif (CA) étant relativement limitées, il peut être intéressant de se comparer aux études sur d'autres systèmes comme COV/zéolithe. Les

zéolithes sont des matériaux possédant des propriétés mécaniques, thermales et chimiques très intéressantes pour les procédés de séparation, purification, et réaction catalytique. Elles sont composées de cristallites constituées de cages moléculaires calibrées à des tailles précises, 0,55 nm [65] pour ZSM-5 par exemple, du même ordre que les micropores dans les charbons actifs.

Pour les systèmes de type hydrocarbures/CA par les méthodes DAB, CMF et DPM, des valeurs autour de  $10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  ont été mesurées avec un minimum à  $10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  pour le système éthanol/CA. Elles sont généralement moins élevées que les diffusivités de gaz comme le  $\text{CO}_2$  ou le  $\text{CH}_4$  qui se situent aux alentours de  $10^{-8} - 10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  dans le charbon actif [74]. Les chaleurs isostériques correspondantes sont comprises entre 20 et 60  $\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$ . Ces valeurs sont similaires à celles mesurées par RMN PFG sur des adsorbants type zéolithes. En revanche, les diffusivités déterminées par ZLC sont largement inférieures. Par exemple, la diffusivité de l'heptane est de  $9.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ , celle du toluène  $5.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  dans un adsorbant mésoporeux SBA-15 [84], et environ  $10^{-16} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  pour les mêmes composés dans une zéolithe [61]. Les différences notables entre les mesures par la méthode ZLC et les autres approches citées (tableau 3.4) proviennent principalement de la définition de la grandeur mesurée et de la prise en compte du facteur thermodynamique [85].

Coasne et al. 2011 [82] ont montré par simulation GCMC, que l'hétérogénéité du matériau influence grandement la mobilité dans la phase adsorbée. La diffusivité du benzène dans des milieux très ordonnés comme des couches graphitiques d'ouverture différente entre 0,8 et 1,6 nm, est environ 10 fois supérieure à celle dans les milieux désordonnés de type charbon actif d'origine végétale qui est de  $3.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Ce qui explique globalement des valeurs de diffusivité supérieures pour les systèmes types COV/zéolithe que dans les systèmes COV/CA à taille de pore équivalent.

Tableau 3.4 Diffusivité surfacique pour des systèmes de type COV/adsorbant dans la littérature

Système	Diffusivité surfacique ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )	Température	Technique	Référence:
éthane/CA propane /CA	$10^{-9} - 10^{-8}$ $10^{-9} - 10^{-8}$	30 °C	DAB	[21]
éthane/CA propane/CA butane/CA benzène/CA toluène/CA	$8,2.10^{-9}$ $1,9.10^{-9}$ $7,7.10^{-10}$ $9,5.10^{-11}$ $3,4.10^{-11}$	25 °C	DAB	[53]

méthane/CA	$1,5 \cdot 10^{-7}$	30 °C	CMF	[74]
butane/CA	$1,5 \cdot 10^{-10}$			
propane/CA	$1 \cdot 10^{-10}$			
hexane/CA	$8,6 \cdot 10^{-12}$	30 °C	CMF	[77]
benzène/CA	$5,3 \cdot 10^{-12}$			
éthanol/CA	$1,8 \cdot 10^{-12}$			
méthane/CA	$1,5 \cdot 10^{-8}$			
éthane/CA	$4,2 \cdot 10^{-9}$	30 °C	CMF	[76]
propane/CA	$3 \cdot 10^{-10}$			
butane/CA	$2 \cdot 10^{-10}$	30 °C	DPM	[50]
hexane/CA	$4 \cdot 10^{-12}$			
alcanes C6-C9/CMS	$1 \cdot 10^{-11}$	200 °C	ZLC	[60]
isobutane/S	$6 \cdot 10^{-13}$			
isobutane/Z	$1 \cdot 10^{-13}$	25 °C	ZLC	[65]
p-xylène/S	$3 \cdot 10^{-13}$	150 °C	ZLC	[64]
p-xylène/S	$1,4 \cdot 10^{-12}$	175 °C	ZLC	[63]
isobutne/S	$1 \cdot 10^{-12}$	30 °C	ZLC	[57]
heptane/M	$9 \cdot 10^{-15}$			
toluène/M	$5 \cdot 10^{-15}$	25 °C	ZLC	[84]
o-xylène/Z	$0,37 \cdot 10^{-12}$	150 °C	ZLC	[54]
diisopropylbenzène/Z	$6 \cdot 10^{-12}$	150 °C	ZLC	[62]
heptane/Z	$1 \cdot 10^{-16}$			
toluène/Z	$2 \cdot 10^{-16}$	30 °C	ZLC	[61]
butane/Z	$8 \cdot 10^{-13}$			
hexane/Z	$5 \cdot 10^{-13}$	30 °C	ZLC	[58]
éthane/Z	$6,10^{-13}$	75°C	ZLC	[59]
méthane/Z	$1 \cdot 10^{-9}$	25 °C	NMR PFG	[86]
éthane/Z	$3,1 \cdot 10^{-10}$	23°C	NMR PFG	[66]
méthane/Z	$10^{-9} - 10^{-8}$			
éthane/Z	$10^{-8} - 10^{-10}$	27 °C	NMR PFG	[87]
propane/Z	$10^{-9} - 10^{-13}$			
heptane/Z	$5 \cdot 10^{-12}$			
benzène/Z	$1 \cdot 10^{-14}$	120 °C	NMR PFG	[67]

CA : charbon actif

Z : zéolithe

S : silicalite

CMS : tamis moléculaire carboné

M : silice mésoporeuse SBA-15

## **II. 3. Coefficient de diffusion effective dans le charbon actif PICA**

### **II. 3. 1. Approximation par l'hypothèse de Linear Driving Force (LDF)**

Le transfert de masse est une donnée difficilement accessible. De nombreuses études adoptent une approximation dite LDF (chapitre 1) pour décrire une étude de séparation chromatographique avec un adsorbant de type carbonate d'alumine. Une diffusion intraparticulaire est supposée gouverner le transfert de masse. Cette approche suppose que le front de concentration adopte une forme stationnaire [88], et que l'adsorption suive un processus isotherme.

Ainsi le transfert de matière selon l'hypothèse LDF est représenté par une différence avec la concentration à l'équilibre dans la phase adsorbée (1.43) L'hypothèse LDF comporte deux avantages principaux. Tout d'abord elle facilite grandement la modélisation car son expression est très simple par rapport à la loi de Fick par exemple. De plus, cela peut conduire à des solutions analytiques qui seront présentées dans le chapitre 4. Le transfert de matière par l'hypothèse LDF conduit à une approximation du résultat par la loi de Fick pour des systèmes linéaires [89] et non linéaires [90]. Ces avantages expliquent pourquoi le transfert de matière dans l'adsorbant suivant l'approche LDF a été largement utilisé dans les procédés d'adsorption pour des systèmes très divers.

### **II. 3. 2. Expression du coefficient de diffusion effective**

Alors que le traitement d'un chromatogramme permet de déterminer le coefficient de transfert intraparticulaire  $k$  par la relation (2.21), celui-ci peut être relié à la diffusion effective par l'équivalence donnée par l'équation (2.13) en utilisant l'hypothèse LDF, notamment que le signal de perturbation en entrée entraîne une variation linéaire de l'équilibre. Cette hypothèse a déjà fait l'objet d'une étude préalable dans le chapitre 2. Les transferts intraparticulaires sont modélisés par une fonction qui relie la diffusion effective et les coefficients de diffusion issus des différents mécanismes de transfert. L'ajustement des diffusivités effectives mesurées par cette fonction conduit à l'obtention des coefficients de diffusion surfacique.

Une relation de la diffusion effective dans le grain a été proposée par Doong et Yang (1986) qui englobe les mécanismes de transfert par diffusion de Knudsen et de surface [91] :

$$D_e = \frac{\left( \varepsilon_p \frac{D_K}{\tau} + (1 - \varepsilon_p) \rho_{CA} f' D_S \right)}{(\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) f' \rho_{CA})} \quad (3.40)$$

Avec  $\rho_g$  la densité apparente du grain de charbon actif. L'expression (3.40) fait aussi intervenir la dérivée de l'isotherme  $f'$  suivant :

$$f' = q_m K (1 - \theta)^2 \quad (3.41)$$

et la diffusivité surfacique qui a été abordée dans la partie II. 2. 4. Dans le cas du modèle HIO, l'expression de  $D_s$  est donnée par l'équation (3.42) :

$$D_s = D_{s0} \frac{1}{(1 - \theta)} \quad (3.42)$$

La relation (3.40) devient donc :

$$D_e = \frac{\left( \varepsilon_p \frac{D_K}{\tau} + (1 - \varepsilon_p) \rho_{CA} q_m K D_{s0} (1 - \theta) \right)}{\left( \varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) \rho_{CA} q_m K (1 - \theta)^2 \right)} \quad (3.43)$$

$D_e$  est uniquement fonction du taux de recouvrement de manière relativement simple. Dans cette expression, il apparaît aussi deux coefficients :  $D_K/\tau$  qui peut être évalué ou ajusté, et  $D_{s0}$  qui doit être ajusté. Le coefficient  $\tau$  est évalué suivant la relation (3.28), alors que  $D_K$  peut suivre une relation explicitée précédemment ne dépendant que de la température et de la masse molaire. Dans notre méthode d'ajustement, la valeur de  $D_K/\tau$  de la relation (3.43) sera ajustée en prenant comme valeur initiale celle calculée par la combinaison de (3.26) et (3.28). Les diffusivités effectives sont déduites par la relation de Van Deemter (2.21) à  $\theta$  donné, par la méthode chromatographique.

La méthode d'ajustement avec les points expérimentaux consiste à utiliser un algorithme qui permet d'ajuster les valeurs expérimentales avec une fonction choisie. La fonction peut comporter plusieurs coefficients à ajuster, dans notre étude, il y en a deux :  $D_{s0}$  et  $D_K$ . La méthode utilisée est la méthode Levenberg Marquardt (cf annexe D) via Matlab. Elle a l'avantage par rapport à la régression linéaire, de pouvoir ajuster des fonctions complexes ne pouvant être ajustées par la première méthode. De plus si la première donne un ajustement peu précis du fait d'un coefficient de régression au carré significativement inférieure à 1, ceci à cause d'erreur dans le modèle ou dans les points expérimentaux, il est possible de pondérer les valeurs expérimentales et obtenir une expression qui représente mieux les données.

### ***II. 3. 3. Coefficients de diffusion surfaciques des COV dans le charbon actif PICA***

Les coefficients de diffusion effective déterminés expérimentalement en supposant un mécanisme de transfert par le modèle HIO sont représentés dans la figure 3.20, pour les 6 COV étudiés en fonction du taux de remplissage des pores. Deux catégories de COV séparées par une ligne fictive en pointillé, peuvent être distinguées selon leur valeur de  $D_e$  en fonction de  $\theta$ . Les diffusivités pour l'éthanol, la 2-butanone et le cyclohexane sont inférieures à celles du

dichlorométhane, de l'acétonitrile et de l'acétone. Pour les premiers COV cités,  $D_e$  vaut entre  $1.10^{-11}$  et  $1.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  pour des taux d'occupation inférieurs à 50 %, pour la deuxième catégorie,  $D_e$  vaut entre  $1.10^{-10}$  et  $2.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ , donc pratiquement un ordre de grandeur supérieur. Cependant, à fort taux d'occupation ( $\theta > 70 \%$ ), l'évolution de la diffusivité est légèrement plus marquée pour le premier groupe. Cette tendance confirme la grande mobilité des COV de la première catégorie sauf pour l'éthanol. En partant du critère que la diffusivité effective représente la mobilité d'une espèce adsorbée, l'éthanol, la 2-butanone et le cyclohexane seront dénommés « faster diffusing species » (FD), les 3 autres, « slower diffusing species » (SD), selon l'expression adoptée par Jiang et Eic (2003) [65] pour qualifier les espèces les plus et les moins mobiles.

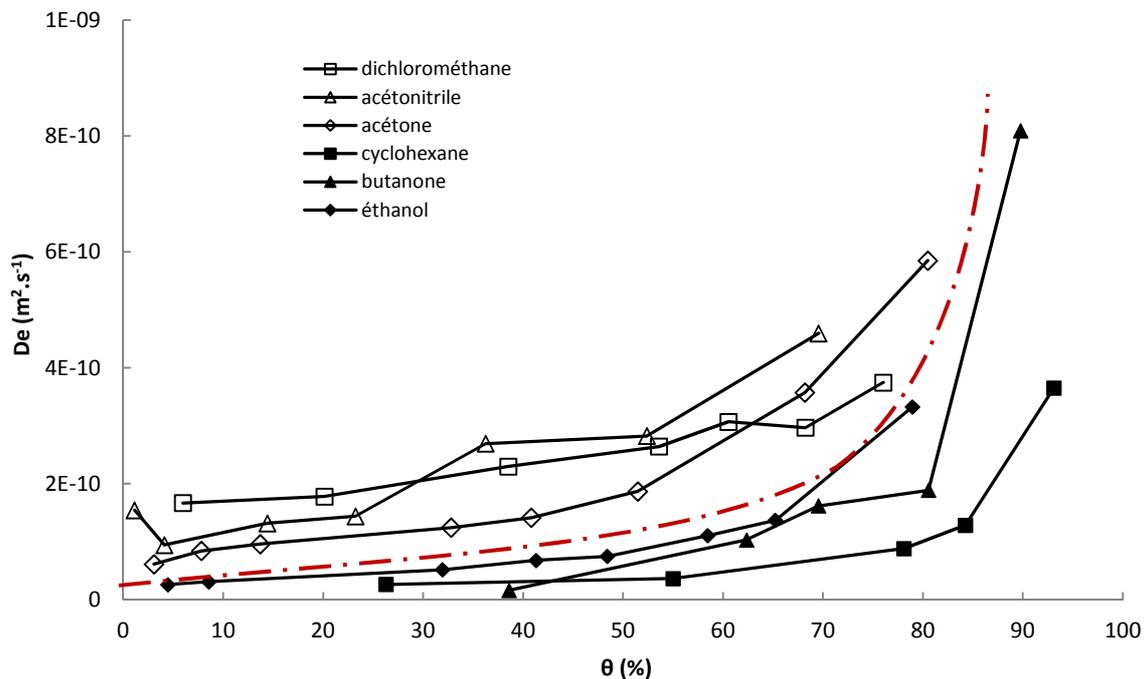


Figure 3.20 Diffusivité effective déterminée par la méthode chromatographique pour les 6 COV à différents taux d'occupation, une frontière fictive entre les COV FD et SD est représentée par le trait rouge en pointillé

Les graphes en figure 3.21 présentent les résultats par ajustement avec la méthode Levenberg Marquardt des coefficients de diffusion surfaciques pour l'éthanol, l'acétone, l'acétonitrile, le cyclohexane, le dichlorométhane et la 2-butanone. Il est rappelé que les deux paramètres ajustables sont :  $D_k$  et  $D_{s0}$ . Tout comme les diffusivités effectives mesurées, le modèle prédit une évolution croissante de la diffusivité avec le taux d'occupation avec une pente élevée au voisinage de  $\theta = 1$ , alors que la variation est modérée jusqu'à un taux d'occupation de 50 % environ pour tous les systèmes.

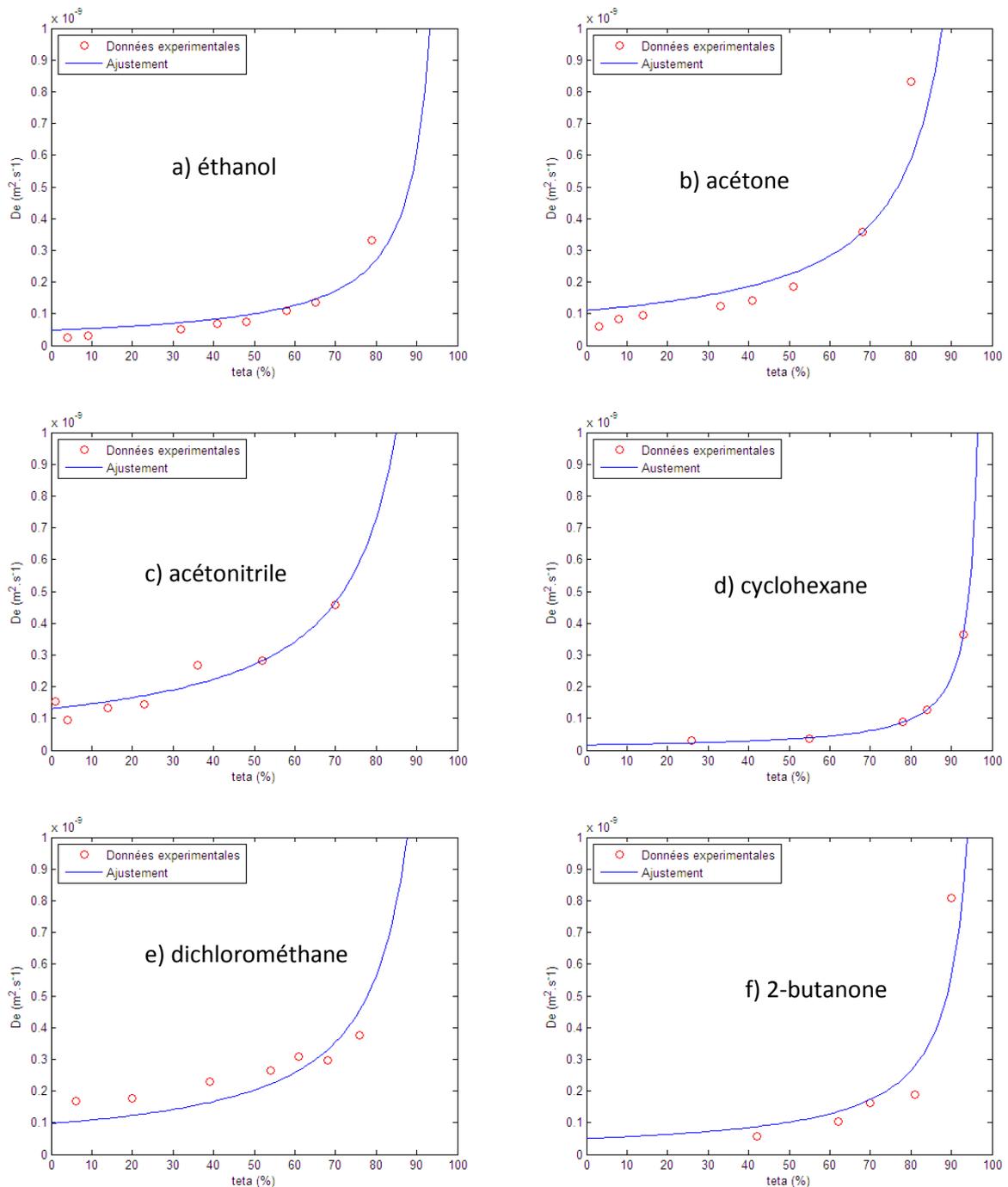


Figure 3.21 Diffusivité effective en fonction du taux de remplissage pour les 6 COV étudiés (de haut en bas, gauche à droite) dans le charbon actif PICA suivant le modèle HIO avec ajustement par la méthode Levenberg Marquardt.

Le tableau 3.5 récapitule les valeurs ajustées, et les erreurs associées. Les valeurs de  $D_{50}$  pour les COV FD valent environ  $1.10 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , alors que pour les COV SD, elles sont inférieures à  $5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Un facteur 10 sépare la valeur maximale de  $D_{50}$  obtenue pour l'acétonitrile de la valeur minimale pour cyclohexane parmi les 6 COV étudiés.

Tableau 3.5 Valeurs des paramètres ajustables  $D_K$  et  $D_{S0}$  du modèle HIO pour les 6 COV dans le charbon actif PICA

COV	$D_{S0}$ ( $m^2.s^{-1}$ )	$D_K/\tau$ ( $m^2.s^{-1}$ )	RMSE ( $m^2.s^{-1}$ )	STDV ( $m^2.s^{-1}$ )	$D_{S0}/STDV$
Ethanol	$4,7.10^{-11}$	$2,50.10^{-7}$	$2,63.10^{-11}$	$3,73.10^{-11}$	1,26
Acétone	$10,8.10^{-11}$	$2,20.10^{-7}$	$6,20.10^{-11}$	$1,09.10^{-10}$	1,00
Acétonitrile	$12,8.10^{-11}$	$2,60.10^{-7}$	$3,19.10^{-11}$	$3,81.10^{-11}$	3,35
Cyclohexane	$1,6.10^{-11}$	$3,01.10^{-7}$	$4,90.10^{-12}$	$4,90.10^{-12}$	3,34
Dichlorométhane	$9,4.10^{-11}$	$1,74.10^{-7}$	$5,69.10^{-11}$	$6,73.10^{-11}$	1,39
2-Butanone	$5,0.10^{-11}$	$2,00.10^{-7}$	$8,23.10^{-11}$	$1,54.10^{-10}$	0,32

STDV: déviation standard

RMSE: erreur quadratique moyenne (root mean square error)

La contribution de la diffusion de Knudsen dans la diffusivité effective peut être évaluée en figure 3.22. Les diffusivités calculées avec et sans contribution de la diffusion de Knudsen sont présentées pour deux COV : un COV FD, l'acétonitrile, et un COV SD, le cyclohexane. Le modèle de diffusion poreux est celui utilisé dans cette étude cinétique (équation (3.43)), alors que le modèle de diffusion de surface considère que le terme  $D_K/\tau$  dans l'équation (3.43) est nul. Ce dernier cas suppose que la diffusion intraparticulaire est entièrement gouvernée par la diffusion surfacique.

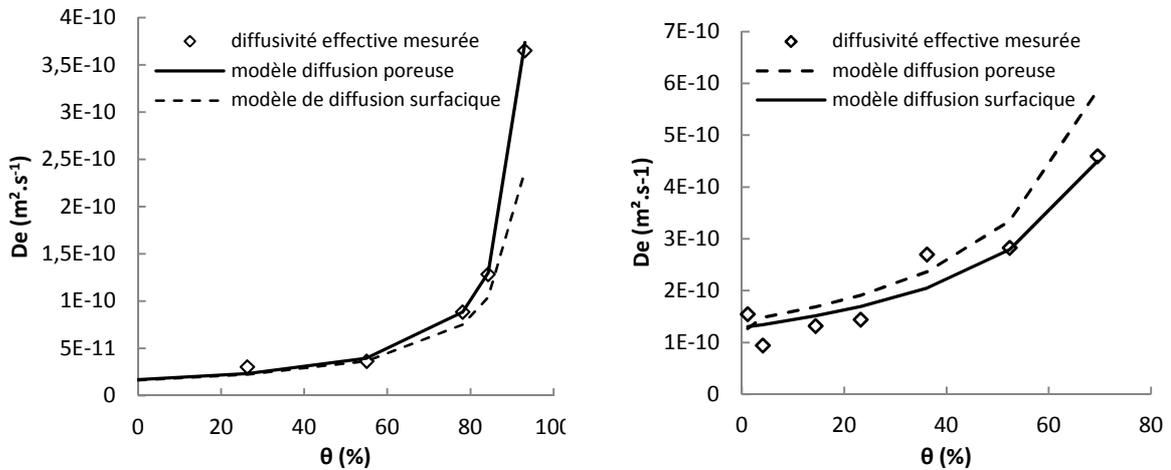


Fig.3.22 Coefficient de diffusion intraparticulaire en fonction du remplissage pour cyclohexane (gauche) et acétonitrile (droite) dans le charbon actif PICA suivant un modèle de diffusion poreuse (trait plein) et un modèle de diffusion de surface (trait en pointillé)

Les deux courbes sont fortement proches l'une de l'autre avec un léger écart qui apparaît lorsque le taux de recouvrement augmente. Les résultats montrent que les transferts intraparticulaires sont largement contrôlés par la diffusion de surface à remplissages faible et intermédiaire jusqu'à 80 % pour le cyclohexane. Cette prédominance peut être attribuée à la grande part des micropores de tailles comprises entre 0,5 et 2 nm qui composent le charbon actif PICA (Chapitre 2) et favorisant le mécanisme par diffusion surfacique. La diffusion de Knudsen devient plus importante lorsqu'on se

rapproche de la monocouche adsorbée. Ce qui est tout à fait vraisemblable puisqu'au fur et à mesure que les sites d'adsorption se remplissent, le temps de séjour des COV dans la phase gaz du milieu poreux, et donc le transport par diffusion de Knudsen, est plus important. La diffusion de Knudsen semble intervenir dans les méso/macropores qui représentent un volume très restreint du charbon actif PICA (cf chapitre 2, I.1.).

Vu la grande importance de la diffusion surfacique dans les cinétiques de transfert dans les systèmes COV/charbon actif microporeux, les valeurs de  $D_{S0}$  obtenues constituent alors un critère quantitatif. Les COV les plus mobiles dans la phase adsorbée (FD) ont une  $D_{S0}$  autour de  $1.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Möller et al. 2009 [58] ont noté que la diffusivité décroît avec le nombre de carbones des hydrocarbures. Ceci est vérifié pour la 2 butanone et le cyclohexane qui sont les deux composés ayant le plus grand nombre de carbones.

### ***II. 3. 4. Validité du modèle***

Dans le tableau 3.5, une valeur de  $D_{S0}/\text{STDV}$  supérieure à 1 indique que l'erreur sur la valeur ajustée est faible et donc fiable. Le tableau montre une bonne adéquation avec le modèle pour l'acétonitrile et le cyclohexane avec une valeur de  $D_{S0}/\text{STDV}$  supérieure à 3. Pour les autres composés, la pertinence des résultats avec le modèle est relativement faible, autour de 1. Les déviations observées sont le fruit de la limite du modèle appliqué qui paraît trop simple pour décrire la diffusion intraparticulaire de manière très précise, mais aussi du nombre de points expérimentaux : entre 5 et 8, alors que 2 paramètres doivent être ajustés. Les valeurs ajustées de  $D_K$  sont très proches de celles données initialement, c'est-à-dire déterminées selon la relation empirique. Il s'avère que ce paramètre est pratiquement insignifiant par rapport à la contribution de la diffusion surfacique sur la diffusivité effective. Ceci indique clairement que les transferts de masse sont gouvernés principalement par les résistances de transfert dans les micropores, le rôle de la diffusion de Knudsen n'influe que très peu sur la diffusivité effective.

L'influence des paramètres du modèle sur les écarts entre la validité du modèle avec les diffusivités déterminées par la méthode chromatographique est représentée en figure 3.24 pour les 6 COV.

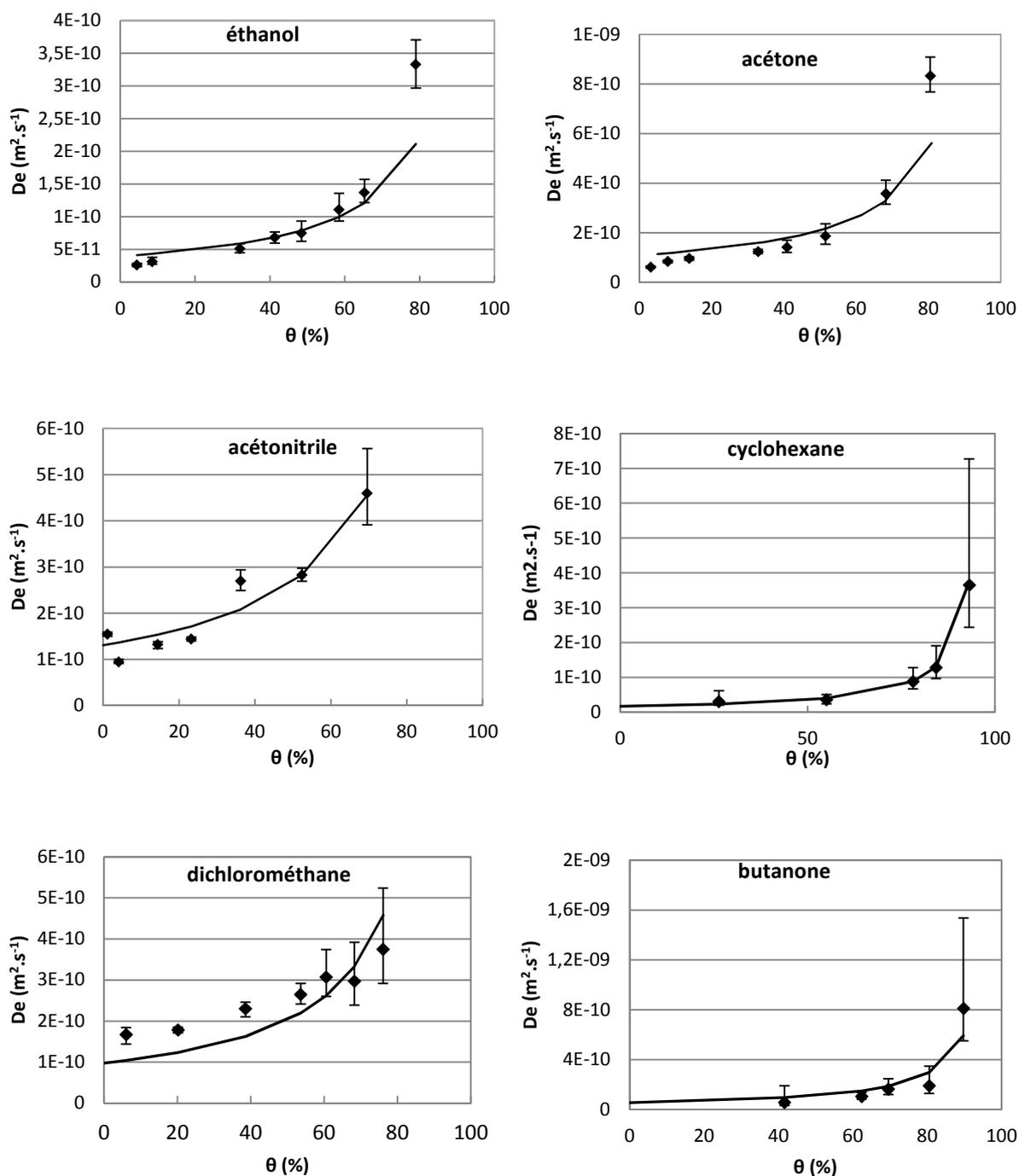


Figure 3.23 Diffusivités effectives mesurées (symbole) pour 6 COV et modélisées (trait plein), les traits sur les symboles correspondent aux valeurs minimales et maximales avec les incertitudes liées à l'isotherme et au signal (chromatogramme).

Les diffusivités issues des chromatogrammes sont accompagnées de barres d'incertitudes maximales. Ces écarts peuvent provenir, soit de la qualité du chromatogramme : résolution, déviation de la concentration en entrée de colonne, soit de l'isotherme d'équilibre monoconstituant intervenant dans la relation de Van Deemter (relation (2.21)) pour le calcul du coefficient de transfert

k. Les caractéristiques de l'isotherme, expression et dérivée, peuvent influencer grandement le calcul de la diffusivité [72], et dépendent du choix du modèle d'équilibre mais aussi de la précision de l'isotherme obtenue expérimentalement. Par exemple, la dérivée d'une isotherme de DR est généralement supérieure à la dérivée de la relation de Langmuir à taux de remplissage élevé. Il a été fait l'hypothèse que la perturbation par un signal échelon en entrée de colonne entraîne une modification linéaire de l'équilibre. Or, comme il a été expliqué en III.3 du chapitre 2, la dérivée de l'isotherme, à un point donné, peut varier grandement et est un paramètre très sensible vis-à-vis de la concentration. Elle constitue ainsi une source d'erreur sur un point de mesure. Il faut donc représenter convenablement le taux de remplissage  $\theta$  lié au paramètre  $q_m$  de l'isotherme de Langmuir et la dérivée de l'isotherme associée. La concentration de COV vapeur à l'entrée ainsi que la dérivée sont moyennées. Les extrémités des barres correspondent aux valeurs de diffusivité calculées pour les cas où la dérivée de l'isotherme est, soit associée à la concentration initiale, soit à l'équilibre. La qualité du signal induit parfois des écarts plus importants. C'est le cas lorsque le nombre de points de mesure du chromatogramme est insuffisant, ou bien lorsqu'un signal suite à un échelon trop faible est traité. La méthode adoptée comportant des limites en termes de quantification à très faible concentration (inférieure à 50 ppmv), une déviation du signal en entrée (variation temporelle de la concentration en entrée) peut aussi avoir un impact très significatif sur la mesure de diffusivité.

Le choix du modèle simple HIO par rapport à un modèle plus complexe, est guidé par l'approche prédictive adoptée en prévention des risques chimiques, en limitant le nombre de paramètre descriptif. Bien que ce modèle ait donné des résultats discutables au vue des déviations avec les points expérimentaux, il est largement utilisé pour décrire les transferts intraparticulaires en dessous de l'adsorption monocouche. Cette approche permet de bénéficier de données et d'établir des comparaisons directes grâce au critère unique  $D_{50}$ . Des valeurs de  $D_{50}$  issues de travaux sur les cinétiques de transferts dans des systèmes comparables sont disponibles dans le tableau 3.4. La plupart sont comparables à celles déterminées par notre modèle. Par exemple des  $D_{50}$  de  $9,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $3,4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ont été attribuées au benzène et au toluène respectivement dans un charbon actif Ajax de Norit [53]. Pour les gaz, la mobilité est généralement plus grande, ce qui conduit à  $D_{50}$  plus élevée :  $1,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour le  $\text{CO}_2$  dans un charbon actif [92] et  $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour le propane dans une zéolithe [87], alors que les hydrocarbures plus lourds ont une diffusivité beaucoup plus réduites :  $5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [58].

Pour évaluer la justesse du modèle, le modèle HIO est comparé au modèle de diffusion surfacique PP plus sophistiquée, à 2 paramètres ajustables :  $D_{50}$  et  $s$ . Le tableau 3.6 récapitule les

valeurs de ces deux paramètres ajustés. Il indique une similitude pour  $D_{s0}$  avec leurs erreurs associées. Les diffusivités sont les plus élevées pour l'acétonitrile, le dichlorométhane et l'acétone, et sont beaucoup plus faibles pour l'éthanol, la 2-butanone et le cyclohexane. Les écarts RMSE sont légèrement inférieurs, et  $D_{s0}/STDV$  sont proches. Tout comme le modèle HIO, l'écart le plus grand est attribué pour la 2-butanone avec  $D_{s0}/STDV$  de 0,13 seulement. Donc de manière globale, le modèle PP ne se distingue pas du modèle HIO pour reproduire les diffusivités mesurées. Compte tenu de la qualité des diffusivités obtenues expérimentalement, le modèle HIO suffit pour décrire la diffusion surfacique du système étudié.

Tableau 3.6 Valeurs des paramètres ajustables  $D_{s0}$  et  $s$  du modèle PP pour les 6 COV étudiés dans le charbon actif PICA

COV	$D_{s0}$ ( $m^2.s^{-1}$ )	$s$	RMSE ( $m^2.s^{-1}$ )	STDV ( $m^2.s^{-1}$ )	$D_{s0}/STDV$
Ethanol	$2,4.10^{-11}$	3	$7,40.10^{-12}$	$8,60.10^{-12}$	2,81
Acétone	$5,6.10^{-11}$	3	$1,28.10^{-11}$	$1,50.10^{-11}$	3,75
Acétonitrile	$12,0.10^{-11}$	1	$3,34.10^{-11}$	$3,94.10^{-11}$	3,04
Cyclohexane	$1,7.10^{-11}$	1	$6,07.10^{-12}$	$7,83.10^{-12}$	2,16
Dichlorométhane	$8,6.10^{-11}$	1	$6,31.10^{-11}$	$7,47.10^{-11}$	1,15
2-butanone	$0,9.10^{-11}$	4	$5,15.10^{-11}$	$6,65.10^{-11}$	0,13

## Conclusion

Les équilibres d'adsorption monoconstituants ont été représentés par les isothermes de Langmuir. Le modèle DR a donné des résultats aussi satisfaisants et a été utilisée pour indiquer qu'environ 50 % du volume total des pores du charbon actif est occupé par les COV. Pour décrire les équilibres de mélanges des mélanges acétone/éthanol, éthanol/cyclohexane et cyclohexane/heptane, le modèle EL, une extension du modèle de Langmuir, a été choisi. Il a été comparé aux modèles d'équilibres IAS et VST. IAS suppose que le mélange dans la phase adsorbée est idéal, alors que le modèle VST prend en compte les interactions latérales entre les molécules adsorbées. Les équilibres acétone/éthanol et cyclohexane/heptane ont été prédits de manière satisfaisante. En revanche, aucun des modèles n'a pu décrire avec justesse l'équilibre du mélange éthanol/cyclohexane. La non-idéalité du mélange, liée à des caractéristiques très différentes des 2 COV notamment leur taille moléculaire et leur polarité, en est certainement la cause.

Les transferts de matière peuvent être caractérisés par 3 coefficients de diffusion : moléculaire  $D_m$ , de Knudsen  $D_K$  et de surface  $D_s$ . Les deux premiers peuvent être estimés par des relations empiriques à partir des propriétés des COV et de la taille des pores du charbon actif. Le coefficient  $D_s$  nécessite un traitement plus complexe, et a été obtenu à partir des mesures de la diffusivité effective par chromatographie perturbative, et en supposant le modèle HIO pour décrire le transport des molécules dans la phase adsorbée. Les difficultés à évaluer  $D_s$  sont diverses : choix du modèle, méthode expérimentale, et validité des mesures. Le dernier point dépend principalement des caractéristiques de l'isotherme adoptée et de sa dérivée qui sont nécessaires pour calculer le coefficient de transfert. La qualité du chromatogramme peut aussi jouer un rôle, notamment à faible taux de remplissage. Les méthodes expérimentales et les modèles pour la diffusion surfacique sont très variés. Une étude bibliographique a montré qu'aucun consensus clair n'a été encore établi parmi la communauté pour représenter la diffusion surfacique. Les différences d'ordre de grandeur des diffusivités déterminées par la méthode ZLC et RMN PFG en sont une illustration. Néanmoins, les diffusivités effectives déterminées pendant la thèse sont cohérentes avec d'autres travaux sur des systèmes similaires. Elles sont légèrement inférieures à celles mesurées pour les gaz de type hydrocarbure légers ou  $CO_2$ . Une variation croissante de la diffusivité effective avec le taux de remplissage a été expérimentalement observée, ce qui concorde avec le modèle HIO en dessous de la monocouche. Le choix de ce modèle reste discutable, par rapport au modèle PP par exemple, mais il a pour avantage de pouvoir être décrit par un seul paramètre  $D_{s0}$ . Une différenciation des COV en deux catégories FD (grande mobilité) et SD (faible mobilité) en fonction de leur  $D_{s0}$ , est un point appréciable pour caractériser les risques liés à la réutilisation des cartouches, aspect qui sera traité dans le chapitre 5.

## Références

- [1] M. M. L. Ribeiro Carrott, A. J. E. Candeias, P. J. M. Carrott, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, et A. D. Sequeira, « Adsorption of nitrogen, neopentane, n-hexane, benzene and methanol for the evaluation of pore sizes in silica grades of MCM-41 », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 47, n° 2–3, p. 323–337, oct. 2001.
- [2] M.-C. Huang, C.-H. Chou, et H. Teng, « Pore-size effects on activated-carbon capacities for volatile organic compound adsorption », *AIChE J.*, vol. 48, n° 8, p. 1804–1810, 2002.
- [3] M. J. Lashaki *et al.*, « Effect of Adsorption and Regeneration Temperature on Irreversible Adsorption of Organic Vapors on Beaded Activated Carbon », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, n° 7, p. 4083–4090, 2012.
- [4] D. D. Do, *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*. London: Imperial College Press, 1998.
- [5] A. L. Myers et J. M. Prausnitz, « Thermodynamics of mixed-gas adsorption », *AIChE J.*, vol. 11, n° 1, p. 121–127, 1965.
- [6] S. Suwanayuen et R. P. Danner, « A gas adsorption isotherm equation based on vacancy solution theory », *AIChE J.*, vol. 26, n° 1, p. 68–76, 1980.
- [7] S. Suwanayuen et R. P. Danner, « Vacancy solution theory of adsorption from gas mixtures », *AIChE J.*, vol. 26, n° 1, p. 76–83, 1980.
- [8] P. Pré, F. Delage, C. Faur-Brasquet, et P. Le Cloirec, « Quantitative structure–activity relationships for the prediction of VOCs adsorption and desorption energies onto activated carbon », *Fuel Process. Technol.*, vol. 77–78, p. 345–351, 2002.
- [9] K. E. Starling, « The properties of gases and liquids, Third Edition, Robert C. Reid, John M. Prausnitz and Thomas K. Sherwood, McGraw-Hill (1977), 688 pages, \$27.50 », *AIChE J.*, vol. 24, n° 6, p. 1142–1142, 1978.
- [10] H. Kabir, *Adsorption de mélanges de gaz en lit fixe, modulée en température et en pression*. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1993.
- [11] R. Chauveau, « Modélisation multiparamètre du phénomène d'adsorption pour la détermination des temps de percée des cartouches de masques à gaz », PhD thesis, Université de Lorraine, 2014.
- [12] S. Sircar, « Influence of adsorbate size and adsorbent heterogeneity of IAST », *AIChE J.*, vol. 41, n° 5, p. 1135–1145, 1995.
- [13] R. B. Bird, W. E. Stewart, et E. N. Lightfoot, « Transport phenomena », *AIChE J.*, vol. 7, n° 2, p. 5J–6J, 1961.
- [14] P. D. Neufeld, « Empirical Equations to Calculate 16 of the Transport Collision Integrals  $\Omega(l, s)$  », *J. Chem. Phys.*, vol. 57, n° 3, p. 1100, 1972.
- [15] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, et J. P. O'Connell, *The properties of gases and liquids*, 5th ed. New York: McGraw-Hill, 2001.
- [16] R. S. Brokaw, « Predicting Transport Properties of Dilute Gases », *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 8, n° 2, p. 240–253, 1969.
- [17] C. L. Yaws, *Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons*. Norwich, NY: William Andrew, 2008.
- [18] M. H. Abbasi, J. W. Evans, et I. S. Abramson, « Diffusion of gases in porous solids: Monte Carlo simulations in the Knudsen and ordinary diffusion regimes », *AIChE J.*, vol. 29, n° 4, p. 617–624, 1983.
- [19] K. A. Akanni, J. W. Evans, et I. S. Abramson, « Effective transport coefficients in heterogeneous media », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 42, n° 8, p. 1945–1954, 1987.
- [20] I. Medved' et R. Černý, « Surface diffusion in porous media: A critical review », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 142, n° 2–3, p. 405–422, 2011.

- [21] D. D. Do, « A model for surface diffusion of ethane and propane in activated carbon », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 51, n° 17, p. 4145-4158, 1996.
- [22] R. T. Yang, *Gas separation by adsorption processes*. Singapore ; River Edge, N.J: World Scientific, 1997.
- [23] E. R. Gilliland, R. F. Baddour, G. P. Perkinson, et K. J. Sladek, « Diffusion on Surfaces. I. Effect of Concentration on the Diffusivity of Physically Adsorbed Gases », *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 13, n° 2, p. 95-100, 1974.
- [24] S. Masamune et J. M. Smith, « Adsorption rate studies—significance of pore diffusion », *AIChE J.*, vol. 10, n° 2, p. 246-252, 1964.
- [25] E. J. Nemeth et E. B. Stuart, « Pore-diffusion Mechanisms during vapor-phase adsorption », *AIChE J.*, vol. 16, n° 6, p. 999-1004, 1970.
- [26] X. Hu et D. D. Do, « Effect of Surface Heterogeneity on the Adsorption Kinetics of Gases in Activated Carbon: Pore Size Distribution vs Energy Distribution », *Langmuir*, vol. 10, n° 9, p. 3296-3302, 1994.
- [27] F. Delage, P. Pré, et P. Le Cloirec, « Mass Transfer and Warming during Adsorption of High Concentrations of VOCs on an Activated Carbon Bed: Experimental and Theoretical Analysis », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, n° 22, p. 4816-4821, 2000.
- [28] J. Mugge, H. Bosch, et T. Reith, « Measuring and modelling gas adsorption kinetics in single porous particles », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 56, n° 18, p. 5351-5360, 2001.
- [29] S. Brosillon, M.-H. Manero, et J.-N. Foussard, « Mass Transfer in VOC Adsorption on Zeolite: Experimental and Theoretical Breakthrough Curves », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, n° 17, p. 3571-3575, 2001.
- [30] M. J. Tierney, S. Prasertmanukitch, et S. Heslop, « Removal of Toluene Vapor with Dispersed Activated Carbon », *J. Environ. Eng.*, vol. 132, n° 3, p. 350-357, 2006.
- [31] L. Fournel, P. Mocho, R. Brown, et P. le Cloirec, « Modeling breakthrough curves of volatile organic compounds on activated carbon fibers », *Adsorption*, vol. 16, n° 3, p. 147-153, 2010.
- [32] K. Miyabe et G. Guiochon, « Surface diffusion in reversed-phase liquid chromatography », *J. Chromatogr. A*, vol. 1217, n° 11, p. 1713-1734, 2010.
- [33] J. A. Weaver et A. B. Metzner, « The surface transport of adsorbed molecules », *AIChE J.*, vol. 12, n° 4, p. 655-661, 1966.
- [34] L. A. Roybal et S. I. Sandler, « Surface diffusion of adsorbable gases through porous media », *AIChE J.*, vol. 18, n° 1, p. 39-42, 1972.
- [35] K. J. Sladek, E. R. Gilliland, et R. F. Baddour, « Diffusion on Surfaces. II. Correlation of Diffusivities of Physically and Chemically Adsorbed Species », *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 13, n° 2, p. 100-105, 1974.
- [36] M. Ponzi, J. Papa, J. B. P. Rivarola, et G. Zgrablich, « On the surface diffusion of adsorbable gases through porous media », *AIChE J.*, vol. 23, n° 3, p. 347-352, 1977.
- [37] R. Krishna, D. Paschek, et R. Baur, « Modeling the occupancy dependence of diffusivities in zeolites », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 76, n° 1-3, p. 233-246, 2004.
- [38] E. R. Gilliland, R. F. Baddour, et J. L. Russell, « Rates of flow through microporous solids », *AIChE J.*, vol. 4, n° 1, p. 90-96, 1958.
- [39] H. D. Do, D. D. Do, et I. Prasetyo, « On the surface diffusion of hydrocarbons in microporous activated carbon », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 56, n° 14, p. 4351-4368, 2001.
- [40] E. Costa, G. Calleja, et F. Domingo, « Adsorption of gaseous hydrocarbons on activated carbon: Characteristic kinetic curve », *AIChE J.*, vol. 31, n° 6, p. 982-991, 1985.
- [41] Y. D. Chen et R. T. Yang, « Concentration dependence of surface diffusion and zeolitic diffusion », *AIChE J.*, vol. 37, n° 10, p. 1579-1582, 1991.
- [42] Y. Chen et R. T. Yang, « Surface and mesoporous diffusion with multilayer adsorption », *Carbon*, vol. 36, n° 10, p. 1525-1537, 1998.
- [43] J.-S. Bae et D. D. Do, « Study on diffusion and flow of benzene, n-hexane and CCl<sub>4</sub> in activated carbon by a differential permeation method », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, n° 15, p. 3013-3024, 2002.

- [44] A. Seidel et P. S. Carl, « The concentration dependence of surface diffusion for adsorption on energetically heterogeneous adsorbents », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 44, n° 1, p. 189–194, 1989.
- [45] Higashi K., Ito H., et Oishi J., « Surface Diffusion Phenomena in Gaseous Diffusion, (I) », *J. At. Energy Soc. Jpn. At. Energy Soc. Jpn.*, vol. 5, n° 10, p. 846–853, 1963.
- [46] L. S. Darken, « Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems », *Trans. AIME*, 1948.
- [47] R. T. Yang, J. B. Fenn, et G. L. Haller, « Modification to the Higashi model for surface diffusion », *AIChE J.*, vol. 19, n° 5, p. 1052–1053, 1973.
- [48] Y. D. Chen et R. T. Yang, « Surface diffusion of multilayer adsorbed species », *AIChE J.*, vol. 39, n° 4, p. 599–606, 1993.
- [49] M. Okazaki, H. Tamon, et R. Toei, « Interpretation of surface flow phenomenon of adsorbed gases by hopping model », *AIChE J.*, vol. 27, n° 2, p. 262–270, 1981.
- [50] H. D. Do, D. D. Do, et I. Prasetyo, « Surface diffusion and adsorption of hydrocarbons in activated carbon », *AIChE J.*, vol. 47, n° 11, p. 2515–2525, 2001.
- [51] A. Kapoor et R. T. Yang, « Surface diffusion on energetically heterogeneous surfaces », *AIChE J.*, vol. 35, n° 10, p. 1735–1738, 1989.
- [52] A. Kapoor et R. T. Yang, « Surface diffusion on energetically heterogeneous surfaces—an effective medium approximation approach », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 45, n° 11, p. 3261–3270, 1990.
- [53] D. D. Do et K. Wang, « A new model for the description of adsorption kinetics in heterogeneous activated carbon », *Carbon*, vol. 36, n° 10, p. 1539–1554, 1998.
- [54] M. Eic et D. M. Ruthven, « A new experimental technique for measurement of intracrystalline diffusivity », *Zeolites*, vol. 8, n° 1, p. 40–45, 1988.
- [55] S. Brandani et D. M. Ruthven, « Analysis of ZLC desorption curves for gaseous systems », *Adsorption*, vol. 2, n° 2, p. 133–143, 1996.
- [56] E. Mangano *et al.*, « Efficient and Rapid Screening of Novel Adsorbents for Carbon Capture in the UK IGSCC Project », *Energy Procedia*, vol. 37, p. 40–47, 2013.
- [57] W. Zhu, A. Malekian, M. Eić, F. Kapteijn, et J. A. Moulijn, « Concentration-dependent diffusion of isobutane in silicalite-1 studied with the ZLC technique », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 59, n° 18, p. 3827–3835, 2004.
- [58] A. Möller, A. Pessoa Guimaraes, R. Gläser, et R. Staudt, « Uptake-curves for the determination of diffusion coefficients and sorption equilibria for n-alkanes on zeolites », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 125, n° 1–2, p. 23–29, 2009.
- [59] D. M. Ruthven et A. Vidoni, « ZLC diffusion measurements: Combined effect of surface resistance and internal diffusion », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 71, p. 1–4, 2012.
- [60] G. C. Laredo, J. Castillo, et J. O. Marroquin, « Gas-phase diffusion of linear and multi-branched alkanes on a carbon molecular sieve by the ZLC method », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 103, p. 36–42, 2013.
- [61] H. Zhao, J. Ma, Q. Zhang, Z. Liu, et R. Li, « Adsorption and Diffusion of n-Heptane and Toluene over Mesoporous ZSM-5 Zeolites », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, n° 35, p. 13810–13819, 2014.
- [62] S. F. Zaman, K. F. Loughlin, et S. A. Al-Khattaf, « Kinetics of Desorption of 1,3-Diisopropylbenzene and 1,3,5-Triisopropylbenzene. 2. Diffusion in FCC Catalyst Particles by Zero Length Column Method », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, n° 16, p. 4572–4580, 2015.
- [63] S. Brandani, M. Jama, et D. Ruthven, « Diffusion, self-diffusion and counter-diffusion of benzene and p-xylene in silicalite », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 35–36, p. 283–300, 2000.
- [64] S. Brandani, M. Jama, et D. M. Ruthven, « Counterdiffusion of p-Xylene/Benzene and p-Xylene/o-Xylene in Silicalite Studied by the Zero-Length Column Technique », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, n° 3, p. 821–828, 2000.
- [65] M. Jiang et M. Eic, « Transport properties of ethane, butanes and their binary mixtures in MFI-type zeolite and zeolite-membrane samples », *Adsorpt.-J. Int. Adsorpt. Soc.*, vol. 9, n° 3, p. 225–234, 2003.

- [66] J. Kärger et J. Caro, « Interpretation and correlation of zeolitic diffusivities obtained from nuclear magnetic resonance and sorption experiments », *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 73, n° 0, p. 1363-1376, 1977.
- [67] J. Kärger, M. Bülow, et P. Lorenz, « NMR self-diffusion measurements in n-heptane—benzene mixtures adsorbed on NaX zeolites », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 65, n° 1, p. 181-185, 1978.
- [68] H. G. Karge et W. Nießen, « A new method for the study of diffusion and counter-diffusion in zeolites », *Catal. Today*, vol. 8, n° 4, p. 451-465, 1991.
- [69] M. Petryk, S. Leclerc, D. Canet, et J. Fraissard, « Modeling of gas transport in a microporous solid using a slice selection procedure: Application to the diffusion of benzene in ZSM5 », *Catal. Today*, vol. 139, n° 3, p. 234-240, 2008.
- [70] H. D. Do et D. D. Do, « A new diffusion and flow theory for activated carbon from low pressure to capillary condensation range », *Chem. Eng. J.*, vol. 84, n° 3, p. 295-308, 2001.
- [71] P. Schneider et J. M. Smith, « Adsorption rate constants from chromatography », *AIChE J.*, vol. 14, n° 5, p. 762-771, 1968.
- [72] X. Hu, D. D. Do, et G. N. Rao, « Experimental concentration dependence of surface diffusivity of hydrocarbons in activated carbon », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 49, n° 13, p. 2145-2152, 1994.
- [73] K. Wang, B. King, et D. D. Do, « Rate and equilibrium studies of benzene and toluene removal by activated carbon », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 17, n° 1, p. 53-63, 1999.
- [74] I. Prasetyo et D. D. Do, « Adsorption rate of methane and carbon dioxide on activated carbon by the semi-batch constant molar flow rate method », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 53, n° 19, p. 3459-3467, 1998.
- [75] I. Prasetyo et D. D. Do, « Adsorption kinetics of light paraffins in AC by a constant molar flow-rate method », *Aiche J.*, vol. 45, n° 9, p. 1892-1900, 1999.
- [76] D. D. Do, H. D. Do, et I. Prasetyo, « Constant molar flow semi-batch adsorber as a tool to study adsorption kinetics of pure gases and vapours », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 55, n° 9, p. 1717-1727, 2000.
- [77] I. Prasetyo, H. D. Do, et D. D. Do, « Surface diffusion of strong adsorbing vapours on porous carbon », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, n° 1, p. 133-141, 2002.
- [78] D. D. Do, « Dynamics of a semi-batch adsorber with constant molar supply rate: a method for studying adsorption rate of pure gases », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 50, n° 3, p. 549-553, 1995.
- [79] J.-S. Bae et D. D. Do, « On the equilibrium and dynamic behavior of alcohol vapors in activated carbon », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 61, n° 19, p. 6468-6477, 2006.
- [80] S. Brandani et D. M. Ruthven, « Moments Analysis of the Zero Length Column Method », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, n° 1, p. 315-319, 1996.
- [81] S. Brandani, M. A. Jama, et D. M. Ruthven, « ZLC Measurements under non-linear conditions », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 55, n° 7, p. 1205-1212, 2000.
- [82] B. Coasne, C. Alba-Simionesco, F. Audonnet, G. Dosseh, et K. E. Gubbins, « Adsorption, structure and dynamics of benzene in ordered and disordered porous carbons », *Phys Chem Chem Phys*, vol. 13, n° 9, p. 3748-3757, 2011.
- [83] S. K. Bhatia et D. Nicholson, « Adsorption and Diffusion of Methane in Silica Nanopores: A Comparison of Single-Site and Five-Site Models », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 3, p. 2344-2355, 2012.
- [84] Q. Huang, R. Abu Qamar, et M. Eic, « Single component and binary diffusion of n-heptane and toluene in SBA-15 materials », *Adsorpt.-J. Int. Adsorpt. Soc.*, vol. 17, n° 1, p. 27-38, 2011.
- [85] S. C. Reyes, J. H. Sinfelt, et G. J. DeMartin, « Diffusion in Porous Solids: The Parallel Contribution of Gas and Surface Diffusion Processes in Pores Extending from the Mesoporous Region into the Microporous Region », *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, n° 24, p. 5750-5761, 2000.
- [86] J. Karger et J. Caro, « Intracrystalline self-diffusion of methane in 5A molecular sieves », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 52, n° 3, p. 623-625, 1975.
- [87] J. Caro *et al.*, « Microdynamics of methane, ethane and propane in ZSM-5 type zeolites », *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 81, n° 10, p. 2541-2550, 1985.

- [88] M. D. LeVan, « Asymptotic Fixed-Bed Behavior: Proportionate and Constant Patterns », in *Adsorption: Science and Technology*, A. E. Rodrigues, M. D. LeVan, et D. Tondeur, Éd. Springer Netherlands, 1989, p. 149-168.
- [89] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, 2d ed. Oxford, [Eng]: Clarendon Press, 1975.
- [90] S. Sircar et J. R. Hufton, « Why Does the Linear Driving Force Model for Adsorption Kinetics Work? », *Adsorption*, vol. 6, n° 2, p. 137-147, 2000.
- [91] S.-J. Doong et R. T. Yang, « Bulk separation of multicomponent gas mixtures by pressure swing adsorption: Pore/surface diffusion and equilibrium models », *AIChE J.*, vol. 32, n° 3, p. 397-410, 1986.
- [92] P. G. Gray et D. D. Do, « Dynamics of carbon dioxide sorption on activated-carbon particles », *AIChE J.*, vol. 37, n° 7, p. 1027-1034, 1991.

## ***Chapitre 4 Fronts de percée monoconstituants et multiconstituants sur colonne***

Les équations générales décrivant l'adsorption dans un lit d'adsorbant seront présentées dans ce chapitre. Ces équations font intervenir un bilan de matière représentant le transfert de matière causé par un gradient de concentration entre la phase gaz et la phase adsorbée, tout en limitant l'influence de la chaleur générée localement par adsorption. Des hypothèses seront formulées pour décrire le transfert de matière dans une colonne et modéliser les fronts de percée. Les fronts de percée modélisés sont les solutions de ces équations qui vont permettre de construire des courbes de percée d'une colonne de charbon actif pour des vapeurs de COV, seul ou en mélange. Les deux approches, solutions analytiques et numériques seront abordées. Les fronts de percée expérimentaux et modélisés pour des mélanges de 2 COV issus des travaux de Romain Chauveau [1] et obtenus durant cette thèse seront présentés. Enfin, une comparaison entre les temps de claquage de cartouches de masque à gaz issus du modèle et ceux déterminés par une approche préventive sera développée, mettant ainsi en relief ces travaux sur l'utilisation des cartouches en présence d'un mélange de vapeurs de COV.

## ***I. Modèle d'adsorption dynamique sur colonne***

L'équation du bilan de matière dans une colonne a déjà été formulée dans la relation (1.42), ainsi que les transferts de matière par l'hypothèse LDF par la relation (1.43). Cette approche constitue un cas particulier. L'approche globale consiste à assimiler la cartouche à un réacteur piston, et de modéliser l'adsorption dynamique sur colonne avec les méthodes utilisées en procédés de séparation/purification. L'estimation des temps de claquage sur colonne s'effectue à travers la représentation du procédé par des équations de bilan matière et chaleur, ainsi qu'une description du réacteur.

### ***I. 1. Caractéristiques du réacteur colonne d'adsorption***

#### ***I. 1. 1. Perte de charge***

Des pertes de charge peuvent être significatives selon l'écoulement du fluide dans le lit d'adsorbant. Elles induisent une diminution de la pression dans la colonne due principalement aux frictions avec les parois de la colonne et avec les grains d'adsorbant. Pour estimer les pertes de charges dues aux frictions, la relation d'Ergun est généralement utilisée [2] :

$$\frac{\Delta P}{L} = 150\mu_{\text{gaz}}u \frac{(1-\varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} + 1,75 \frac{(1-\varepsilon)\rho_g}{d_p \varepsilon^3} u^2 \quad (4.1)$$

$\rho_g$  étant la masse volumique du fluide, et  $\mu_g$  la viscosité du fluide. L'application numérique donne une valeur de 34 mbar en adsorption dynamique pour les tests de claquage, pour un lit de charbon actif PICA de 8 cm d'épaisseur. La cartouche ayant une épaisseur encore inférieure, ce facteur peut être ainsi négligé dans cette étude.

#### ***I. 1. 1. Influence de la dispersion axiale***

L'effet de la dispersion axiale peut être évalué par le nombre de Peclet qui indique l'importance des contributions du transport de matière par diffusion et par convection :

$$Pe = Re \cdot Sc \quad (4.2)$$

avec

$$Sc = \frac{v}{D_{ax}} \quad (4.3)$$

$$Re = \frac{u_i d_p}{v} \quad (4.4)$$

Pour estimer le nombre de Peclet, il est nécessaire d'évaluer les paramètres suivants : vitesse interstitielle  $u_i$ , viscosité cinématique du fluide  $\nu$ , longueur caractéristique  $d_p$  qui est le diamètre moyen des grains, et le coefficient de dispersion  $D_{ax}$ . La viscosité cinématique choisie est celle de l'air à 25°C. La dispersion axiale est attribuée principalement à la diffusion moléculaire des COV dans la phase gaz et l'hydrodynamique dans la colonne, et peut être estimée par la relation d'Edwards et Richardson (1968) [3], valable pour des grains solides de diamètre  $d_p$  compris entre 0,4 et 6 mm et pour des nombres de Reynolds  $Re < 50$  :

$$D_{ax} = 0,73D_m + 0,5 \frac{d_p u_i}{1 + 9,7D_m / \nu} \quad (4.5)$$

Les données sont récapitulées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 Paramètres utilisés pour le calcul des nombres adimensionnels

$u_i$ (m.s <sup>-1</sup> )	$\nu$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$d_p$ (m)	$\epsilon$	$D_m$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$D_{ax}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
0,43	$2.10^{-5}$	$1,1.10^{-3}$	0,4	$1.10^{-5}$	$1,83.10^{-4}$

Pe calculé suivant les relations (4.2), (4.3) et (4.4) donne 2,5, une valeur supérieure à 1 ce qui indique que la dispersion axiale peut être négligée dans le bilan de matière.

## I. 2. Bilan et transfert de matière

L'équation bilan de matière pour un lit d'adsorbant traversé par un courant gazeux s'écrit :

$$\epsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial(uC)}{\partial z} + \rho_p \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (4.6)$$

En négligeant les pertes de charges et la dispersion axiale par les considérations précédentes, l'équation bilan devient simplement :

$$\epsilon \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} + \rho_p \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (4.7)$$

La prise de masse dans le solide est représentée par la concentration moyenne dans la phase adsorbée  $\bar{q}$  pour une particule sphérique de rayon R et peut s'exprimer ainsi est :

$$\bar{q}(z,t) = \frac{3}{R^3} \int_0^R q(z,r,t) r^2 dr \quad (4.8)$$

La variation de q dans la particule est exprimée par la loi de Fick :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_e r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (4.9)$$

où  $D_e$  étant le coefficient de diffusion effective dans l'adsorbant. Les résistances de transfert entre les phases gaz et solide ou communément appelées film externe, sont généralement représentées par l'équation bilan suivante :

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = k_f (C - C_s) \quad (4.10)$$

où  $C_s$  est la concentration à la surface du grain. Si cette concentration est en équilibre avec la phase adsorbée, alors son expression est couplée avec la fonction de l'isotherme d'adsorption  $f$  associée :

$$\bar{q} = f(C_s) \quad (4.11)$$

et avec le transfert à la surface de la particule d'adsorbant qui s'écrit :

$$D_e \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=R} = k_f (C - C_s) \quad (4.12)$$

Il existe des relations empiriques permettent de calculer  $k_f$  à partir du nombre de Sherwood  $Sh$  selon les conditions d'écoulements :

$$Sh = \frac{k_f d_p}{D_m} \quad (4.13)$$

Les relations empiriques de *Petrovic et Thodos* [4] (4.14), pour  $Re$  compris entre 3 et 900, ou celle de *Wakao Funazkri* [5] (4.15), peuvent être utilisées pour évaluer  $Sh$  :

$$Sh = Re^{0.64} Sc^{0.33} \quad (4.14)$$

$$Sh = 2 + 1.11 Sc^{0.33} . Re^{0.6} \quad (4.15)$$

La résistance externe est donnée par les conditions hydrodynamiques dans le lit : la résistance est d'autant plus faible que  $Re$  est fort (cf III. 1.). En effet, avec un écoulement élevé dans le lit, la couche limite autour du grain est plus faible. Avec un  $Re$  de 24 calculé selon la relation (4.4), la valeur de  $k_f$  selon la relation (4.15) vaut  $0,0088 \text{ m.s}^{-1}$ . Le nombre de Biot est un indicateur du rapport des résistances de transfert par convection et diffusion intraparticulaire.

$$Bi = \frac{ShD_m}{6\varepsilon_p D_e} \quad (4.16)$$

Si le nombre de Biot est élevé, cela signifie que la résistance au transfert est principalement due à la résistance intraparticulaire. En prenant comme diffusivité effective dans le grain, une valeur proche de celle de Knudsen,  $10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ , le nombre de Biot vaut 97. La résistance au transfert externe est donc négligeable en adsorption dynamique dans les conditions opérées dans notre étude.

### ***1. 3. Bilan et transfert de chaleur***

Pour simplifier la modélisation sur cartouche, réduire les temps d'expérience et limiter la consommation en solvant, les expériences de claquage, et de cinétique d'adsorption, ont été effectuées dans une colonne de 1 cm de diamètre, et de quelques centimètres de hauteur. Cette géométrie est bien différente d'une cartouche de masque à gaz qui est plus proche d'une galette, c'est-à-dire avec un diamètre supérieur à l'épaisseur de la cartouche. Alors que l'adsorption dans le système sur colonne de charbon actif se rapproche des conditions isothermes, l'adsorption dans une cartouche est plus proche des conditions adiabatiques du fait de l'épaisseur du lit. En effet, dans le premier cas, il y a un échange de chaleur plus efficace avec l'enceinte où la température est fixée à 25 °C. Dans une cartouche, la dissipation de la chaleur générée par l'adsorption est plus difficilement évacuée par la paroi. Le bilan thermique peut donc avoir un impact significatif sur le modèle d'adsorption dynamique notamment dans une cartouche.

Un lit fixe de charbon actif sur colonne a été utilisé pour les expériences de claquage. Il représente la cartouche de protection respiratoire de manière plus idéale. L'adsorption sur colonne permet de travailler dans des conditions plus contrôlées que dans une cartouche qui a une géométrie proche d'une galette. Ainsi, l'étude peut se focaliser sur les transferts de matière seulement. Les simulations issues d'une étude de Chauveau [1] a permis de mettre en évidence un impact insignifiant de la hausse de température pour le cyclohexane à 4000 ppmv dans le modèle d'adsorption dynamique sur colonne. L'adsorption dynamique sur colonne peut donc être considérée isotherme. Toutefois, cette élévation de température pourrait jouer sur les équilibres et les cinétiques d'adsorption dans une cartouche réelle où les transferts aux parois sont limités comparés aux dimensions du lit : 3 cm d'épaisseur et 10 cm de diamètre.

## ***II. Fronts de percée monoconstituant***

### ***II. 1. Les modèles de front analytique***

Des solutions analytiques [6] ont été proposées par plusieurs auteurs pour modéliser des fronts de percée. Les modèles de Furnas (1930) [7], Walter (1945) [8] sont valables lorsque de l'adsorption est contrôlée par le film externe. Thomas (1944) [9] et Edeskuty et Amundson (1952) [10] proposent des solutions qui décrivent la diffusion intraparticulaire. Rosen en 1952 [11], donne une solution analytique et une solution approchée de la percée dans le cas de l'hypothèse plus générale de la combinaison de la diffusion intraparticulaire et de la diffusion externe. Ce modèle, sert de référence à plusieurs études traitant de l'aspect cinétique de l'adsorption [6], [12]–[14], malgré les hypothèses restrictives qui l'accompagnent : isotherme linéaire, comportement isotherme, coefficient de diffusion effective constant etc... Les solutions analytiques peuvent aussi servir à étudier la cinétique d'adsorption de manière générale à partir de fronts de percée expérimentaux, à condition que le modèle de transfert de matière choisi soit assez simple. Cependant, la plupart des systèmes d'équations sont trop complexes pour être résolus analytiquement. Cette méthode est donc envisageable seulement pour des modèles comportant des hypothèses simples. De manière générale, elle est adaptée si le système considéré est linéaire, et si la diffusivité est supposée indépendante de la concentration adsorbée, sans couplage avec le transfert de chaleur. Le modèle de Hall [15] en est un exemple et sera développé dans ce chapitre, tout comme le modèle de Rosen. Il permet de traiter le cas d'isotherme non linéaire de type 1, ce qui peut représenter un outil adapté pour la prédiction de la percée de cartouches.

#### ***II. 1. 1. Modèle de Rosen***

##### ***II. 1. 1. 1. Cadre du modèle***

Le modèle de Rosen [11], [16] consiste à résoudre un système d'équations englobant le bilan de matière dans un lit, les transferts de masse intra et extra grain, et l'équilibre d'adsorption, dans le domaine de Laplace. L'expression analytique de la concentration est donnée en exprimant l'inverse de la transformée de Laplace de la solution dans le domaine de Laplace. Le modèle de calcul de courbes de percée de Rosen est un modèle parmi d'autres, et ne s'applique qu'à des conditions bien définies. Les hypothèses de notre étude concordent quasiment avec les hypothèses et approximations requises pour appliquer le modèle de Rosen à notre système. A l'origine, le modèle a été développé pour décrire les cinétiques d'adsorption en phase aqueuse dans une résine échangeuses d'ion. Les hypothèses du modèle originel sont :

- pas de changement de la vitesse de l'écoulement du fluide dans la colonne

- écoulement piston à travers la colonne
- le lit d'adsorbant est constitué de particules sphériques de taille identique
- l'isotherme est linéaire sur la gamme de concentration étudiée
- les coefficients de transfert du film externe et intraparticulaire sont indépendants de la concentration sur l'intervalle de variation de concentration
- à t=0, un échelon de concentration est appliqué en entrée de la colonne

### **II. 1. 1. 2. Formulation mathématique**

Les équations reprennent celles développées au paragraphe I.2, en supposant une diffusion intraparticulaire par une loi de Fick. A l'interface entre la phase gazeuse et la particule, à la profondeur z du lit, le transfert de masse suivant la théorie du film donne :

$$D_e \left( \frac{\partial \bar{q}}{\partial r} \right)_{r=R} = k_f (c(z,t) - q(R,z,t) / K) \quad (4.17)$$

Par la suite q(R,z,t) sera noté q<sub>s</sub>(z,t). Il est supposé que la surface du grain est en équilibre avec la phase gaz suivant la loi de Henry :

$$q_s = b_H C \quad (4.18)$$

L'adsorbant est supposé initialement vierge, mais le modèle peut être étendu pour une concentration initiale dans le lit d'adsorbant uniformément non nulle. La solution réelle finale du front de concentration est donnée par :

$$\frac{C(x, \theta)}{C_0} = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \left[ \exp(-\kappa H_1(\lambda, \nu)) \sin(\sigma \theta \lambda^2 - \kappa H_2(\lambda, \nu)) \right] \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (4.19)$$

qui s'obtient en utilisant l'inverse de la transformée de Laplace (E.17) en annexe E, sachant l'expression de Y<sub>T</sub>, en prenant comme changement de variable β=σλ<sup>2</sup>, et en exprimant l'équation (E.17) pour Y<sub>T</sub>(iβ). Dans le cas particulier où la résistance du film externe est négligée, l'expression (E.24) en annexe E est valable ; il suffit de remplacer la fonction H<sub>1</sub> par H<sub>D1</sub> et H<sub>2</sub> par H<sub>D2</sub>. Ces fonctions sont explicitées dans le tableau donné en annexe E. Un exemple d'étude cinétique par l'exploitation d'une courbe expérimentale est donné en annexe E : méthode d'ajustement de la courbe expérimentale, influence des coefficients cinétiques, et effet de la variable d'intégration λ.

### **II. 1. 1. 3. Hypothèses de résistance du film externe avec un front de percée modélisé**

Le modèle de Rosen est appliqué pour vérifier des hypothèses comme la prise en compte de la résistance externe du film dans le modèle d'adsorption sur charbon actif microporeux, modéliser des courbes de percées en adsorption dynamique monoconstituante et analyser des chromatogrammes

pour l'étude cinétique. Les paramètres utilisés (propriétés du lit et paramètres de l'expression analytique) pour décrire les fronts analytiques sont donnés dans l'annexe D.

Il a été supposé que la résistance au transfert du film externe était négligeable dans les conditions opérées en adsorption dynamique, que ce soit pour le claquage d'une colonne ou l'étude cinétique. La figure 4.1 montre que l'impact de la résistance externe au grain est peu significatif, en utilisant les relations (4.13) et (4.15) pour calculer le coefficient de transfert du film externe  $k_f$ . Ce résultat confirme l'hypothèse formulée 1.3 de ce chapitre sur les résistances externes. Il sera considéré par la suite que la résistance de transfert au film externe est donc négligeable pour tous les systèmes étudiés.

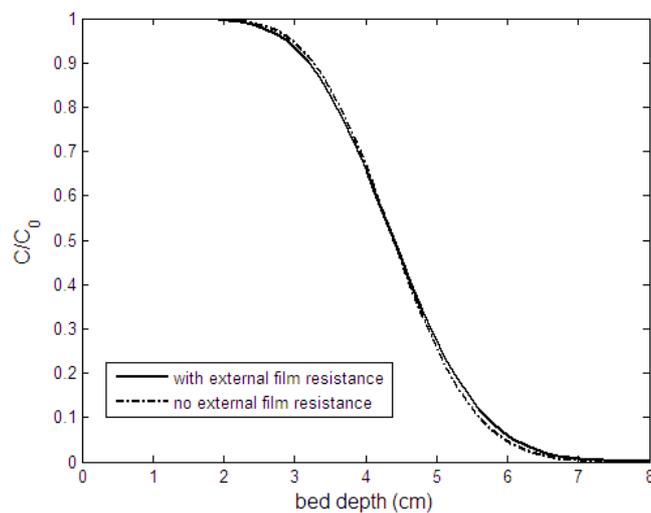


Figure 4.1 Front de concentration dans la colonne avec et sans la résistance au transfert par le film externe selon le modèle de Rosen.

#### II. 1. 1. 4. Front de concentration et percée

Un exemple de profil de concentration dans un lit d'adsorbant est en figure 4.2 pour différents temps : 1h, 3h, 5h et 7h (de gauche à droite sur le graphe) pour une diffusivité effective de  $5.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Les autres paramètres ont été fournis en annexe E. Le modèle dans ces conditions indique que la forme du front se stabilise après 3h environ.

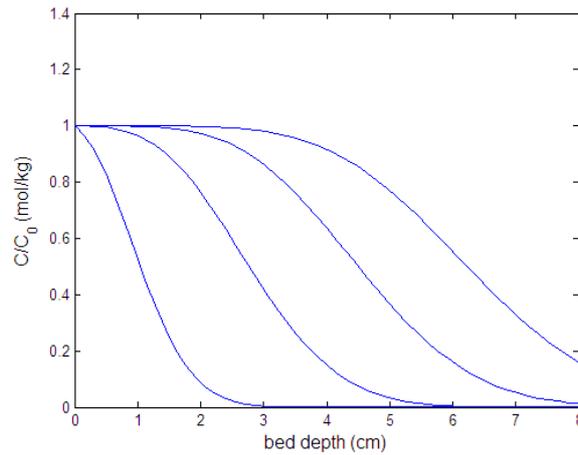


Figure 4.2 Front de concentration dans la colonne à  $t=1h$ ,  $t=3h$ ,  $t=5h$  et  $t=7h$  (de gauche à droite) déterminé selon le modèle de Rosen.

La courbe de percée résultante est donnée en figure 4.3 en utilisant un pas de temps de 10 min.

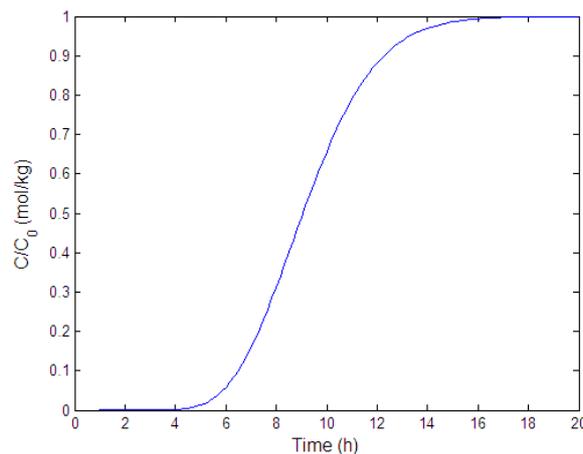


Figure 4.3 Courbe de percée calculée d'après les fronts de concentrations issus de l'expression (4.19)

### II. 1. 1. 5. Détermination du coefficient de diffusion effective

Le modèle de Rosen donne une solution analytique pour un coefficient de diffusion cinétique. La solution analytique de Rosen supposant un équilibre linéaire, les fronts générés ne sont pas fonction de la concentration en entrée. Il est nécessaire d'ajuster la solution en respectant les équilibres d'adsorption. La figure 4.4 est un exemple d'une courbe de percée ajustée d'une colonne contenant 3 g de charbon actif exposé à 500 ppmv d'éthanol. Le coefficient de diffusion obtenu est de  $1,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

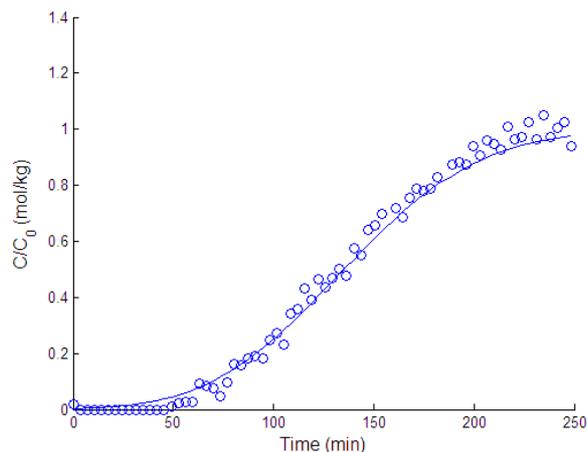


Figure 4.4 Ajustement des points expérimentaux pour éthanol avec une courbe de percée modélisée selon le modèle de Rosen

L'inconvénient principal du modèle de Rosen réside dans l'hypothèse sur la linéarité de l'équilibre d'adsorption. Le modèle s'applique difficilement dans le cas de l'étude de claquage de cartouche exposée à des vapeurs de COV à forte concentration, notamment les COV ayant une forte affinité avec l'adsorbant. En effet, à l'équilibre, la quantité de COV adsorbée sur le charbon actif ne suit pas du tout la loi de Henry, au contraire, l'isotherme présente un palier à concentration élevée dans la phase gazeuse. En l'état, ce modèle semble donc inadapté pour simuler des courbes de percée de cartouches de masque à gaz. Cependant, l'hypothèse sur la linéarité de l'équilibre se retrouve aussi dans la méthode chromatographique où la perturbation due à un échelon de concentration en entrée du lit est assez faible pour considérer une évolution linéaire de la concentration adsorbée par rapport à la concentration dans le gaz. Le modèle de Rosen est donc une alternative au retraitement d'un chromatogramme pour extraire le coefficient de diffusion effective par la méthode des moments. Pour cela il suffit d'appliquer le processus développé dans cette partie, avec comme conditions initiales, une concentration non nulle et uniforme sur tout le lit. Un avantage de cette solution analytique est qu'il s'agit d'un résultat en régime transitoire, ce qui permet d'être appliqué pour des colonnes de faibles longueurs ou à forte vitesse superficielles, dans les cas où le front stationnaire n'est pas encore établi.

## II. 1. 2. Autres modèles analytiques

Le modèle de Hall et al. (1966) [15] s'applique en considérant les points suivants : systèmes non linéaires décrits par l'équilibre de Langmuir, en régime de front stationnaire, le transfert de masse intraparticulaire suivant l'approximation LDF pour décrire les transferts intraparticulaire. Différentes solutions analytiques peuvent être obtenues [17] suivant l'étape limitante : résistance externe,

diffusion intraparticulaire ou réaction à la surface. Le modèle de Masamune et Smith (1965) [18], [19] donne la solution analytique dans le cas limitant de la réaction à la surface des pores.

Le modèle de Hall est adapté pour la prédiction des temps de claquage de cartouches. Cette approche a été appliquée dans la thèse de Romain Chauveau [1] pour reproduire des courbes de percée sur cartouche. Connaissant le coefficient de transfert  $k_{LDF}$  en fonction du taux d'occupation et isothermes de Langmuir pour un système COV/adsorbant, il est possible de prédire la courbe de claquage en régime stabilisé pour différentes concentrations. Le temps d'utilisation de la cartouche peut être prédit de cette manière. L'équation dans sa forme sans dimension est :

$$\frac{1}{1-R_H} \ln \left[ \frac{1-X}{X^{R_H}} \right] + 1 = N_H - N_H T_H \quad (4.20)$$

Où X est le rapport entre la concentration de vapeur en sortie et la concentration d'exposition,  $R_H$  le facteur de séparation suivant l'isotherme de Langmuir,  $N_H$  le nombre d'unité par transfert intraparticulaire et  $T_H$  le paramètre spatio-temporel :

$$N_H = k_{LDF} \frac{\rho_p z q_0}{u C_0} \quad (4.21)$$

$$T_H = \frac{C_0}{q_0} \frac{1}{\rho_p} \left( u \frac{t}{z} - \varepsilon \right) \quad (4.22)$$

$$R_H = \frac{1}{1 + K C_0} \quad (4.23)$$

Dans la relation (4.22),  $q_0$  est la concentration à l'équilibre avec le COV en entrée de concentration  $C_0$ ,  $u$  la vitesse superficielle,  $z$  la position dans le lit et  $t$  le temps. L'équation de la courbe de percée est déduite en appliquant l'équation analytique pour  $z = L$  :

$$t = t_s - \frac{1}{k_{LDF}} \left( 1 + \frac{1}{1-R_H} \ln \frac{1-X}{X^{R_H}} \right) \quad (4.24)$$

$t_s$  étant le temps stœchiométrique.

Un autre modèle fréquemment utilisé dans le domaine de la protection respiratoire face aux gaz et vapeurs toxiques, est celui de Wheeler-Jonas (chapitre 1, III.2). Connaissant les propriétés du lit d'adsorbant et celles du COV, des travaux ont montré que les durées de vie des cartouches pouvaient être prédites [20], [21]. Ce modèle a déjà été présenté dans le Chapitre 1.

## ***II. 2. Modèle de calcul de front de percée par la méthode de résolution numérique***

La résolution numérique des systèmes d'équations aux dérivées partielles est inévitable dans beaucoup de cas notamment : modèle d'équilibre particulier, expression du transfert de masse complexe, système multiconstituant, couplage avec d'autres physiques comme les transferts thermiques. Le modèle LDF sera présenté ici dans cette partie, en supposant un équilibre de Langmuir. Les solutions seront comparées à celles obtenues par les modèles analytiques de Rosen et de Hall en I.3.

### ***II. 2. 1. Front de percée suivant un transfert de masse par l'approximation LDF***

Le modèle d'adsorption dynamique monoconstituant s'appuyant sur l'approximation LDF a été présenté dans le chapitre 1. Les équations bilans sont les mêmes que celles évoquées en I.2 de ce chapitre. Le modèle peut être étendu aux mélanges de COV, les équations sont valables pour chaque constituant  $i$ .

Pour exprimer la force motrice du transfert gaz/solide, le transfert de masse suivant l'hypothèse de la Linear Driving Force (LDF) est donné dans le Chapitre 3. Il englobe les cinétiques des transferts dans la particule (Knudsen, diffusion de surface) par une constante  $k_{LDF}$ , et permet par conséquent de simplifier le modèle et la résolution des équations différentielles. Il a été supposé que l'étape cinétiquement déterminante réside dans le transport des molécules dans les micropores par diffusion surfacique (Chapitre 3, II.3.3). C'est pour cette raison que le coefficient  $k_{LDF}$  n'est pas accessible directement. Il peut résulter d'une étude de diffusion dans le charbon actif, ou bien être un paramètre ajustable des équations du bilan. Le modèle LDF nécessite aussi de sélectionner un modèle d'isotherme approprié.

Les fronts de percée (figure 4.5) suivant l'approximation LDF ont été produits en supposant que l'isotherme suit le modèle de Langmuir et ajustés sur des fronts expérimentaux de cyclohexane à 1000 et 4000 ppmv. Les paramètres utilisés sont récapitulés dans le tableau 4.5. Le modèle ne parvient pas reproduire correctement le début de percée dans la simulation 1, à faible concentration. La faible variation observée en début de percée traduit une cinétique lente. A forte concentration (simulation 2), la courbe simulée semble reproduire convenablement la courbe expérimentale. Le modèle LDF semble donc bien adapté pour les systèmes non linéaires.

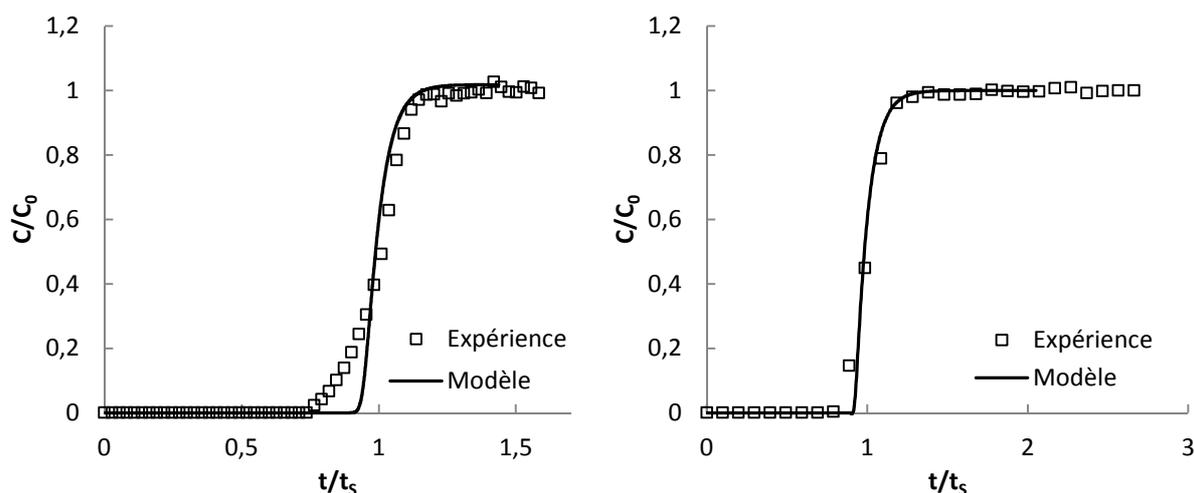


Figure 4.5 Courbe de percée expérimentale et simulée suivant le modèle LDF d'une colonne exposée au cyclohexane à 1000 ppmv (gauche) et 4000 ppmv (droite)

Tableau 4.2 Paramètres utilisés pour effectuer des simulations de fronts de concentration du cyclohexane par le modèle LDF

Paramètres	Simulation 1	Simulation 2
Concentration en entrée	1000 ppmv	4000 ppmv
COV	Cyclohexane	Cyclohexane
Masse de charbon actif (g)	3	3
Vitesse superficielle (m.s <sup>-1</sup> )	0,17	0,17
k <sub>LDF</sub> (s <sup>-1</sup> )*	0,0017	0,0035

\* Thèse Chauveau [1]

## II. 2. 2. Comparaison avec les fronts de percée analytiques

La méthode par résolution numérique en d'adsorption dynamique monoconstituante suivant un modèle de transfert par LDF est comparée aux solutions analytiques de Rosen et Hall. Les solutions seront évaluées suivant leur capacité à reproduire les fronts de percées expérimentaux sur colonne obtenus dans les conditions décrits dans le chapitre 2. Quelques caractéristiques des 3 modèles testés sont récapitulées dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 Caractéristiques des 3 approches pour la modélisation des courbes de percée en adsorption dynamique monoconstituante

Modèle	Rosen, (Rosen, 1952)	Hall (Hall et al., 1966)	LDF (Glueckauf & Coates, 1947)
Résolution	analytique	analytique	numérique
Type de solution	transitoire	stationnaire	transitoire
Isotherme	linéaire	Langmuir	toutes
Diffusion intraparticulaire	constante	constante	constante

Deux fronts de percée expérimentaux ont été choisis pour comparer les modèles : exposition à l'éthanol à 500 ppmv et à 6000 ppmv. Le premier permet de se placer dans le domaine de Henry de l'équilibre d'adsorption alors que le second, est proche du plateau de l'isotherme. Les valeurs de  $\delta$  qui représentent la moyenne des écarts au carré (RMSE) entre la courbe expérimentale et la courbe modélisée, sont comparées :

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i^{eva} - X_i^{exp})^2} \quad (4.25)$$

$X_i^{eva}$  et  $X_i^{exp}$  étant respectivement l'avancement déterminé par le modèle et observé, N le nombre de points expérimentaux comparés.

Les courbes de percées modélisées en figure 4.6, montrent qu'à faible concentration de COV, 500 ppmv d'éthanol, les modèles se rejoignent et décrivent tous correctement la courbe expérimentale en forme de S. Les écarts avec les points expérimentaux peuvent être visualisés avec la valeur de l'erreur au carré en fonction X (figure 4.7). En début de percée, pour  $X < 0,4$ , l'écart le plus grand est attribué au modèle de Rosen. En milieu de percée, X compris entre 0,4 et 0,8, les courbes selon les modèles de HIO, LDF et Hall ont une forme bombée ce qui entraîne des écarts assez notables. Pour des valeurs très élevées de X, au-dessus de 0,80, les écarts entre les points obtenus par les 4 modèles et les points expérimentaux sont équivalents.

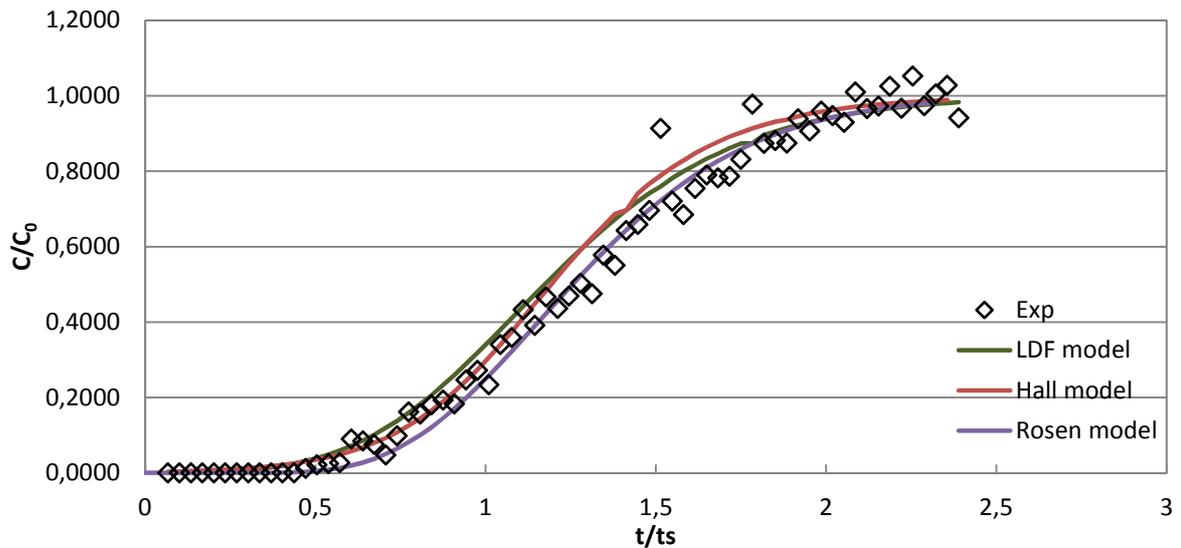


Figure 4.6 Courbes de percée simulées par les modèles LDF, Hall et Rosen d'une colonne exposée à 500 ppmv de vapeur d'éthanol

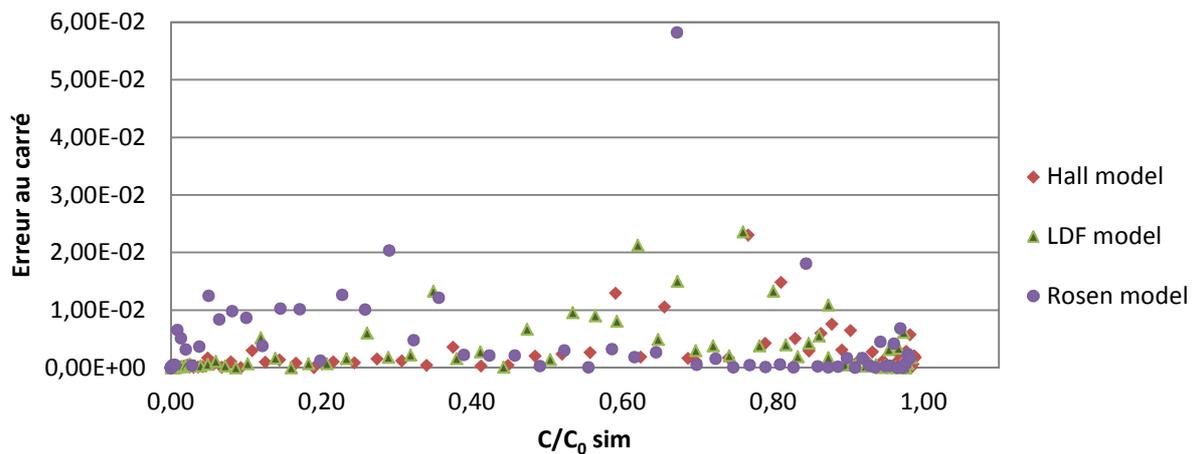


Figure 4.7 Ecart des courbes modélisées avec les points expérimentaux en fonction de  $C/C_0$

Pour le front de percée à 6000 ppmv d'éthanol (figure 4.8), une pente plus abrupte en début de percée est observée de manière similaire pour les modèles de Hall et LDF. Les courbes simulées par ces deux modèles décrivent une forme « bombée » la plus marquée en milieu de percée puis traînante en fin de percée. L'écart avec les points expérimentaux en fonction de l'avancement (figure 4.9) confirme les observations sur les courbes de percée simulées : les plus forts écarts sont observés pour les modèles LDF et de Hall en début de percée, et la forme bombée de la courbe selon le modèle de Hall entraîne des écarts notables en milieu de percée. En fin de percée, les écarts les plus grands sont observés pour les modèles de Rosen et LDF.

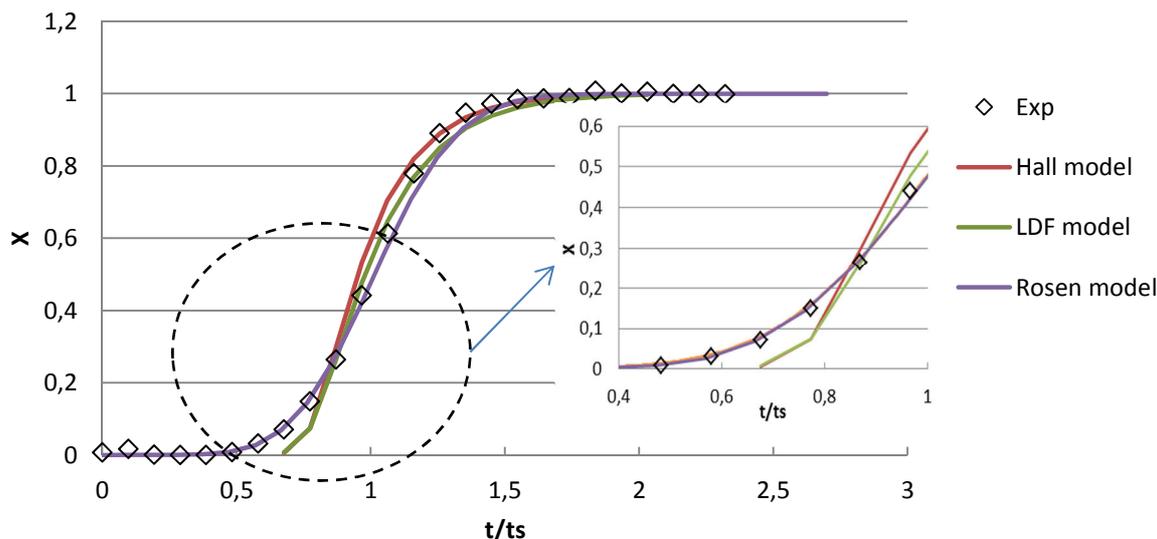


Figure 4.8 Courbes de percée simulées par les modèles LDF, Hall et Rosen d'une colonne exposée à 6000 ppmv de vapeur d'éthanol

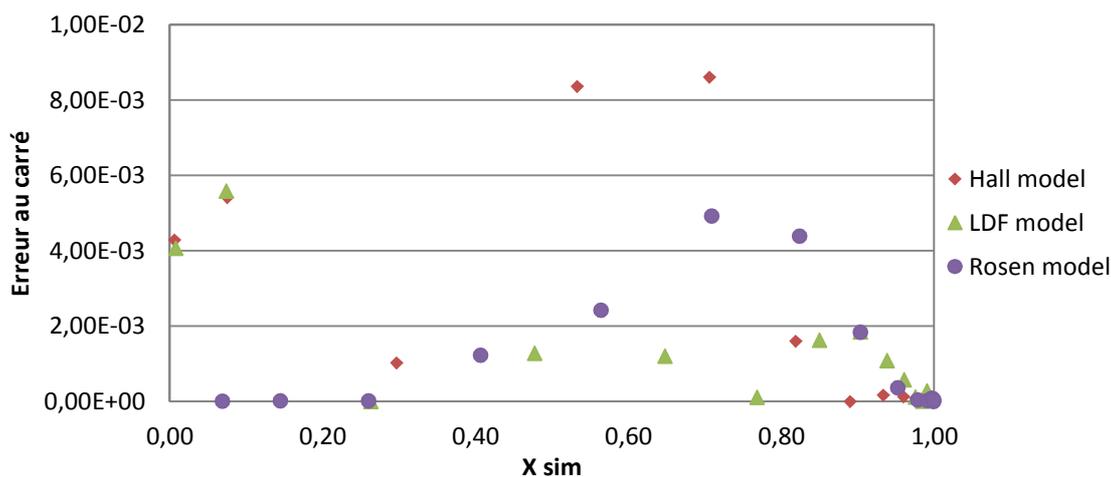


Figure 4.9 Ecart des courbes modélisées avec les points expérimentaux en fonction de X

Les valeurs de RMSE permettent d'indiquer l'écart global entre les différents modèles avec les points expérimentaux (figure 4.10). Une RMSE plus élevée à 500 ppmv est attribuée à la qualité de la courbe expérimentale présentant des variations relatives assez grandes. A 500 ppmv d'éthanol, le maximum est mesuré pour le modèle de Rosen avec une RMSE de 0,06. A fort échelon de concentration 6000 ppmv, où le système est loin du domaine de Henry, la RMSE est plus faible qu'à 500 ppmv. L'écart le plus important est attribué au modèle de Hall, alors qu'à forte concentration, ce modèle devrait théoriquement être mieux adapté. Cependant, aucune de ces trois approches ne se distingue clairement des autres. Les différentes approches sont donc valables pour décrire une courbe de percée. A faible concentration, lorsque le système se situe proche du domaine de Henry,

l'équilibre est considéré linéaire. Cette condition signifie que l'hypothèse du modèle de Rosen est vérifiée, et que la courbe de percée peut être assimilée à un sigmoïde symétrique qui est bien représenté par les modèles LDF et de Hall. Alors qu'à forte concentration, les modèles LDF et de Hall présentent une forme caractéristique différente de celle observée avec une forte pente en début de percée et une traînée en fin de percée.

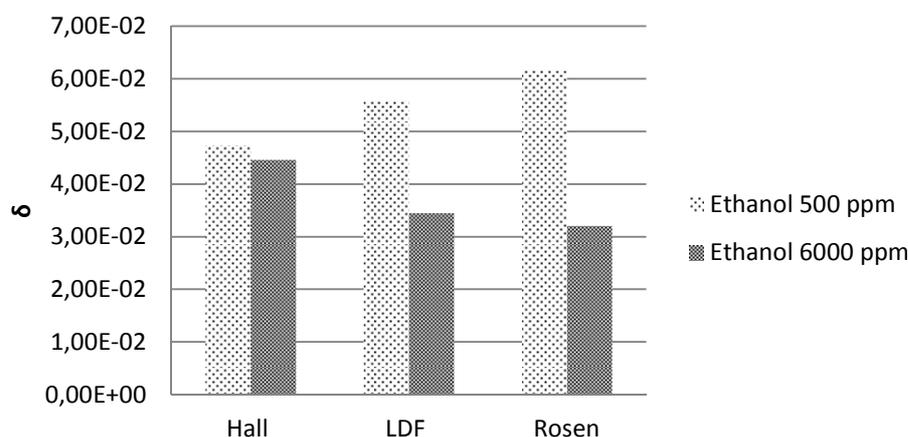


Figure 4.10 RMSE moyen entre les modèles Hall, LDF et Rosen pour le claquage d'une colonne de charbon actif exposée à des vapeurs d'éthanol à 500 ppmv et 6000 ppmv

Le modèle LDF est donc choisi pour la suite pour l'étude des fronts de percée pour des mélanges de vapeurs de COV. La modélisation de courbes de percée a donné des résultats très proches des solutions analytiques de Rosen et de Hall à des concentrations diverses, pour l'éthanol et le cyclohexane. Ce modèle de transfert est suffisant pour évaluer des temps de claquage à partir de courbes de percée modélisées.

### III. Modèle de front pour les mélanges binaires de COV

#### III. 1. Le modèle LDF modifié en adsorption dynamique multiconstituant

L'hypothèse LDF a été modifiée en adsorption multiconstituante. Cette approche a été utilisée dans la thèse de Romain Chauveau [1] pour décrire l'adsorption d'un mélange binaire de COV dans les conditions équivalentes à celles utilisées dans les cartouches de protection respiratoire. Chauveau [1] propose une expression analytique du coefficient LDF pour différencier la diffusion de la contre diffusion. Ces deux phénomènes coexistent durant la phase d'adsorption, chacun dans une zone particulière de la colonne de charbon actif. Dans la zone de transfert de masse MTZ 1 (figure 4.11), seul le composé le plus volatil est présent, et donc le transfert de masse est décrit par l'approximation LDF par la relation (1.43). Le coefficient  $k_{LDF}$  est fonction de la concentration en

entrée et a été déterminé dans les travaux de Chauveau [1]. Le tableau 4.4 comporte les valeurs de  $k_{LDF}$  pour les 4 COV des mélanges étudiés dans le charbon actif PICA, en fonction de la concentration d'exposition. Dans la zone de transfert de masse 2, (MTZ 2 sur le graphe), l'espèce la plus volatile (COV 1) est en présence avec une covapeur (COV 2) moins volatile. Alors que COV 2 s'adsorbe et diffuse dans le milieu poreux suivant l'équilibre thermodynamique prédit par un modèle adapté, COV 1 libère un site d'adsorption au profit du premier, et diffuse dans l'autre sens, vers l'extérieur de la particule. Ce transfert se nomme contrediffusion, et peut être visualisé sur le graphe par un pic de concentration dépassant la concentration d'exposition aussi appelé « roll-up ». Il devrait y avoir donc en théorie, deux types de coefficients de transfert : un pour le composé seul, et un autre en présence d'une covapeur.

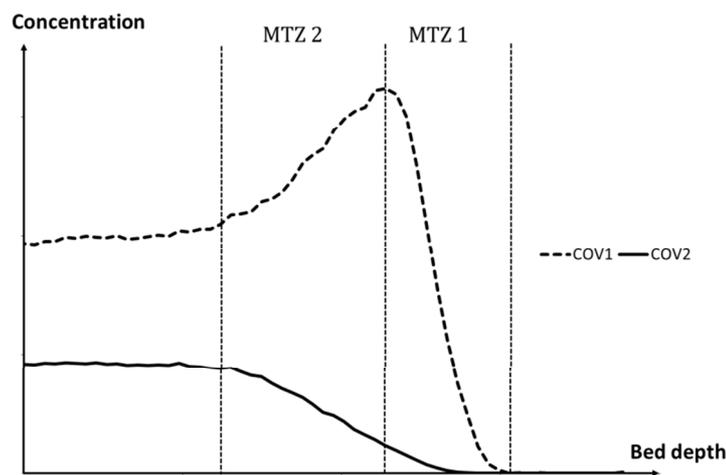


Figure 4.11 Profil de concentration d'un mélange de deux COV à travers un lit d'adsorbant avant la percée

Tableau 4.4 Valeurs du coefficient de transfert  $k_{LDF}$  pour 4 COV à différentes concentrations d'exposition (d'après thèse Chauveau [1])

Concentration (ppmv)	$k_{LDF}$ ( $s^{-1}$ )			
	cyclohexane	heptane	acétone	éthanol
1000	0,0017	0,0030	0,0040	0,0017
2000	0,0030	0,0032	0,0040	0,0017
3000	-	-	0,0045	0,0017
4000	0,0035	0,0035	0,0050	0,0016
6000	-	-	0,0060	0,0020

L'expression du coefficient de transfert de masse suivant l'approximation LDF dans le cas d'un mélange binaire selon le modèle de Chauveau s'écrit [1] :

$$k'_{LDF,1} = \left( k_{LDF,1} \left( 1 - \frac{C_2}{C_{0,2}} \right) + k_{C,1} \frac{C_2}{C_{0,2}} \right) \quad (4.26)$$

$$k'_{LDF,2} = k_{C,2} \quad (4.27)$$

$k'_{LDF}$  étant le coefficient de transfert LDF en présence d'une covapeur,  $k_{C,1}$  le coefficient de contre diffusion du COV le moins adsorbé. La relation (4.26) permet de pondérer simplement le coefficient de transfert selon la présence du composé COV 2 le plus adsorbé. Pour COV 2,  $k'_{LDF,2} = k_{C,2} = k_{LDF,2}$  dans une première approche, puis sera pris comme un paramètre ajustable ensuite. Ainsi dans la MTZ 1, où le COV 2 n'est pas présent,  $k'_{LDF,1}$  vaut  $k_{LDF,1}$ . Au contraire, si la concentration en COV 2 est proche de celle en entrée,  $k'_{LDF,1}$  sera proche du coefficient de contre diffusion associé  $k_{C,1}$ . Comme COV 2 diffuse toujours en présence de COV 1, le coefficient de transfert qui lui est associé en mélange est représenté par  $k_{C,2}$ .

Dans une première approche, il est supposé que le coefficient de transfert de chaque composé n'est pas modifié par la présence d'un autre composé, et que la diffusion et la contre diffusion peuvent être représentées par leur coefficient de transfert  $k_{LDF}$  monoconstituant. Bien qu'approximative, cette approche est intéressante du point de vue prédictif. Si les coefficients de transfert monoconstituant et en mélange sont du même ordre de grandeur, les écarts entre les temps de claquage prédits et expérimentaux devraient être limités. Par exemple, une faible variation des coefficients  $k_{LDF}$  ajustés par rapport à leur coefficient mesurée en monoconstituant a été observée par [22] dans un mélange de 3 hydrocarbures dans un charbon actif.

Il a été montré, dans plusieurs travaux que, la présence d'une covapeur diminuait les cinétiques dans les adsorbants microporeux [23]–[26]. Une deuxième approche consistant à ajuster le coefficient  $k_c$ , sera ensuite développée. Elle a pour but d'évaluer la marge d'erreur avec un modèle plus réaliste. Comme le coefficient de transfert dépend de la composition du mélange,  $k_c$  pour chaque constituant constituera le paramètre ajustable du modèle d'adsorption en mélange binaire utilisé dans la relation (4.26) du  $k'_{LDF}$ . Un exemple de l'influence d'une covapeur est proposé en figure 4.12 montrant la percée du cyclohexane de concentration 1000 ppmv en entrée, en mélange avec éthanol à différentes concentrations. Une traînée de la percée du cyclohexane (COV 2) est mise en évidence avec la concentration d'éthanol assimilée au COV 1.

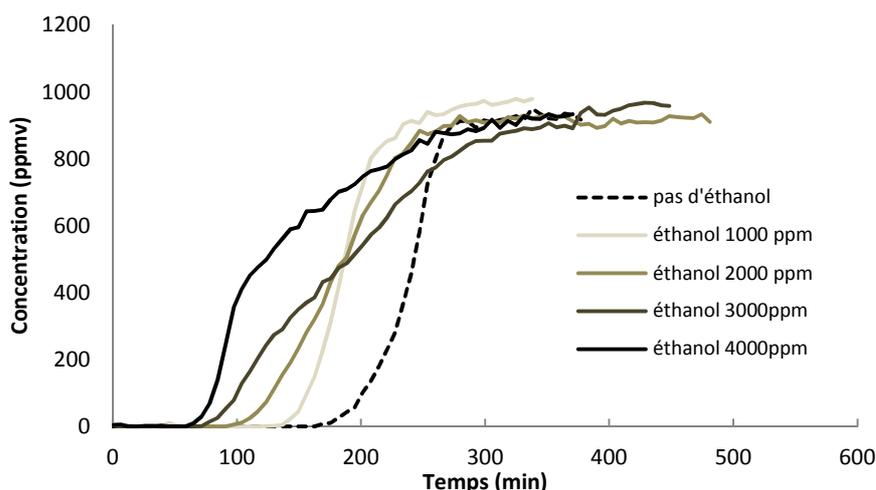


Figure 4.12 Effet de la présence d'éthanol à différentes concentrations sur la percée du cyclohexane à 1000 ppmv dans le charbon actif PICA

Les courbes de percées pour le cyclohexane en mélange avec éthanol (figure 4.12) démontre que les cinétiques de transfert par contre diffusion de COV 1 peuvent réduire grandement les cinétiques de transfert par diffusion du COV 2. Des observations similaires ont été reportées dans la littérature. Les travaux de Rao [27] ont montré par exemple un effet de mélange sur les cinétiques d'adsorption et de désorption de l'éthane et du propane dans le charbon actif Ajax : lorsque la concentration en éthane (COV 1) augmente, les cinétiques d'adsorption et de désorption de propane (COV 2) diminuent. Zwiebel et al. (1987) [24] ont observé pour le mélange dichlorométhane/benzène dans un charbon actif, que les cinétiques diminuaient significativement pour le composé le plus adsorbé (benzène) seulement. Inversement, il se peut aussi que la contre diffusion du COV 2 (toluène) ne soit pas affectée par la présence d'heptane (COV 1) dans la silice poreuse SBA-15, alors que la cinétique de ce dernier diminue fortement [28]. Même si globalement, un ralentissement de la cinétique est observé, il n'existe donc pas de généralités sur les cinétiques de transferts pour les mélanges. La modélisation dépend du système et de la justesse de la description de l'équilibre d'adsorption multiconstituant.

### III. 2. Courbes de percée d'une colonne exposée à un mélange binaire de COV

#### III. 2. 1. Approche 1 : coefficient de transfert LDF non modifié

Les courbes de percée construites à partir des équilibres de Langmuir étendus aux mélanges et des cinétiques de transfert monoconstituantes selon l'approximation LDF sont représentées pour les mélanges acétone/éthanol en figure 4.13, éthanol/cyclohexane en figure 4.14 et cyclohexane/heptane en figure 4.15. Les symboles correspondent aux mesures de concentration

obtenues expérimentalement : cercle pour le composé le moins adsorbé (COV 1) et carré pour le composé le plus adsorbé (COV 2). Les traits correspondent aux courbes de percée modélisées : en pointillé pour COV 1 et plein pour COV 2. Les équations de transfert ont été établies en I. 2 et au Chapitre 1. Les coefficients de transfert sont issus des travaux de Chauveau [1] et sont donnés en tableau 4.4. Il est rappelé que cette approche suppose que les coefficients de transfert de chaque constituant d'un mélange soient égaux à ceux en monoconstituant.

Les courbes de percées modélisées du mélange acétone/éthanol (figure 4.13) représentent correctement les points expérimentaux pour les mélanges à 1000 ppmv d'éthanol en entrée (figure 4.13 a) et b)). A 4000 ppmv en figure 4.13 c) et d), les roll up ont été largement sous-estimés : la concentration maximale d'acétone atteint 2000 ppmv à 1000 ppmv entrée, et 5000 ppmv à 4000 ppmv en entrée, alors que les courbes modélisées montrent des roll up très peu marqués.

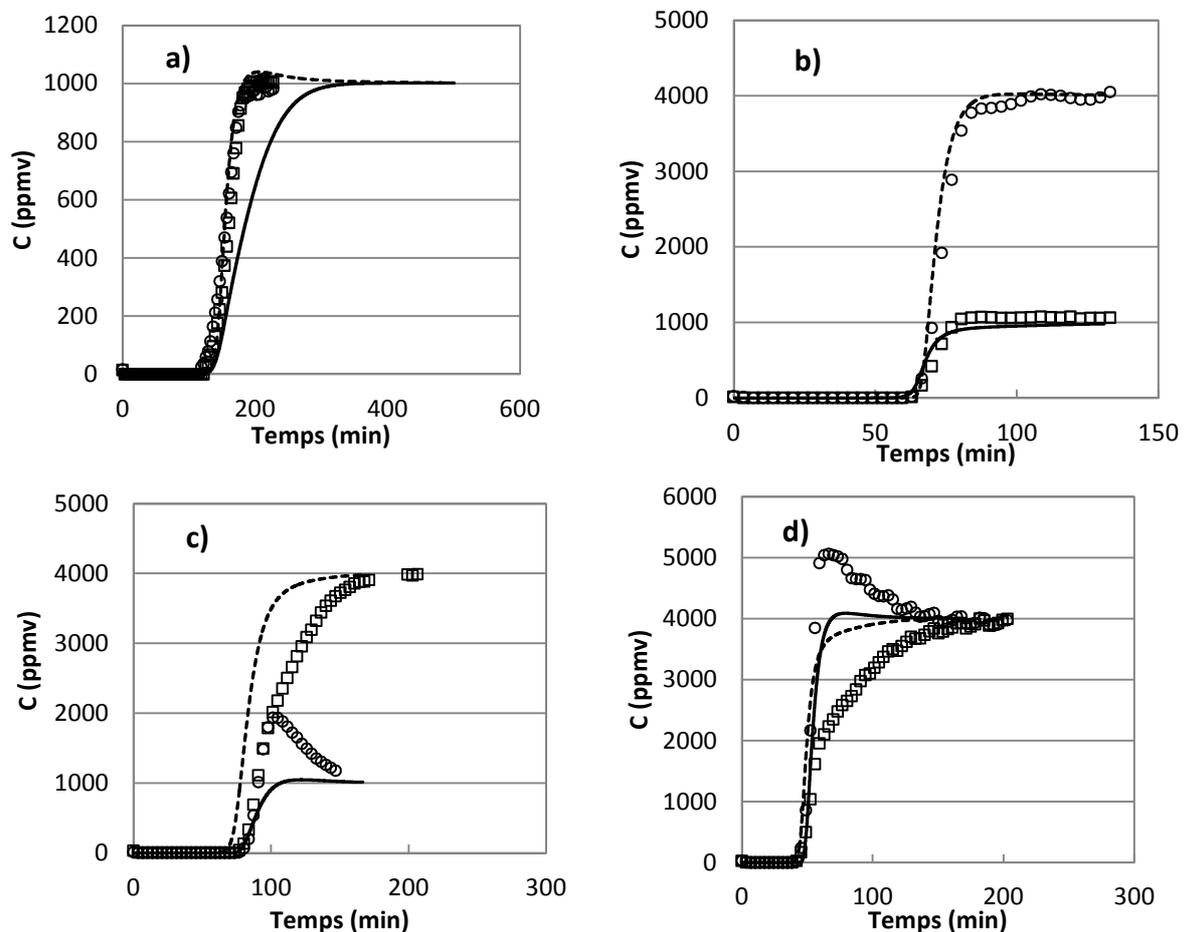
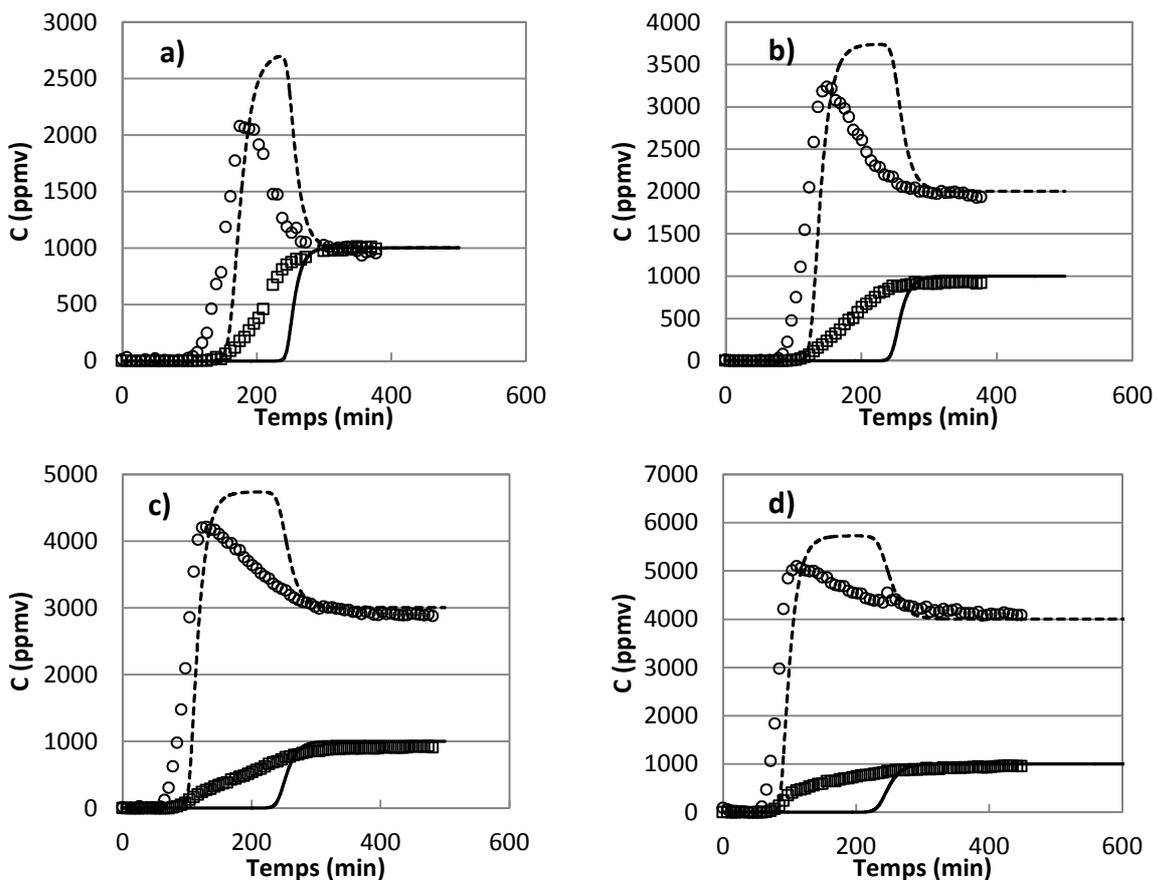


Figure 4.13 Courbes de percée modélisées pour l'acétone (cercle) et l'éthanol (carré) en mélange, à différentes compositions de vapeur : a) 1000ppmv/1000ppmv, b) 4000ppmv/1000ppmv, c) 1000ppmv/4000ppmv, et d) 4000ppmv/4000ppmv ; les coefficients de transfert en mélanges valent ceux en monoconstituant

Les écarts entre les quantités prédites d'acétone adsorbée à l'équilibre (figure 3.10) avec les quantités mesurées sont de +65 % pour le mélange 1000ppmv/4000ppmv et +36 % pour le mélange 4000ppmv/4000ppmv. Une surestimation des quantités adsorbées est principalement l'origine de ces différences dans les courbes de percée.

Les courbes de percées modélisées du mélange éthanol/cyclohexane (figure 4.14) ont des allures globalement différentes des courbes de percée expérimentales. Les concentrations maximales d'éthanol prédites sont largement au-dessus de celles mesurées. Une tendance nette se dessine pour les mélanges à 1000 ppmv de cyclohexane en entrée (figure 4.14 a), b), c) et d)) : la courbe de percée du cyclohexane adopte une forme bien plus allongée que la courbe prédite par le modèle. Ce qui témoigne clairement d'une cinétique d'adsorption ralentie par la présence d'une covapeur éthanol. Cette traînée est d'autant plus importante que la concentration en éthanol est élevée. Un constat similaire peut être établi pour l'éthanol. Les courbes de percée pour les mélanges à 4000 ppmv de cyclohexane en entrée (figure 4.14 e) et f)) sont plus correctement représentées, et les cinétiques en mélange sont globalement proches de celles en monoconstituants.



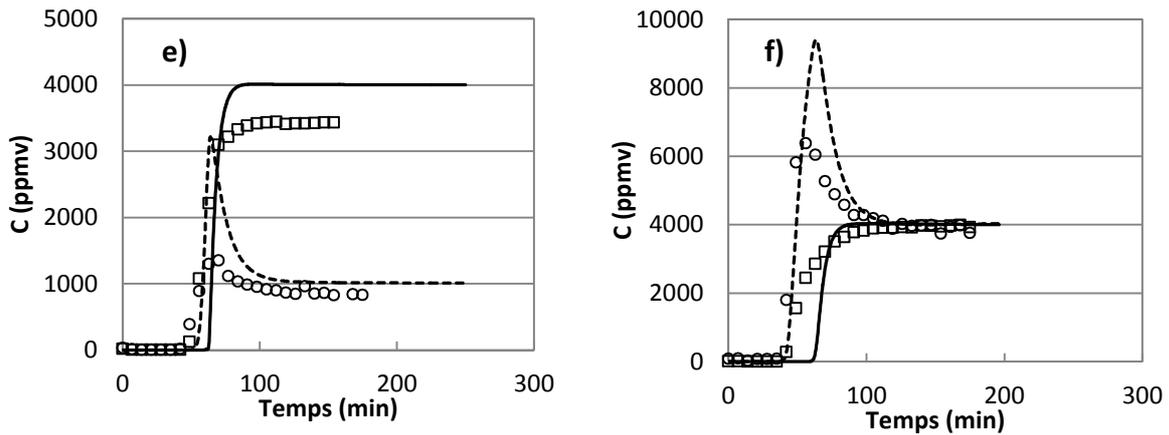
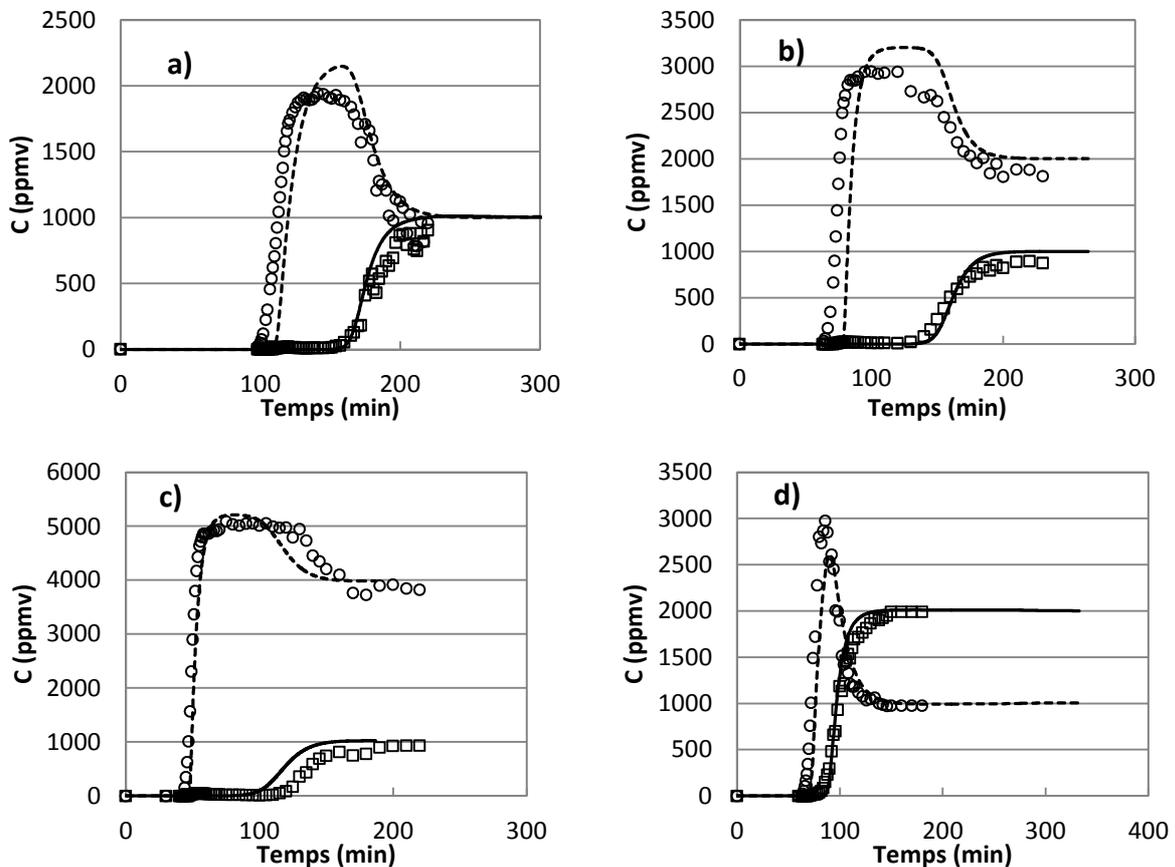


Figure 4.14 Courbes de percée modélisées pour l'éthanol (cercle) et le cyclohexane (carré) en mélange, à différentes compositions de vapeur : a) 1000ppmv/1000ppmv, b) 2000ppmv/1000ppmv, c) 3000ppmv/1000ppmv, d) 4000ppmv/1000ppmv, e) 1000ppmv/4000ppmv, et f) 4000ppmv/4000ppmv ; les coefficients de transfert en mélanges valant ceux en monoconstituant

Les courbes de percées du mélange cyclohexane/heptane (figure 4.15) sont globalement très bien reproduites. Les roll-up observés pour tous les mélanges ont été correctement prédits sauf pour la composition 1000ppmv/4000ppmv (figure 4.15 g)). De plus, la similitude de la forme des courbes modélisées avec les percées expérimentales indique que l'influence du mélange sur les cinétiques de transfert est mineure pour le mélange cyclohexane/heptane.



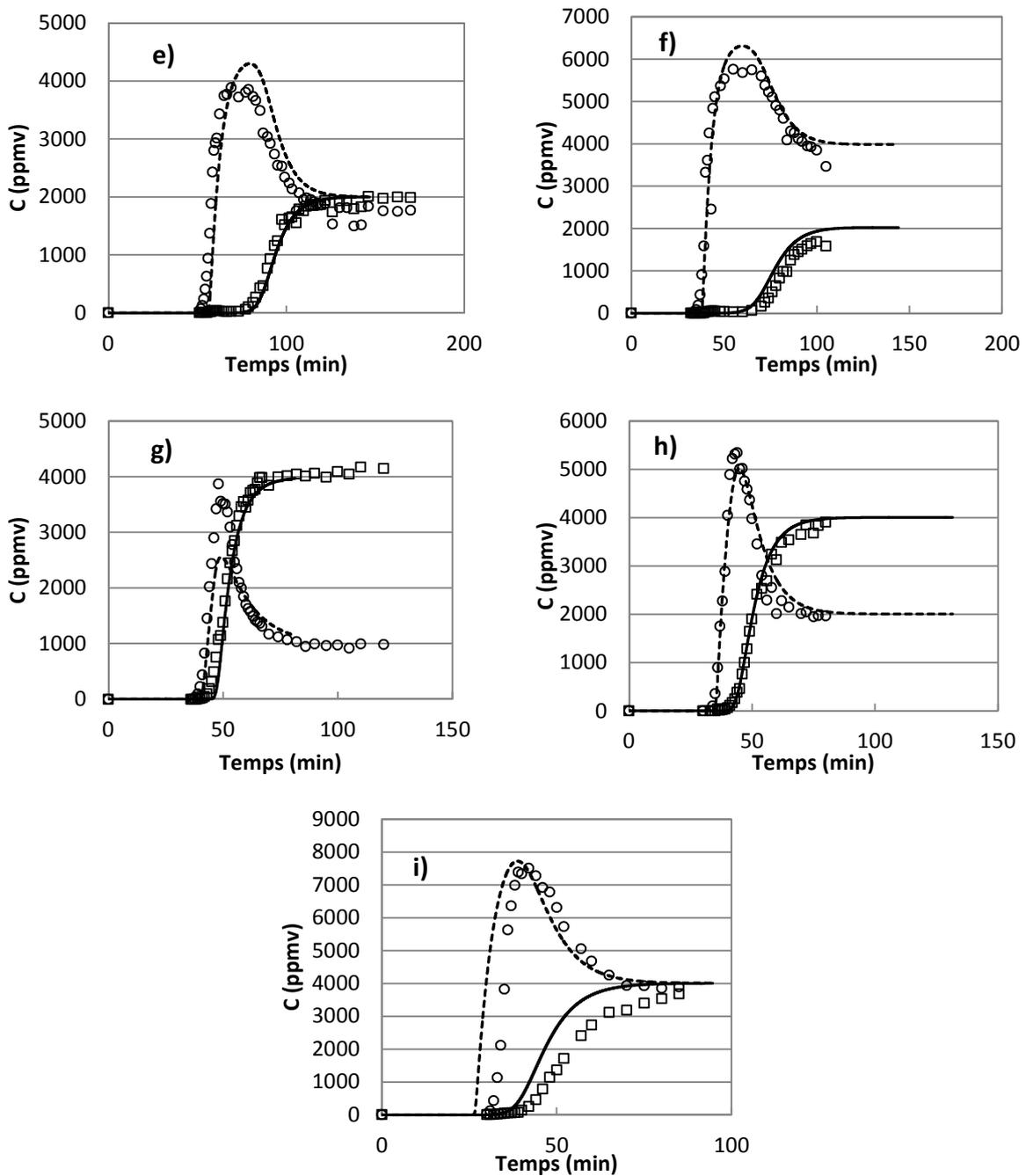


Figure 4.15 Courbes de percée modélisées pour le cyclohexane (cercle) et l'heptane (carré) en mélange, à différentes compositions de vapeur : a) 1000ppmv/1000ppmv, b) 2000ppmv/1000ppmv, c) 4000ppmv/1000ppmv, d) 1000ppmv/2000ppmv, e) 2000ppmv/2000ppmv, f) 4000ppmv/2000ppmv, g) 1000ppmv/4000ppmv, h) 2000ppmv/4000ppmv, et i) 4000ppmv/4000ppmv ; les coefficients de transfert en mélanges valant ceux en monoconstituant

En résumé, l'approche 1 semble bien adaptée pour modéliser les courbes de percée pour les mélanges cyclohexane/heptane et acétone/éthanol. En revanche, les courbes modélisées du mélange éthanol/cyclohexane sont peu représentatives des courbes expérimentales. Tout d'abord, les cinétiques de transfert des COV en mélange sont largement inférieures à celles en

monoconstituant. L'hypothèse sur l'extrapolation des coefficients cinétiques LDF monoconstituant pour les coefficients cinétiques en mélange montre donc ses limites. Une des causes principales pourraient provenir de la prédiction de l'équilibre d'adsorption qui est la plus faible pour le mélange éthanol/cyclohexane (figure 3.11) par rapport aux deux autres mélanges (figure 3.10 et 3.12). Ceci a déjà été discuté en 1.2.4 du Chapitre 3. Ces écarts pourraient aussi provenir de la nature du mélange. Alors que les cinétiques de chaque constituant en mélange de cyclohexane/heptane et acétone/éthanol sont peu affectées par rapport aux cinétiques monoconstituantes, que ce soit en diffusion qu'en contre diffusion, les cinétiques sont fortement réduites pour le mélange éthanol/cyclohexane. Alors que les deux premiers mélanges sont constitués de COV ayant des propriétés assez proches : polarité, taille, masse molaire, nombre de carbones, les constituants du mélange éthanol/cyclohexane sont très différents. Les résultats montrent que la présence d'éthanol diminue fortement la diffusion du cyclohexane. Quelques travaux sur des systèmes COV/zéolithes ont aussi observé des comportements similaires [24], [27]. Une raison probable est la présence d'une petite fraction de groupements surfaciques polaires sur lesquels les molécules d'éthanol peuvent s'attacher fortement. Ces interactions sont susceptibles d'empêcher de manière stérique le transport du COV 2 [29], [30] c'est-à-dire le cyclohexane dans les micropores. Cette hypothèse est renforcée par le fait que les cinétiques du mélange acétone/éthanol soient beaucoup moins affectées puisque l'éthanol a une taille bien inférieure au cyclohexane (tableau 2.4).

### **III. 2. 2. Approche 2 : coefficient de transfert LDF modifié**

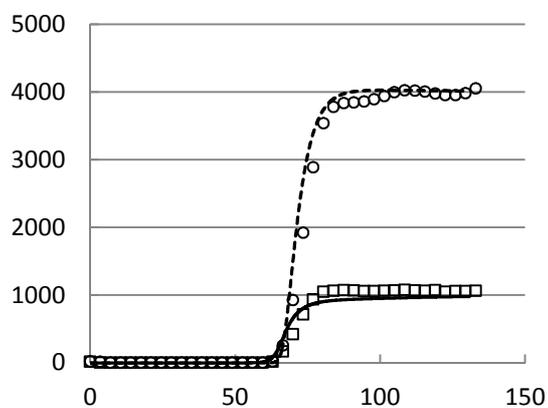
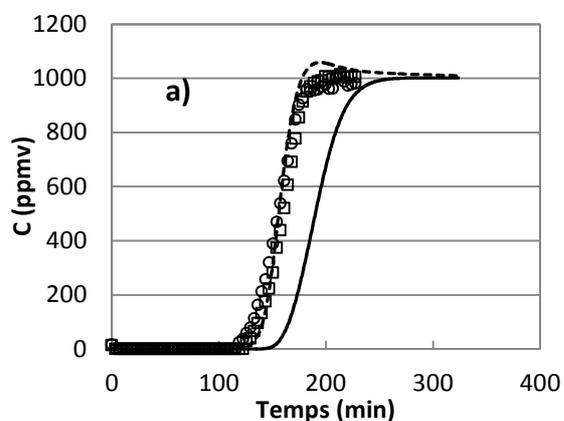
De la même manière qu'en III.2.1., les courbes de percée modélisées en supposant que les transferts de chaque constituant en mélange sont représentés par la relation du  $k_{LDF}$  modifié (4.26) en introduisant un coefficient de contre diffusion  $k_c$  ajusté dans la relation (4.27), sont représentées en figure 4.16, 4.17 et 4.18 pour les 3 mélanges. Les valeurs des coefficients de contre diffusion ajustés sont répertoriées dans le tableau 4.5.

*Tableau 4.5 Valeurs des coefficients de contre diffusion ajustés  $k_c$  pour chaque constituant des 3 mélanges binaires de COV à différentes concentrations d'exposition*

<b>Mélange</b>	<b><math>C_{COV1}</math></b>	<b><math>C_{COV2}</math></b>	<b><math>k_{c,1}</math></b>	<b><math>k_{c,2}</math></b>
Acétone/éthanol	1000	1000	0,0002	0,0050
	4000	1000	0,0040	0,0017
	1000	4000	0,0020	0,0016
	4000	4000	0,0200	0,0010
Ethanol/cyclohexane	1000	1000	0,0005	0,0005
	2000	1000	0,0002	0,0003
	3000	1000	0,0010	0,0002

	4000	1000	0,0010	0,0002
	1000	4000	0,0003	0,0008
	4000	4000	0,0010	0,0007
Cyclohexane/heptane	1000	1000	0,0017	0,0020
	2000	1000	0,0020	0,0017
	4000	1000	0,0035	0,0030
	1000	2000	0,0050	0,0020
	2000	2000	0,0030	0,0020
	4000	2000	0,0035	0,0032
	1000	4000	0,0100	0,0028
	2000	4000	0,0050	0,0035
	4000	4000	0,0035	0,0030

Le modèle  $k_{LDF}$  modifié n'apporte pas d'améliorations significatives sur la reproduction des courbes de percée expérimentales pour le mélange acétone/éthanol notamment à 4000 ppmv d'éthanol (figure 4.16). Le roll-up observé pour l'acétone, n'a pu être modélisé correctement (figure 4.16 c et d) que ce soit son amplitude ou la cinétique de diffusion d'éthanol. La traînée observée dans la courbe de percée pour l'éthanol en figure 4.16d indique une baisse importante de la diffusion en relation avec la présence d'acétone. Cette allure est difficilement reproductible par le modèle présenté.



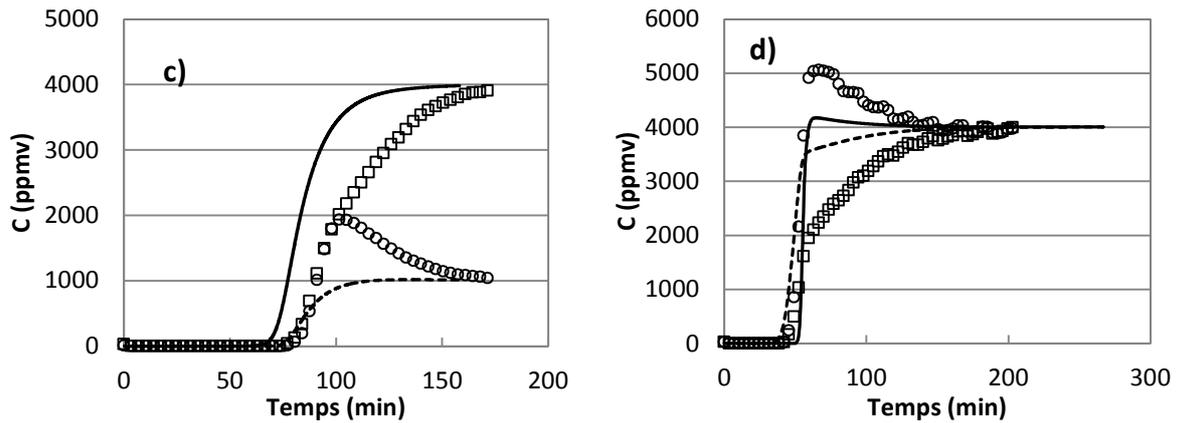
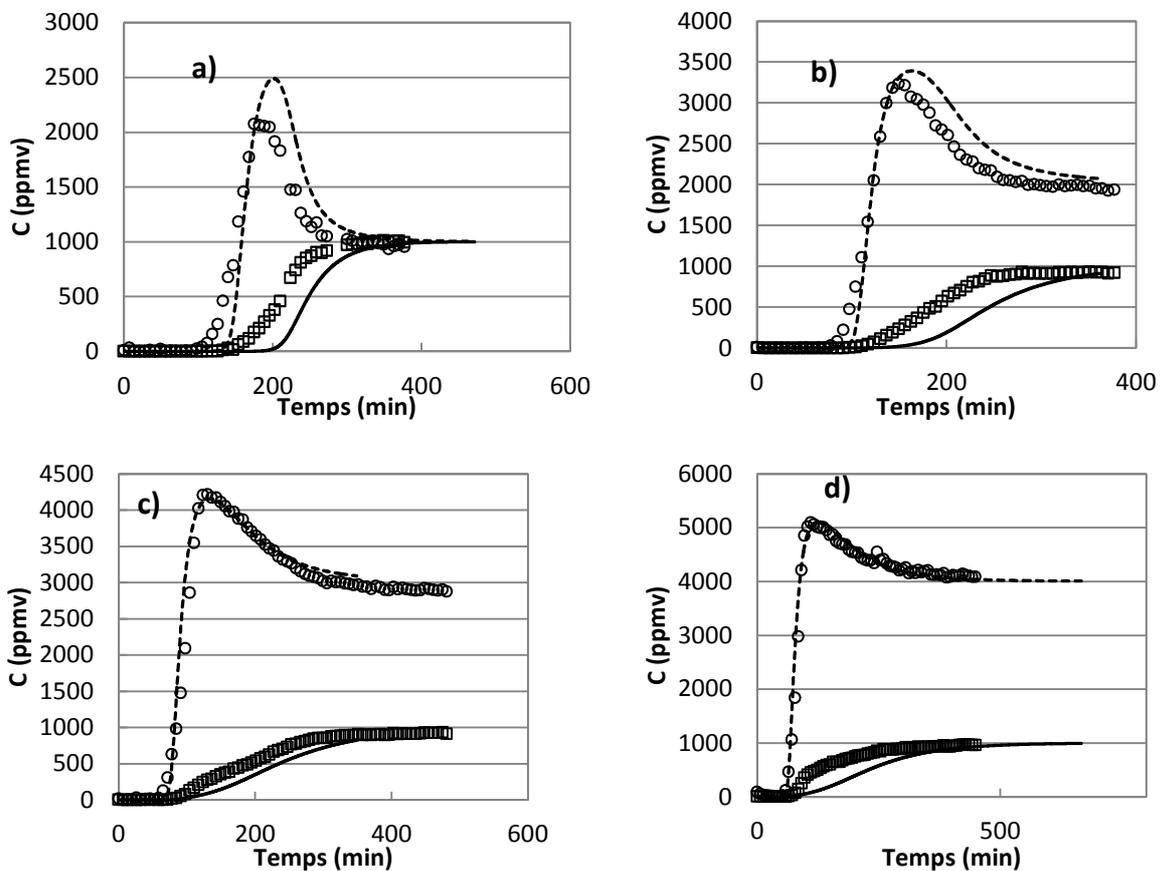


Figure 4.16 Courbes de percée modélisées pour acétone (cercle) et éthanol (carré) en mélange, à différentes compositions de vapeur : a) 1000ppmv/1000ppmv, b) 4000ppmv/1000ppmv, c) 1000ppmv/4000ppmv, et d) 4000ppmv/4000ppmv ; avec ajustement des coefficients de contre diffusion  $k_c$

Pour le mélange éthanol/cyclohexane, le modèle  $k_{LDf}$  modifié a permis d'améliorer l'adéquation du modèle avec les courbes de percées expérimentales (figure 4.17) par rapport à l'approche précédente. L'amplitude du roll-up est généralement correctement décrite sauf à la composition 1000/4000 (figure 4.17e).



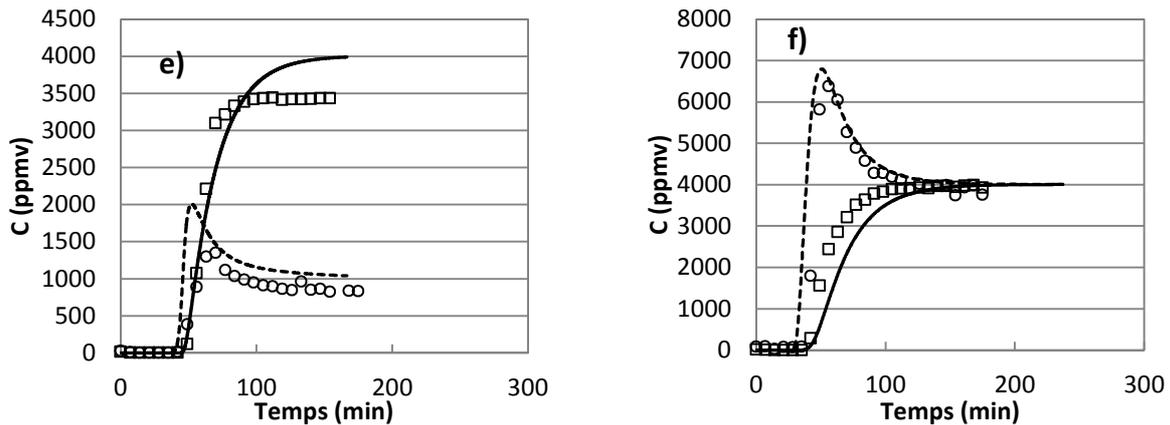
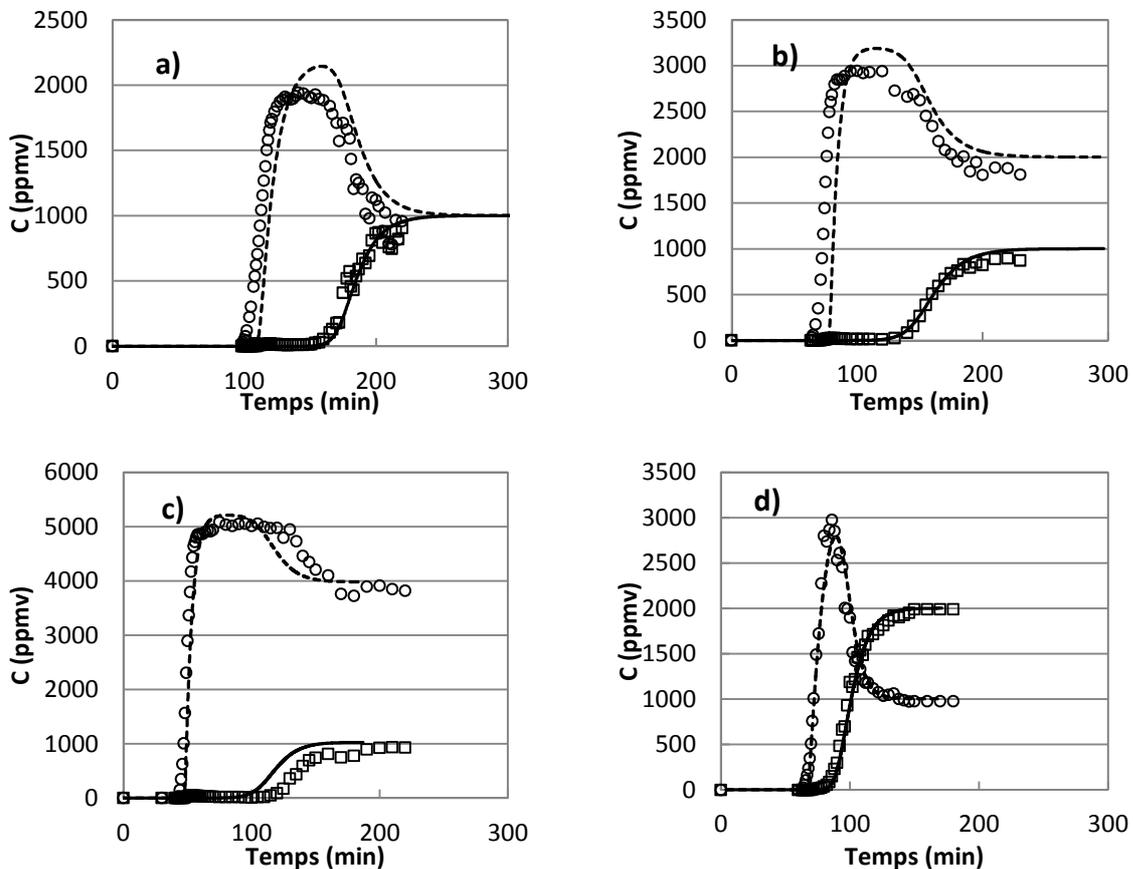


Figure 4.17 Courbes de percée modélisées pour éthanol (cercle) et cyclohexane (carré) en mélange, à différentes compositions de vapeur : a) 1000ppmv/1000ppmv, b) 2000ppmv/1000ppmv, c) 3000ppmv/1000ppmv, d) 4000ppmv/1000ppmv, e) 1000ppmv/4000ppmv, et f) 4000ppmv/4000ppmv ; avec ajustement des coefficients de contre diffusion  $k_c$

L'approche prédictive ayant donné des résultats adéquats, les courbes de percée suivant le modèle  $k_{LDF}$  modifié présentées en figure 4.18, n'apporte pas d'amélioration majeure pour le mélange cyclohexane/heptane. Le tableau 4.5 montre des valeurs de coefficients de diffusion monoconstituante légèrement supérieures à celles obtenues suivant l'approche 2 en adsorption biconstituante.



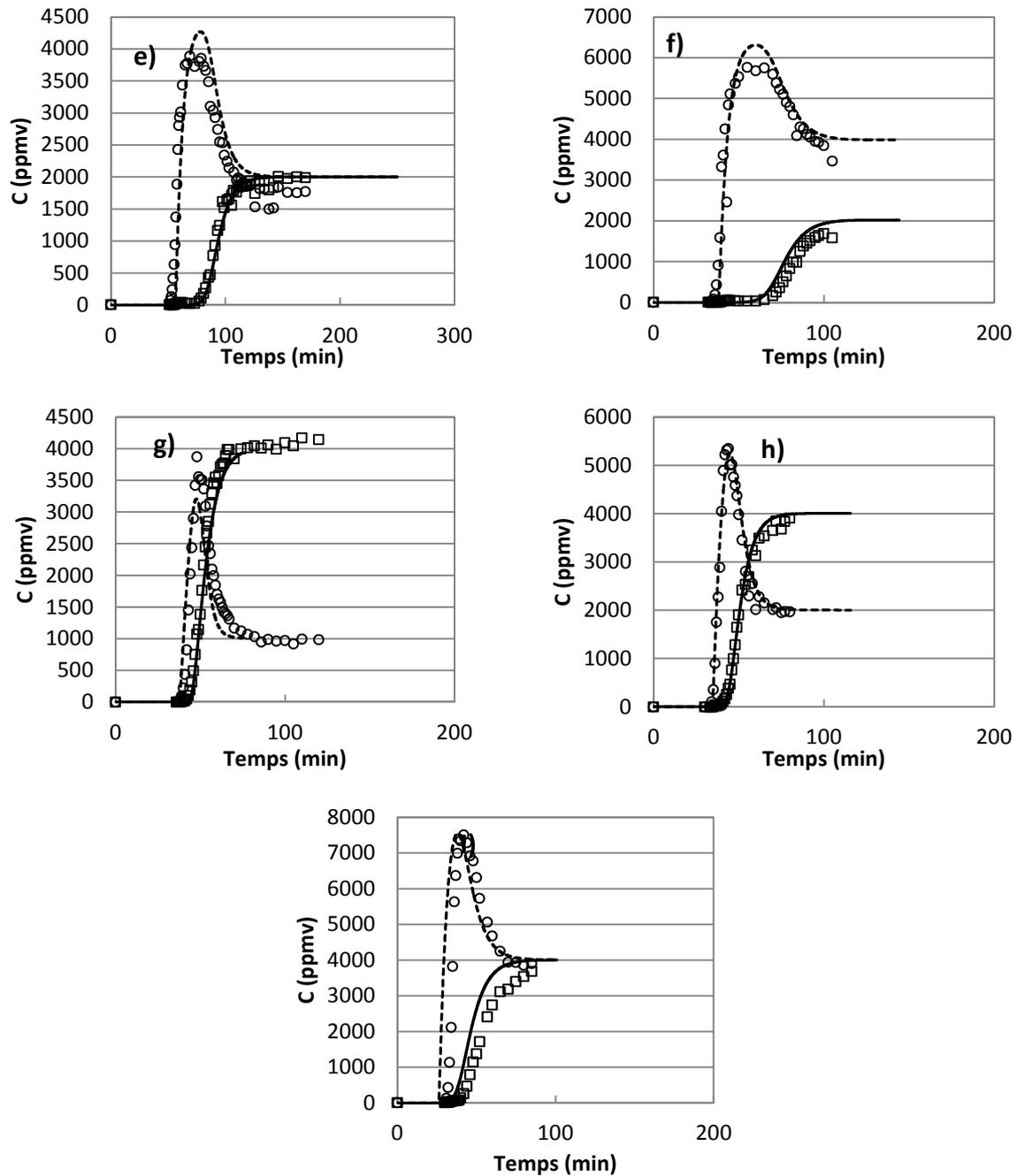


Figure 4.18 Courbes de percée modélisées pour cyclohexane (cercle) et heptane (carré) en mélange, à différentes compositions de vapeur : a) 1000ppmv/1000ppmv, b) 2000ppmv/1000ppmv, c) 4000ppmv/1000ppmv, d) 1000ppmv/2000ppmv, e) 2000ppmv/2000ppmv, f) 4000ppmv/2000ppmv, g) 1000ppmv/4000ppmv, h) 2000ppmv/4000ppmv, et i) 4000ppmv/4000ppmv ; avec ajustement des coefficients de contre diffusion  $k_c$

Dans le cas du mélange cyclohexane/heptane, les coefficients ajustés de contre diffusion de l'heptane sont similaires aux coefficients LDF (figure 4.19). Ce qui démontre que l'influence d'une covapeur dans les cinétiques de transfert pour ce mélange est très faible.

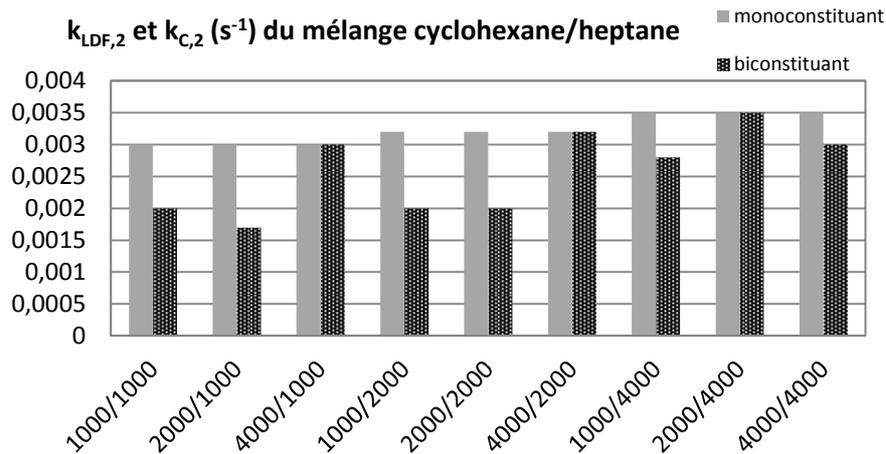


Figure 4.19 Coefficients cinétiques de diffusion monoconstituante et de contre diffusion en biconstituant pour le mélange cyclohexane/heptane, obtenus suivant l'approche 2 et la relation (4.26) du  $k'_{LDF}$

En revanche pour le mélange éthanol/cyclohexane, les valeurs des coefficients en monoconstituant et biconstituant indiquent que les cinétiques de diffusion du cyclohexane sont fortement réduites par la présence d'éthanol (figure 4.20). A 4000 ppmv de cyclohexane,  $k_C$  est plus de 3 fois inférieur à  $k_{LDF}$ ; il est environ 10 fois inférieur, à 1000 ppmv de cyclohexane et 4000 ppmv d'éthanol (figure 4.20).

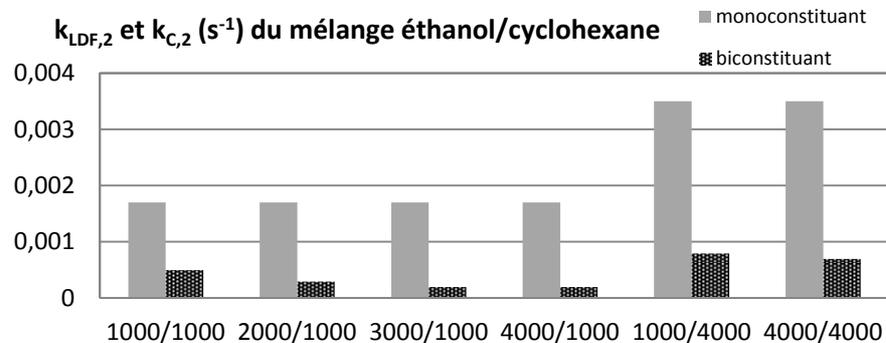


Figure 4.20 Coefficients cinétiques de diffusion monoconstituante et de contre diffusion en biconstituant pour le mélange éthanol/cyclohexane, obtenus suivant l'approche 2 et la relation (4.26) du  $k'_{LDF}$

Pour le mélange acétone/éthanol, l'ajustement avec les courbes expérimentales étant peu adéquat, les valeurs des coefficients ajustées en biconstituant (figure 4.21) sont peu représentatives. Cela signifie par contre qu'une modélisation plus fine des équilibres d'adsorption est nécessaire avant de pouvoir décrire les cinétiques plus correctement pour ce système.

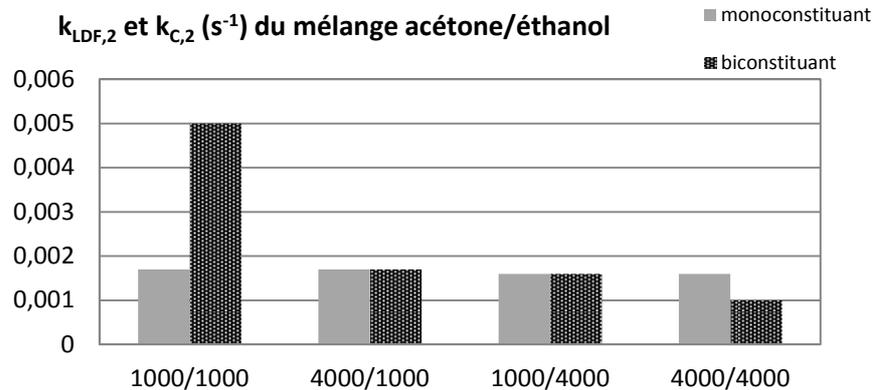


Figure 4.21. Coefficients cinétiques de diffusion monoconstituante et de contre diffusion en biconstituant pour le mélange acétone/éthanol, obtenus suivant l'approche 2 et la relation (4.26) du

$$k'_{LDF}$$

## IV. Aspects préventifs sur les expositions de mélanges de COV

### IV. 1. Expositions à un mélange de vapeurs de COV avec l'approche préventive

Alors que la durée d'utilisation d'une cartouche d'un travailleur exposé à une vapeur de COV peut être relativement bien estimée, des avancées sont encore à développer en présence d'un mélange. Une des approches les plus simples recommandée par les instituts de prévention et de sécurité au travail (IRSST, NIOSH, INRS), consiste à additionner les concentrations de chaque COV, ensuite à assimiler l'exposition à un mélange par une exposition par le polluant le plus volatil à la concentration totale du mélange. Cette approche sera nommée approche préventive.

Prenons par exemple un mélange de 1000 ppmv de cyclohexane et 2000 ppmv d'heptane. La température d'ébullition du cyclohexane étant plus faible que celle d'heptane, le cyclohexane est considéré comme le composé le plus volatil. Il suffit ensuite d'évaluer le temps d'utilisation d'une cartouche face à une exposition de vapeur du cyclohexane à 3000 ppmv. Cette démarche est intéressante car elle se base simplement sur une méthode d'estimation pour un composé déjà connu et ne nécessite que les données d'exposition monoconstituante. Or même si la méthode d'estimation d'exposition monoconstituante sélectionnée peut être fiable (Yoon Nelson, Wheeler Jonas), l'effet de mélange n'est pas pris en compte. Ce dernier point est pourtant très important surtout pour un mélange de COV de propriétés très différentes : l'étude d'équilibre multiconstituant

(Chapitre 3) a montré que l'équilibre du mélange éthanol/cyclohexane sur le charbon actif PICA par exemple, n'a pas été prédit avec une grande précision. De plus, cette approche préventive peut dans certains cas, conduire à l'effet inverse souhaité : surestimer la durée de vie des cartouches. Le point sensible est d'additionner les concentrations de vapeurs. Pour illustrer les risques en termes de protection individuelle, les temps de claquage vont être évalués en appliquant l'approche préventive.

#### ***IV. 2. Temps de claquage modélisés***

En adsorption multiconstituante, plusieurs espèces sont présentes, engendrant autant de temps de claquage. Dans notre étude, il sera considéré que le temps de claquage  $t_{10\%}$  correspond au temps auquel la concentration d'un des deux constituants atteint 10 % de sa concentration en entrée en premier. Les temps de claquage  $t_{10\%}$  estimés selon les différentes approches vont être comparés aux valeurs expérimentales. La figure 4.22 représente  $t_{10\%}$  obtenue avec l'approximation décrite par l'approche préventive, en fonction des  $t_{10\%}$  mesurés. La plupart des valeurs estimées sont 20% supérieures à celles mesurées, notamment pour les mélanges éthanol/cyclohexane et cyclohexane/heptane. Ce qui signifie que la percée pour ces deux mélanges apparaît bien plus tôt que prédite par la méthode. Ceci est principalement dû à la différence d'affinité entre les COV du mélange avec la surface. Les moins adsorbés vont diffuser plus rapidement, à cause de la contribution de la contre diffusion entraînant un roll-up sur la courbe de percée pour un mélange. Ce transfert de matière n'est pas pris en compte en adsorption monoconstituante. Cela prouve ainsi que cette approche, doit être utilisée avec attention car elle peut engendrer des erreurs d'estimation significatives surtout lorsque le mélange comporte des COV ayant des propriétés différentes. D'ailleurs,  $t_{10\%}$  est généralement surestimé, ce qui démontre que malgré la précaution d'estimer les temps de claquage par le COV le plus volatil, l'approche préventive paraît inappropriée.

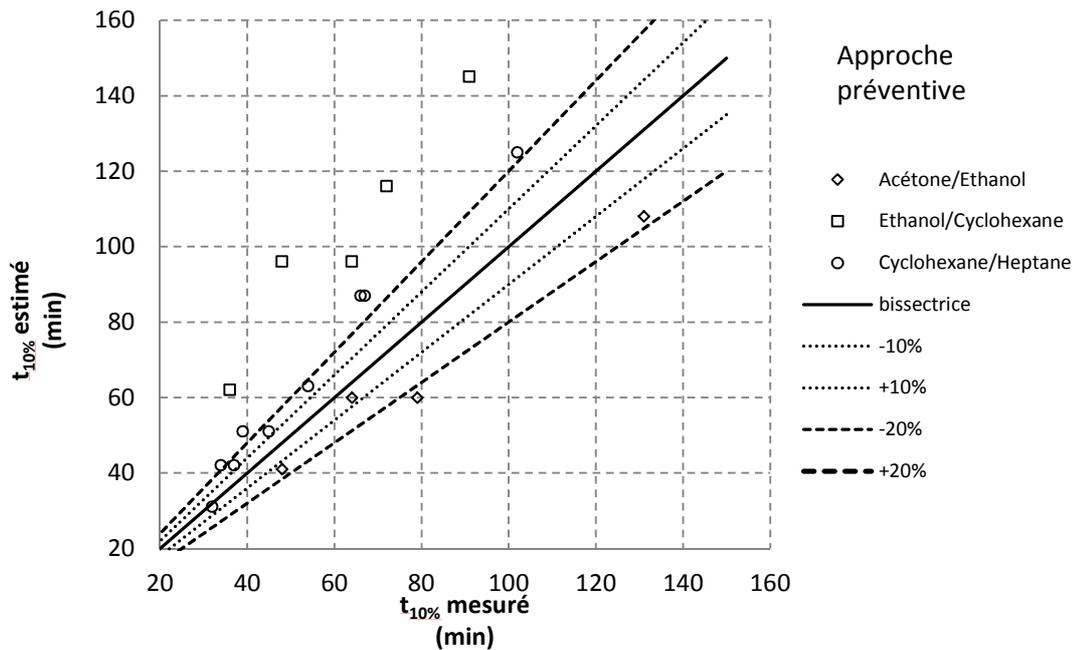


Figure 4.22 Comparaison des temps de claquage expérimentaux avec les temps de claquage estimés suivant l'approche préventive en monoconstituant, pour les 3 mélanges de COV testés

Le graphe en figure 4.23 compare les temps de claquage expérimentaux à ceux modélisés selon l'approche 1 c'est-à-dire en supposant que les coefficients de contre diffusion de chaque constituant valent ceux en monoconstituant. La prédiction des temps de claquage suivant cette approche est satisfaisante pour les mélanges acétone/éthanol et cyclohexane/heptane : les écarts avec les temps mesurés sont inférieurs à 10 % pour la plus grande partie, et un écart maximal de 20 % a été enregistré. En revanche, les écarts sont très significatifs pour le mélange éthanol/cyclohexane. Pour ce mélange, les  $t_{10\%}$  ont été surestimés avec des écarts au-delà de 20 %. Cela démontre que l'approche prédictive avec l'hypothèse que les cinétiques en mélange sont proches de celles en monoconstituant, reste une approximation qui n'est pas valable pour ce mélange. Les valeurs de contre diffusion ajustées (figure 4.20) en sont la preuve, car la présence d'éthanol réduit significativement les cinétiques de diffusion d'une covapeur cyclohexane.

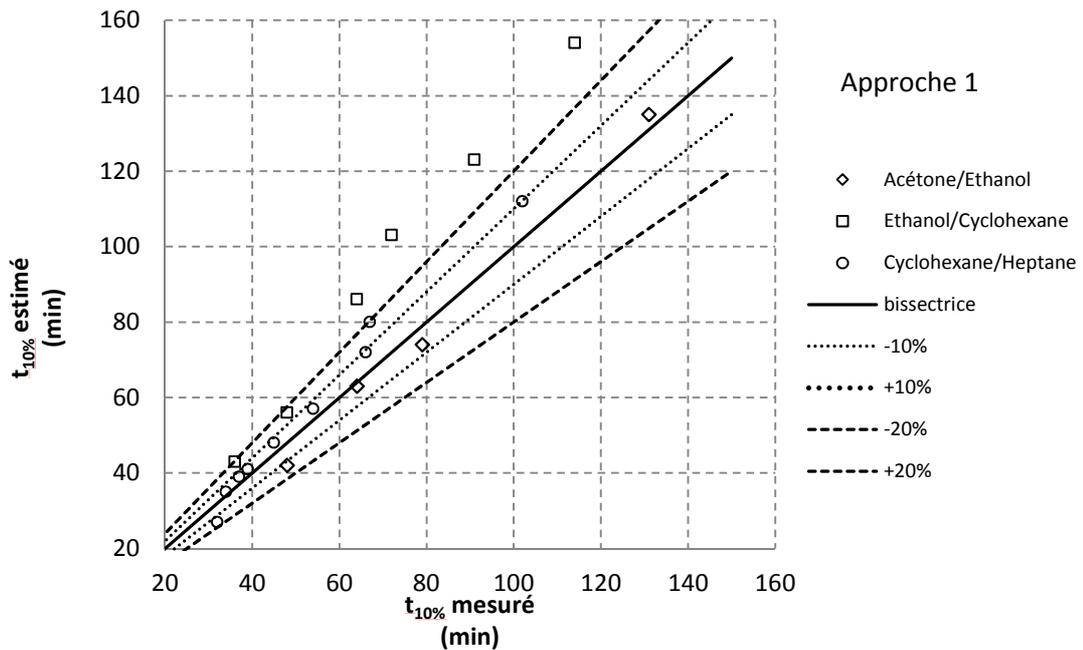


Figure 4.23 Comparaison des temps de claquage expérimentaux avec les temps de claquage modélisés suivant l'approche 1, pour les 3 mélanges de COV testés

En figure 4.24, la même comparaison est établie selon l'approche 2 c'est-à-dire avec ajustement des coefficients de contre diffusion de chaque constituant suivant les relations (4.26) et (4.27). Le modèle d'adsorption biconstituante suivant cette approche a permis de représenter les courbes de percée expérimentales avec une plus grande justesse (figure 4.18) grâce à une expression plus réaliste des coefficients de transfert. L'estimation des temps de claquage est réalisée avec une meilleure précision que l'approche 1 pour le mélange éthanol/cyclohexane. Pour un même équilibre d'adsorption dans le modèle de front pour un mélange biconstituant, la différence se joue au niveau de la cinétique. Il est donc évident que si les cinétiques sont surestimées, les temps de claquage modélisés suivant l'approche 1 seront inférieurs à ceux modélisés suivant l'approche 2. Cette approche possède néanmoins l'inconvénient majeur d'avoir une étape d'ajustement qui nécessiterait pour les préventeurs un nombre d'essais énorme et impossible à réaliser pour tous les couples envisageables.

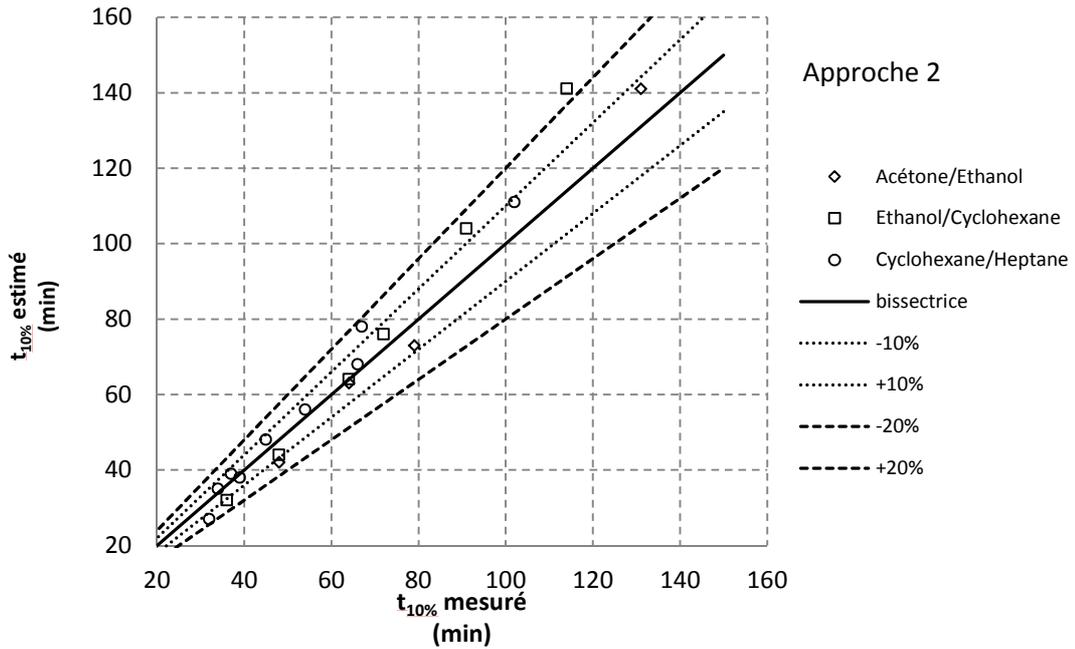


Figure 4.24 Comparaison des temps de claquage expérimentaux avec les temps de claquage modélisés suivant l'approche 2, pour les 3 mélanges de COV testés

Les fronts de percées en utilisant l'approche 1 et l'approche préventive ont été modélisés pour le mélange cyclohexane à 1000 ppmv avec heptane à 2000 ppmv et sont représentés sur la figure 4.25. Sur cette figure,  $t_{10\%}$  prédit par la courbe de percée du cyclohexane suivant l'approche préventive, est plus élevé de 10 min à celui prédit suivant l'approche 1.

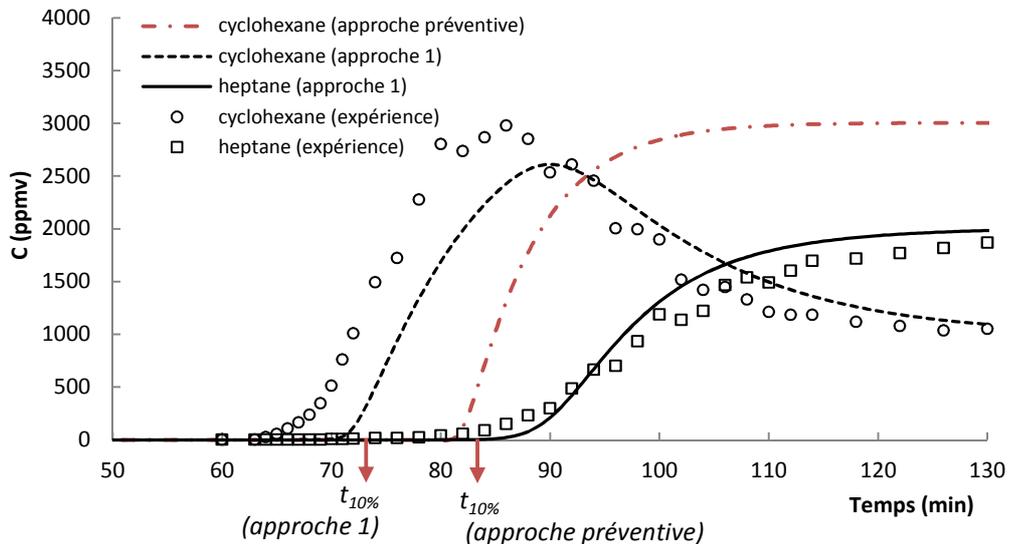


Figure 4.25 Courbes de percées modélisées suivant l'approche 1 et l'approche préventive, avec  $t_{10\%}$  correspondant aux deux approches pour une exposition au mélange cyclohexane/heptane à 1000ppmv/2000ppmv

Ce résultat montre clairement que l'approche préventive peut surestimer la durée de vie de la cartouche de protection respiratoire.

Une explication est suggérée pour interpréter une telle observation. Il existe des conditions pour lesquelles la courbe de percée du COV 1 (le plus volatil) suivant l'approche préventive, se situe entre la courbe du COV 1 et celle du COV 2. Il est évident que l'approche préventive prévoit un temps de claquage inférieur au temps de percée du COV le moins volatil ou plutôt du plus adsorbé. En mélange, il est possible que la différence de quantité adsorbée entre les constituants soit grande, ce qui peut s'observer par un roll-up très marqué dans la situation illustrée en figure 4.25. Ensuite, la quantité adsorbée du plus volatil COV 1 en mélange peut être largement inférieure à la quantité adsorbée à l'équilibre du COV 1 seul à la concentration équivalente à celles des deux COV. Dans le cas illustré, la quantité à l'équilibre en mélange du COV 1 cyclohexane est  $0,24 \text{ mol.kg}^{-1}$  (cf figure 3.12), alors qu'il est de  $2,93 \text{ mol.kg}^{-1}$  en équilibre seul à 3000 ppmv (cf relation (1.36)), soit une différence de facteur 10. Il n'est donc pas surprenant de constater que le cyclohexane suivant l'approche préventive, perce après le cyclohexane en mélange.

Des roll-up ont été observés de manière nette pour les mélanges éthanol/cyclohexane et cyclohexane/heptane en figures 4.14 et 4.15, démontrant une différence marquée de l'affinité avec le charbon actif entre les constituants du mélanges. Ces caractéristiques ont conduit à une surestimation de  $t_{10\%}$  suivant l'approche préventive pour les expositions par ces deux mélanges, comme il est constaté en figure 4.22. Au contraire, si les deux COV ont une affinité relativement proche, pour le mélange acétone/éthanol ici, l'approche préventive semble adaptée car elle sousstime  $t_{10\%}$ .

## ***Conclusion***

Les fronts de percée modélisés s'appuient sur un modèle d'adsorption dynamique sur colonne en supposant : un réacteur piston, une adsorption isotherme, sans dispersion axiale, sans résistance du film externe et un transfert de masse suivant l'approximation LDF. Grâce à ces hypothèses, il est possible d'étudier le système en se focalisant seulement sur les transferts de masse.

Des solutions analytiques des équations du modèle d'adsorption dynamique monoconstituante existent. Le modèle de Rosen peut être appliqué si l'équilibre d'adsorption est considéré linéaire, alors que les courbes de percée construites à partir du modèle de Hall supposent un équilibre de Langmuir et un front stabilisé. Des fronts similaires ont été obtenus par la résolution numérique des équations. Ces 3 méthodes sont des alternatives aux modèles de Yoon et Nelson, et Wheeler Jonas, pour estimer les durées de vie des cartouches de protection respiratoire.

Seule la méthode par résolution des équations peut conduire à des fronts de percée pour un mélange de COV. Pour cela, les transferts de matière sont modélisés par une approche LDF modifiée dans l'expression du coefficient de transfert  $k_{LDF}$  de chaque constituant. Pour représenter les transferts par contre diffusion du COV 1, un paramètre supplémentaire est introduit dans le coefficient de transfert du COV 1 en mélange  $k'_{LDF}$ , qui sera fonction de la concentration en vapeur dans la colonne (thèse Chauveau [1]). Trois approches ont été présentées. La première considère que la contre diffusion équivaut à la diffusion. La deuxième consiste à ajuster le terme de contre diffusion pour représenter les courbes de percée modélisées. La dernière est une approche préventive adoptée par les organismes de sécurité au travail et les industriels en équipement de protection individuelle, assimilant le mélange gazeux à un système monoconstituant représenté par le COV le plus volatil.

L'approche 2 par ajustement du coefficient de contre diffusion, a permis de mettre en lumière une influence significative d'une covapeur sur les cinétiques d'adsorption. Pour le mélange éthanol/cyclohexane notamment, la présence d'éthanol réduit fortement la diffusion du cyclohexane. Cet effet est moins notable pour les mélanges acétone/éthanol et cyclohexane/heptane. Les écarts les plus élevés entre les temps de claquage mesurés et estimés ont été observés pour l'approche préventive qui ne tient pas compte de la contre diffusion. Elle semble même inappropriée car elle a tendance à surestimer les temps de claquage. Bien que l'approche 1 soit imparfaite, que ce soit dans la modélisation des courbes de percée, et dans la prédiction des temps de claquage, cette approche comporte plusieurs points positifs. Tout d'abord, les écarts avec les temps de percée expérimentaux sont raisonnables et en dessous de 20 % sauf pour le mélange éthanol/cyclohexane. Surtout, les fronts modélisés peuvent s'établir à partir des données d'équilibre et de cinétique monoconstituants seulement. Néanmoins, l'estimation des temps de claquage pour les mélanges de COV par la modélisation des fronts de percée nécessite une étude approfondie de l'équilibre, ce qui pourrait réduire les écarts entre les courbes de percées mesurées et celles modélisées par l'approche 1 pour un mélange dont les constituants ont des propriétés éloignées comme le mélange éthanol/cyclohexane.

## Références

- [1] R. Chauveau, « Modélisation multiparamètre du phénomène d'adsorption pour la détermination des temps de percée des cartouches de masques à gaz », PhD thesis, Université de Lorraine, 2014.
- [2] S. Ergun, « Fluid flow through packed columns », *Chem. Eng. Prog.*, vol. 48, p. 89-94, 1952.
- [3] M. F. Edwards et J. F. Richardson, « Gas dispersion in packed beds », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 23, n° 2, p. 109-123, 1968.
- [4] L. J. Petrovic et G. Thodos, « Mass Transfer in Flow of Gases through Packed Beds. Low Reynolds Number Region », *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 7, n° 2, p. 274-280, 1968.
- [5] N. Wakao et T. Funazkri, « Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 33, n° 10, p. 1375-1384, 1978.
- [6] P. L. Cen et R. T. Yang, « Analytic solution for adsorber breakthrough curves with bidisperse sorbents (zeolites) », *AIChE J.*, vol. 32, n° 10, p. 1635-1641, 1986.
- [7] Furnas, « Heat transfer from a gas stream to a bed of broken solids », *Trans AIChE*, vol. 24, p. 142, 1930.
- [8] J. E. Walter, « Rate-Dependent Chromatographic Adsorption », *J. Chem. Phys.*, vol. 13, n° 8, p. 332-336, 1945.
- [9] H. C. Thomas, « Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 66, n° 10, p. 1664-1666, 1944.
- [10] F. J. Edeskuty et N. R. Amundson, « Mathematics of Adsorption. IV. Effect of Intraparticle Diffusion in Agitated Static Systems », *J. Phys. Chem.*, vol. 56, n° 1, p. 148-152, 1952.
- [11] J. B. Rosen, « Kinetics of a Fixed Bed System for Solid Diffusion into Spherical Particles », *J. Chem. Phys.*, vol. 20, n° 3, p. 387-394, 1952.
- [12] R. J. Wakeman, « Diffusional extraction from hydrodynamically stagnant regions in porous media », *Chem. Eng. J.*, vol. 11, n° 1, p. 39-56, 1976.
- [13] S. Farooq et D. M. Ruthven, « Numerical simulation of a kinetically controlled pressure swing adsorption bulk separation process based on a diffusion model », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 46, n° 9, p. 2213-2224, 1991.
- [14] M. K. Koocheksarayi, K. Shams, et Y. Z. Liu, « Sorption dynamics in fixed-beds of inert core spherical adsorbents including axial dispersion and Langmuir isotherm », *AIChE J.*, vol. 55, n° 7, p. 1784-1792, 2009.
- [15] K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, et T. Vermeulen, « Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions », *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 5, n° 2, p. 212-223, 1966.
- [16] J. B. Rosen, « General Numerical Solution for Solid Diffusion in Fixed Beds », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 46, n° 8, p. 1590-1594, 1954.
- [17] M. D. LeVan, « Asymptotic Fixed-Bed Behavior: Proportionate and Constant Patterns », in *Adsorption: Science and Technology*, A. E. Rodrigues, M. D. LeVan, et D. Tondeur, Éd. Springer Netherlands, 1989, p. 149-168.
- [18] S. Masamune et J. M. Smith, « Adsorption rate studies—significance of pore diffusion », *AIChE J.*, vol. 10, n° 2, p. 246-252, 1964.
- [19] Douglas Morris Ruthven, *Principles of adsorption & adsorption processes*, John Wiley & Sons. 1984.
- [20] G. O. Wood, « Estimating Service Lives of Air-Purifying Respirator Cartridges for Reactive Gas Removal », *J. Occup. Environ. Hyg.*, vol. 2, n° 8, p. 414-423, 2005.
- [21] P. Lodewyckx et L. Verhoeven, « Using the modified Wheeler–Jonas equation to describe the adsorption of inorganic molecules: chlorine », *Carbon*, vol. 41, n° 6, p. 1215-1219, 2003.
- [22] A. Malek et S. Farooq, « Kinetics of hydrocarbon adsorption on activated carbon and silica gel », *AIChE J.*, vol. 43, n° 3, p. 761-776, 1997.
- [23] J. Kärger, M. Bülow, et P. Lorenz, « NMR self-diffusion measurements in n-heptane—benzene mixtures adsorbed on NaX zeolites », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 65, n° 1, p. 181-185, 1978.

- [24] I. Zwiebel, F. R. Myers, et D. A. Neusch, « Multicomponent mass transfer in fixed-bed carbon adsorption columns », *Carbon*, vol. 25, n° 1, p. 85-95, 1987.
- [25] M. Jiang et M. Eic, « Transport properties of ethane, butanes and their binary mixtures in MFI-type zeolite and zeolite-membrane samples », *Adsorpt.-J. Int. Adsorpt. Soc.*, vol. 9, n° 3, p. 225-234, 2003.
- [26] C. Chmelik, L. Heinke, J. M. van Baten, et R. Krishna, « Diffusion of n-butane/iso-butane mixtures in silicalite-1 investigated using infrared (IR) microscopy », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 125, n° 1-2, p. 11-16, 2009.
- [27] G. N. Rao, X. Hu, et D. D. Do, « Multicomponent sorption kinetics of hydrocarbons in activated carbon: Simultaneous desorption and displacement », *Gas Sep. Purif.*, vol. 8, n° 2, p. 67-76, 1994.
- [28] Q. Huang, R. Abu Qamar, et M. Eic, « Single component and binary diffusion of n-heptane and toluene in SBA-15 materials », *Adsorpt.-J. Int. Adsorpt. Soc.*, vol. 17, n° 1, p. 27-38, 2011.
- [29] J.-S. Bae et D. D. Do, « On the equilibrium and dynamic behavior of alcohol vapors in activated carbon », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 61, n° 19, p. 6468-6477, 2006.
- [30] D. D. Do et H. D. Do, « Effects of adsorbate-adsorbate interaction in the description of adsorption isotherm of hydrocarbons in micro-mesoporous carbonaceous materials », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 196, n° 1-4, p. 13-29, 2002.

## ***Chapitre 5 Les cycles d'utilisation des cartouches de masque à gaz***

La réutilisation des cartouches de masque à gaz suite à une exposition à des vapeurs de COV est une pratique courante parmi les utilisateurs, plusieurs raisons peuvent expliquer ce comportement : commodité, négligence, méconnaissance ou souci d'économie. En plus de la sécurité du travailleur, les coûts et l'impact environnemental liés à un usage unique constituent des enjeux importants. Un des objectifs principaux abordé dans ce chapitre consiste à déterminer les risques de percée prématurée liés à la réutilisation d'une cartouche. Cela revient à déterminer les conditions qui entraînent une percée de la cartouche immédiatement dès sa réutilisation.

Dans ce chapitre, un résumé des travaux et les enjeux liés à la réutilisation des cartouches seront définies. En deuxième partie, les résultats expérimentaux de claquage prématuré seront présentés et commentés. Ils seront comparés aux résultats de simulation en 3<sup>ème</sup> partie. Enfin, une étude de l'impact de différents facteurs sur la percée immédiatement après la reprise, dénommée IBUR (cf Chapitre 2, IV.2) sera effectuée pour servir à l'évaluation et la prédiction des risques liés à la réutilisation de cartouches.

## ***I. Contexte et enjeux***

Les cartouches sont normalement destinées à un usage unique. Comme il a été mentionné en Chapitre 1, il existe des outils et modèles, le logiciel Prémédia par l'INRS par exemple, capable d'estimer la durée de vie de cartouches commercialisées, selon la substance chimique, la concentration, la température de travail et l'humidité relative. Ainsi le calcul d'un temps d'utilisation peut être déterminé simplement par la connaissance des conditions opératoires et des caractéristiques des COV et des matériaux séparément. Des interrogations subsistent concernant les possibilités de réutilisation d'une cartouche et leur temps d'utilisation en cycle. En l'occurrence connaissant un temps d'utilisation à une exposition donnée, il pourrait être envisagé de réutiliser la cartouche de telle sorte que la somme des temps d'utilisation soit inférieure au temps d'utilisation estimé pour des conditions données. Toutefois, cela suppose que durant les périodes de non utilisation, qui seront aussi appelées durée de stockage par la suite, les COV adsorbés ne diffusent pas ou peu et donc que le front de concentration ne varie pas fortement dans la cartouche. Or un gradient de concentration est présent car la partie avale restée encore vierge après une première utilisation conforme, ce qui serait susceptible d'entraîner une diffusion vers la sortie de la cartouche. Ce phénomène sera appelé « diffusion statique », les organismes de prévention faisant plutôt référence à la « migration des COV ». Les gradients de concentrations dans les phases gaz et solide étant à l'origine de cette migration, l'utilisation du terme diffusion est justifiée par le transport des COV par diffusion gazeuse et diffusion intraparticulaire. De plus, il est supposé des conditions statiques pendant la phase de stockage : pas de mouvement de convection, des conditions isothermes, et une isolation de la cartouche de l'extérieur (la concentration n'est pas imposée aux extrémités). La réutilisation d'une cartouche combine donc deux types de modélisation : l'adsorption dynamique pendant la phase d'utilisation, et la diffusion statique pendant la période de non utilisation. Alors que le premier a été développé en chapitre 4, une approche différente est adoptée pour modéliser la diffusion statique.

Les connaissances et les études menées jusque présent sont insuffisantes pour évaluer les risques de réutilisation de manière précise du fait qu'aucun modèle n'a été encore établi pour décrire la diffusion statique de manière rigoureuse avec un formalisme mathématique. Wood et Snyder (2011) [1] ont observé expérimentalement le phénomène sur plusieurs cartouches différentes et dans des conditions opératoires très variées : COV, humidité, charge initiale, et concentration initiale. Les concentrations d'exposition dans leurs études varient entre 500 et 2000 ppmv, et les durées de stockage entre 1 et 35 jours. Leurs travaux ont permis de mettre en évidence un risque élevé pour certains composés : dichlorométhane et acétate d'éthyle. Ils ont par ailleurs

suggéré un modèle analytique de la concentration à l'IBUR notée  $C_{IBUR}$ , en fonction de 3 paramètres  $C_{IBUR\infty}$ ,  $k_{stor}$  et  $t_{stor}$  :

$$C_{IBUR}(t_{stor}) = C_{IBUR\infty} [1 - \exp(-k_{stor} t_{stor})] \quad (5.1)$$

$k_{stor}$  étant le coefficient de migration pendant le stockage et  $t_{stor}$  la durée de stockage (cf Chapitre 2, IV.1).  $C_{IBUR\infty}$  peut se calculer suivant par la relation (2.25) ou bien par une relation utilisant les paramètres de l'isotherme DR [1].

Aitken et collaborateurs [2] ont aussi mis en évidence un IBUR après une période de non utilisation de 1 à 7 jours d'une cartouche exposée à 200 ppmv de cyclohexane et d'isopropanol. Des travaux significatifs ont été publiés par Linders et al. (2007) [3] sur les risques d'IBUR du cyclohexane. Ils ont enregistré des concentrations à l'IBUR jusque 30 ppmv environ. L'humidité est un facteur important, car une concentration supérieure à 100 ppmv de cyclohexane a été mesurée à 80 % d'humidité. Plus récemment, les techniques émergentes d'imagerie, telles que la tomographie aux RX ou la RMN, permettent de suivre la progression du front de concentration dans un lit d'adsorbant. Ces techniques sont utilisées notamment pour observer les variations des transferts de matière dues à l'inhomogénéité du lit d'adsorbant, mais aussi de l'adsorbant lui-même [4], ainsi que les diffusivités dans les milieux poreux [5]. L'évolution temporelle du profil de concentration d'une cartouche exposée au tétrachlorométhane et à l'heptane jusqu'à 17 jours de stockage a été observée par Berezovska et al (2015) [6]. Malgré la non détection d'un IBUR, la progression du front de concentration a pu être mise en évidence.

Parmi les travaux mentionnés, le risque d'IBUR suite à la redistribution de la concentration dans la cartouche ou dans un lit d'adsorbant a clairement été identifié, à cause de la migration des composés adsorbés après une première exposition. Hormis les travaux de Wood et Snyder [1], les résultats restent à l'état expérimental. Le modèle prédictif de Wood est très simple, les deux paramètres du modèle sont calculés à partir du modèle d'équilibre monoconstituant suivant le modèle DR, des conditions initiales et du volume microporeux du matériau. Cependant leurs résultats expérimentaux montrent qu'ils ne peuvent généraliser et étendre leur modèle à d'autres systèmes : leur modèle ne parvient pas à prédire l'absence d'IBUR pour le chloroforme, le toluène et la méthylisobutylcétone. Il reste aussi à définir les conditions accentuant la migration des COV durant le stockage, et identifier les caractéristiques du système et les risques d'IBUR associés. Il serait souhaitable d'un point de vue prévention de suggérer un ou des critères relatifs au COV qui pourrait indiquer ce risque.

## II. Cycle d'utilisation sur colonne

### II.1. Approche expérimentale

L'objectif de ce chapitre consiste à simuler une réutilisation d'une cartouche en 3 étapes dont le protocole et le dispositif ont été décrits en détail dans le chapitre 2. Il est supposé qu'un utilisateur sature la moitié de la cartouche durant une première exposition à une vapeur de COV à concentration constante. La cartouche est ensuite laissée au repos pendant une période  $\Delta t$ . Enfin la cartouche est réutilisée dans les mêmes conditions que durant la première exposition, c'est-à-dire exposée à flux continu et à concentration constante en vapeur de COV. Le schéma présenté en figure 5.1 récapitule les étapes de la simulation.

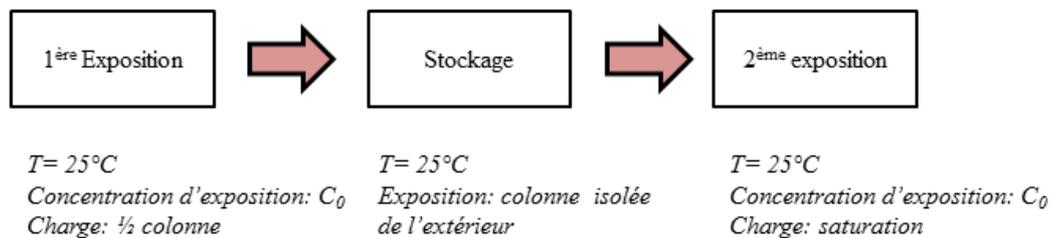


Figure 5.1. Les différentes étapes pour l'étude de cycle d'utilisation des cartouches de masque à gaz

A la réexposition, un claquage total est effectué pour saturer complètement la colonne de charbon actif. C'est lors de cette étape que d'éventuels changements sur le comportement des cartouches peuvent être observés par rapport à un claquage continu : exposition à flux constant, de concentration de COV fixe. En effet, il est suspecté une réduction des performances des cartouches, consécutif à la migration des composés adsorbés dans le lit de charbon actif durant la phase de stockage. Ceci va modifier le profil de concentration sur le lit de charbon actif, concrètement, un aplatissement du profil au fil du temps. Le schéma présenté en figure 5.2 illustre le front de concentration lors d'une exposition et pendant la phase de stockage. Durant la phase de stockage, le front évolue et s'aplatit avec le temps.

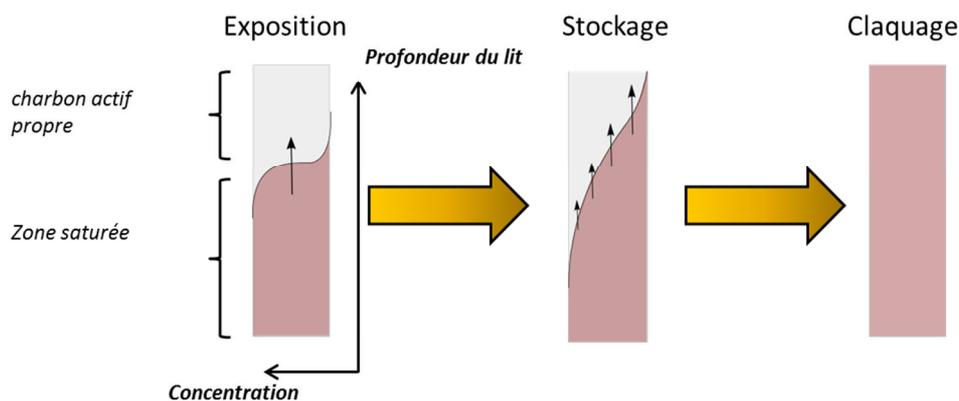


Figure 5.2 Evolution globale du profil de concentration à travers la cartouche suivant les étapes du cycle d'utilisation

Cette évolution est difficilement observable expérimentalement, hormis par imagerie RMN ou tomographie [6], [7], dont un exemple issu de leurs travaux est présenté en figure 5.3. Pour cette raison, une simulation du front de concentration est présentée dans ces travaux. Cela permettra de prédire la concentration en sortie de colonne dès la réutilisation. Le transfert de matière à travers le lit de charbon actif pendant la phase de stockage devra être décrit. L'aspect migration/diffusion des COV dans le lit de charbon actif a déjà été développé dans le Chapitre 3 et va être appliqué dans ce chapitre. L'objectif de cette étude est de déterminer les paramètres qui permettront de modéliser la migration, et de déceler les conditions où un changement du comportement de la cartouche après réutilisation est détectable.

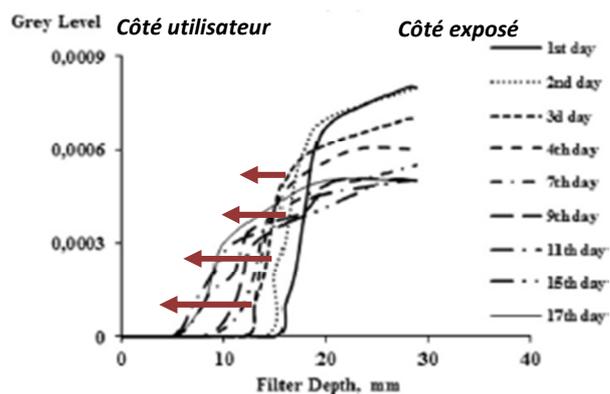


Figure 5.3 Evolution du front de concentration de l'heptane dans une cartouche entre 1 et 17 jours de stockage d'après les travaux de Berezovska et al (2015) [6]

## II. 2. Conditions opératoires

Dans cette étude, les colonnes ont été exposées au dichlorométhane, à l'acétonitrile, à l'éthanol, à l'acétone, à la 2-butanone et au cyclohexane. La charge initiale en COV dans la colonne a été fixée à

50 % environ. Ce taux assure une quantité suffisante pour que l'IBUR puisse être facilement caractérisée, tout en étant assez éloigné de la percée. Deux paramètres ont été étudiés : la concentration d'exposition (ou taux de remplissage des pores) et la durée de stockage. Diverses concentrations ont été testées, allant de 1700 à 12000 ppmv, ce qui revient à travailler à divers taux de remplissage. Certaines concentrations sont très élevées car il est souhaitable d'étudier la diffusion statique des COV ayant une faible affinité avec le charbon actif à fort taux de remplissage. A taux de remplissage équivalent, la concentration de vapeur à l'équilibre d'un composé comme le cyclohexane sera largement inférieure à celle du dichlorométhane ou de l'acétonitrile : d'où cette disparité entre les concentrations d'exposition. Ensuite des durées de stockage allant de 2 à 40 jours ont été testées. Ces durées représentent une utilisation fréquente, ou un stockage à long terme : 7 jours ou plus. Les durées les plus importantes, plus de 30 jours, ont été effectuées pour se rapprocher le plus possible de l'état stationnaire, ou pour déceler un IBUR pour un COV qui diffuse lentement comme le cyclohexane.

Le choix des 6 COV étudiés est guidé par leur représentativité. Le cyclohexane est un hydrocarbure non polaire à 6 carbones. Le dichlorométhane est considéré comme très volatil car sa température d'ébullition est de 40 °C à pression atmosphérique, ce qui est bien inférieure à valeur 65 °C à laquelle les cartouches de type A sont destinées. Au contraire de l'acétonitrile dont le point d'ébullition est de 82 °C, mais sa forte polarité et sa faible taille, 2 carbones, font qu'il est susceptible de migrer pendant la période de stockage. L'éthanol et l'acétone ont une forte polarité comportant un atome oxygène. Le second COV a un point d'ébullition inférieur à 65°C. La 2-butanone est un composé polaire, très proche de l'acétone, comportant un atome de carbone de plus que ce dernier. Les diffusivités effectives de ces COV dans le charbon actif ont été déterminées dans le Chapitre 3 (II.3). Le tableau 5.1 récapitule les conditions des essais effectués pour une température de stockage de 25°C.

*Tableau 5.1 Conditions opératoires des essais de réutilisation à 25°C*

<b>COV</b>	<b>Concentration d'exposition</b>	<b>Taux de remplissage</b>	<b>Durée de stockage</b>
<i>Dichlorométhane</i>	1700 ppmv	30 %	5 j
			7 j
	7000 ppmv	64 %	3 j
			5 j
			7 j
	12000 ppmv	75 %	2 j
			3 j
5 j			
7 j			
<i>Acétonitrile</i>	4000 ppmv	55 %	2 j

			3 j
			5 j
			7 j
			30 j
	8000 ppmv	71 %	2 j
			3 j
			5 j
			8 j
<i>Ethanol</i>	4000 ppmv	76 %	3 j
			5 j
			7 j
			30 j
<i>Acétone</i>	4000 ppmv	81 %	2 j
			4 j
			7 j
			30 j
<i>2-butanone</i>	4000 ppmv	92 %	5 j
			7 j
<i>Cyclohexane</i>	4000 ppmv	95 %	2 j
			3 j
			5 j
			7 j
	8000 ppmv	98 %	2 j
			5 j
			7 j
			14 j

Du point de vue prévention, le paramètre concentration de vapeur est privilégié car les risques sont liés à la concentration d'exposition. Au contraire, du point de vue transfert de matière, l'aspect quantité adsorbée ou taux de remplissage est plus pertinent pour décrire la diffusion statique, les transferts étant dominés par la diffusion surfacique. Le taux de remplissage est donc susceptible de jouer un rôle dans le transport des COV dans le lit de charbon actif. En effet, les charbons actifs comportent généralement une grande hétérogénéité énergétique des sites d'adsorption. A faible concentration d'exposition, les sites les plus énergétiques vont être remplis. A plus forte concentration, les sites moins énergétiques vont à leur tour être occupés. D'un point de vue expérimental, les énergies peuvent être déterminées par la mesure de la chaleur dégagée lors de l'adsorption de molécules dans les pores de l'adsorbant. Ainsi sur les sites correspondant à de faibles énergies, la mobilité des molécules adsorbées devrait être plus importante que sur les sites où les interactions sont plus grandes. Ceci dépend de la dimension des pores, mais aussi de la présence d'autres molécules adsorbées à proximité. A faible taux de remplissage, en supposant que les interactions latérales soient négligeables, les molécules sont adsorbées dans les pores de diamètre faible qui sont les plus énergétiques. Les molécules y diffusent donc plus lentement. Aussi le remplissage des pores varie énormément selon l'équilibre du système. Par exemple à 4000 ppmv dans l'air, le taux de remplissage du cyclohexane est de 95 % dans le charbon actif, alors qu'il est de

55 % seulement pour l'acétonitrile. Il serait donc intéressant de caractériser la diffusion statique entre COV en tenant compte du taux de remplissage.

### ***II. 3. Courbes de percée expérimentales en adsorption dynamique avec cycle d'adsorption***

Dans cette section, les résultats de claquage d'une colonne de charbon actif selon le protocole décrit dans le Chapitre 2, sont présentés pour les 6 COV de l'étude. Une déviation par rapport à la courbe de claquage obtenue par une exposition continue témoigne de la présence de molécules adsorbées à la sortie suite à la migration par diffusion statique.

#### ***II. 3. 1. Cyclohexane***

Alors que le GC/FID nécessite un temps d'analyse de 6 à 7 min, le PID a un temps d'analyse bien inférieur à la minute, ce qui permet une meilleure résolution de la courbe de percée, ce qui est important dans la phase de percée. L'inconvénient réside dans la concentration de travail. La réponse du PID est linéaire à des concentrations relativement faibles (<1000 ppmv), alors que la concentration d'exposition utilisée dans ces travaux se situe bien au-dessus. Une fonction polynomiale a été utilisée pour calibrer l'instrument à différentes concentrations d'exposition, ce qui induit une plus faible justesse des concentrations mesurées.

Après une première exposition à 4000 ppmv (figure 5.4 gauche), aucun IBUR n'a été détecté, même après 30 jours de stockage à 45 °C. Les courbes de percée ont toutes une allure similaire et sont proches de la courbe de percée sans interruption (en pointillé). Des écarts de concentration en entrée ont été relevés entre les courbes de percée suivant la durée de stockage. Ceci peut s'expliquer par la différence de température extérieure durant les essais qui ont eu un impact sur la génération de vapeurs de solvant en entrée. Une bonne répétabilité en témoigne vu les essais de cycle d'utilisation pour des durées entre 2 et 7 jours qui ont été effectués dans une même période. Ces résultats sur le cyclohexane montrent une très bonne affinité du cyclohexane avec le charbon actif PICA. Ils peuvent être expliqués par les fortes interactions dispersives en jeu entre la molécule de cyclohexane et la surface non chargée du charbon actif, limitant ainsi grandement la mobilité du COV à l'approche de la surface solide. De plus, un stockage à 45 °C (figure 5.4 à gauche) n'a pas été suffisant pour accroître significativement la migration, ce qui accredit l'hypothèse qu'une grande partie du cyclohexane est contenue dans les micropores où la barrière énergétique pour la diffusion de surface est très importante. L'IBUR n'a pas été détecté pour des durées de stockage inférieures à 14 jours après une exposition à 8000 ppmv. La courbe de percée sans stockage et celle avec 2 jours de stockage ont été établies à partir de mesure par GC/FID.

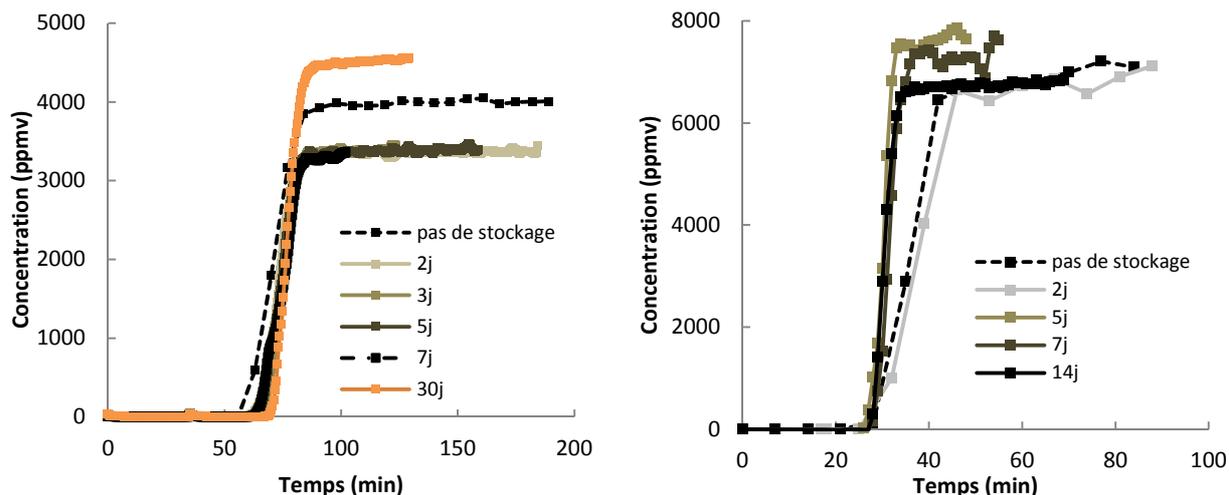


Figure 5.4 Courbe de percée pour cyclohexane en cycle d'utilisation à 4000 ppmv avec stockage à 45°C (gauche) et 8000 ppmv à 25°C (droite)

Le PID a une plus grande sensibilité que le GC/FID. Des concentrations à l'IBUR très faibles, de l'ordre du ppmv, peuvent donc être décelées. Or il n'a pas été constaté de concentration significative quelles que soient la concentration d'exposition et la durée de stockage. Ceci démontre bien que malgré une hausse de la température durant la phase de stockage, la migration du cyclohexane adsorbé n'est pas suffisamment rapide pour atteindre la fin de la colonne. Il semble donc que le risque d'IBUR lié à la migration d'un COV proche du cyclohexane soit relativement faible dans des conditions proches de celles étudiées expérimentalement.

### II. 3. 2. 2-butanone

Les courbes de percée pour la 2-butanone en figure 5.5 ne présentent pas d'IBUR après une exposition à 4000 ppmv de vapeur de 2-butanone et une durée de stockage inférieure à 7 jours. Le comportement des colonnes de charbon actif après réutilisation ressemble à celui des colonnes exposées au cyclohexane. Le pic de concentration sur la courbe à 5 jours de stockage provient probablement d'une variation du débit de solvant injecté.

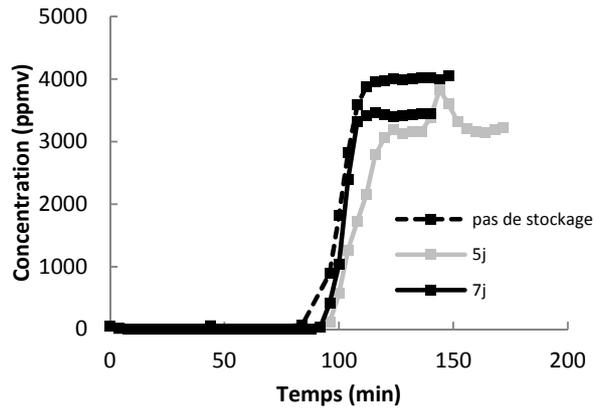


Figure 5.5 Courbe de percée pour la 2-butanone en cycle d'utilisation à 4000 ppmv

### II. 3. 3. Acétone

La figure 5.6 montre les courbes de percée en cycle d'utilisation pour des concentrations d'exposition de 4000 ppmv et 10000 ppmv d'acétone. Un IBUR est décelé pour l'acétone à 4000 ppmv et après 7 jours de stockage. A  $t = 55$  min correspondant à la réexposition de la colonne après une première exposition de 55 min, une concentration de 150 ppmv d'acétone a été mesurée. La stabilisation de la concentration après l'IBUR révèle que les transferts vers la phase solide durant la 2<sup>ème</sup> exposition sont assez conséquents, et que la concentration mesurée peut être assimilée à la concentration en vapeur de COV en sortie en fin de stockage.  $C_{IBUR}$  vaut 900 ppmv après 41 jours de stockage (figure 5.6 à gauche), 500 ppmv après une exposition à 10000 ppmv et 7 jours de stockage (figure 5.6 à droite). Bien que l'IBUR ne se manifeste qu'à partir d'une certaine durée de stockage, il ne conduit pas à une variation observable de la forme des courbes de percée.

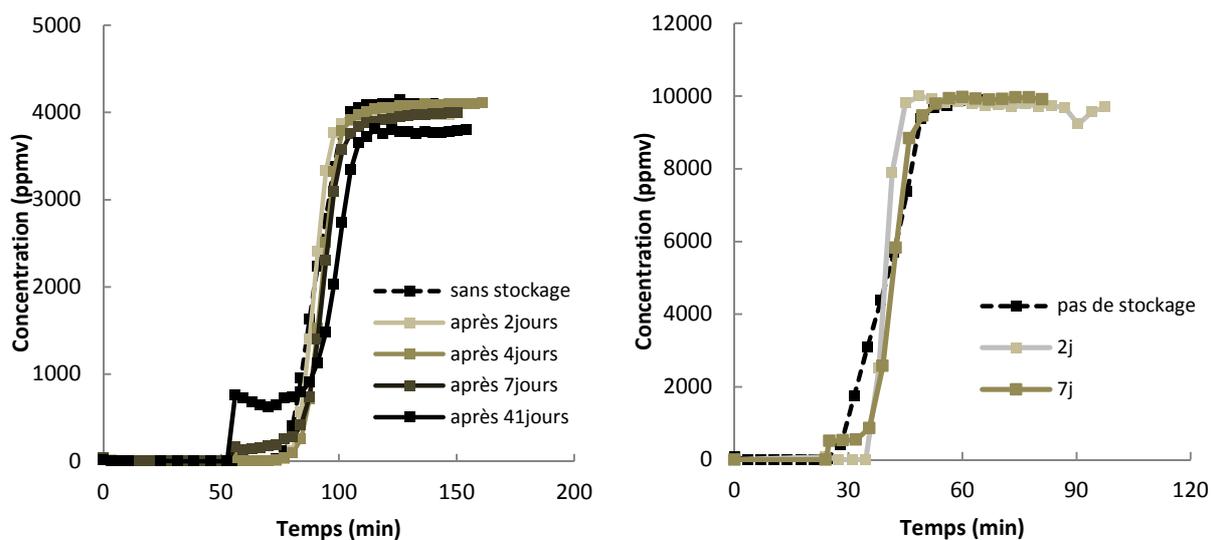


Figure 5.6 Courbe de percée pour acétone en cycle d'utilisation à 4000 ppmv (gauche) et 10000 ppmv (droite)

### II. 3. 4. Ethanol

En figure 5.7, un IBUR a été constaté après 42 jours de stockage suite à une exposition à l'éthanol à 4000 ppmv, avec une concentration de 250 ppmv en sortie. Pour des durées inférieures à 7 jours, l'IBUR n'est pas détecté.

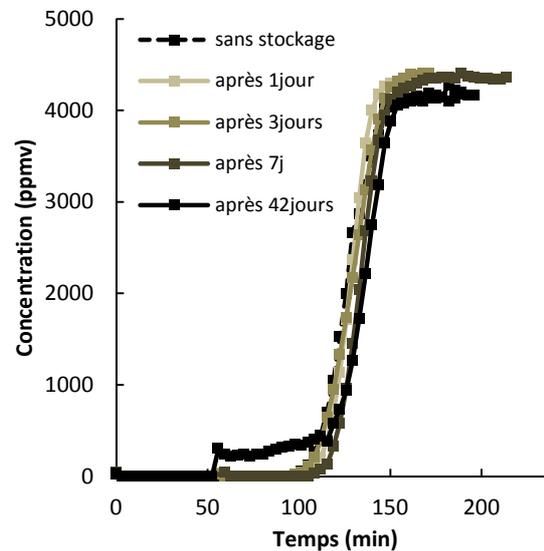


Figure 5.7 Courbe de percée pour l'éthanol en cycle d'utilisation à 4000 ppmv

### II. 3. 5. Dichlorométhane

Après 5 jours de stockage, un IBUR est constaté pour une exposition au dichlorométhane de 7000 ppmv (figure 5.8 à gauche). Il a fallu 3 jours de stockage pour observer un IBUR à 12000 ppmv d'exposition (figure 5.8 à droite). Il n'a en revanche pas été constaté d'IBUR à plus faible concentration, 1700 ppmv après 7 jours de stockage (figure 5.8 en bas). L'IBUR est très significatif à 7 jours de stockage puisque 300 et 700 ppmv ont été enregistrés pour des expositions de 7000 et 12000 ppmv respectivement. Ces résultats illustrent l'importance de la concentration d'exposition, mais aussi de la durée de stockage. Comme pour le cas de l'acétone, la diffusion statique de ce composé semble considérable. L'effet de la concentration d'exposition montre dans cet exemple qu'à 1700 ppmv (figure 5.8 en bas), correspondant à un taux de remplissage de 30 %, les molécules de dichlorométhane adsorbées se trouvent probablement dans des sites d'adsorption énergétiquement assez élevés réduisant ainsi la migration du dichlorométhane. Cela montre aussi que seulement une faible partie des micropores du charbon actif est capable d'interagir fortement avec le dichlorométhane.

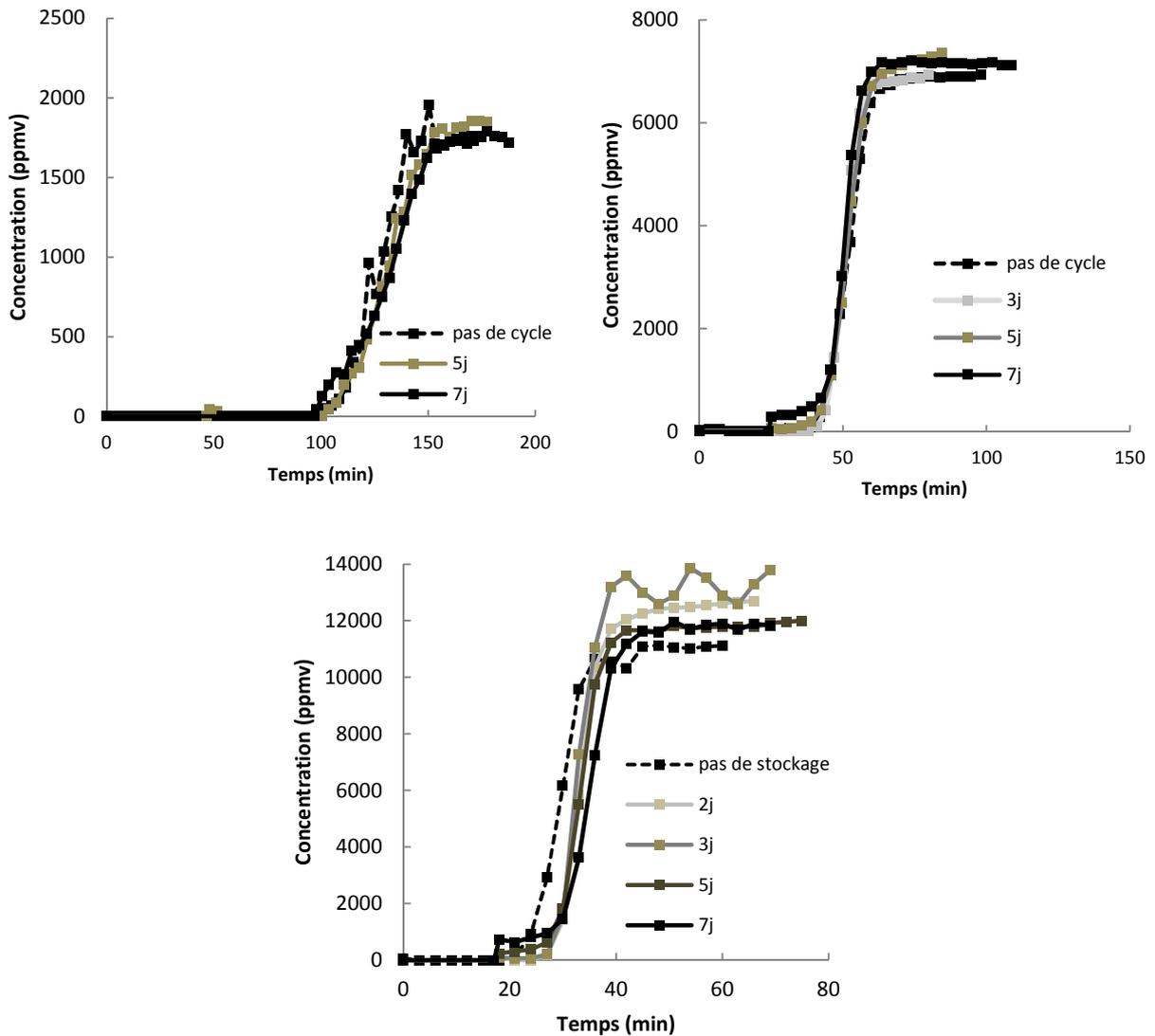


Figure 5.8 Courbe de percée pour dichlorométhane en cycle d'utilisation à 1700 ppmv (haut, gauche), 7000 ppmv (haut, droite) et 12000 ppmv (bas)

### II. 3. 6. Acétonitrile

En figure 5.9, l'IBUR suite à une exposition à des vapeurs d'acétonitrile est très nette. Il a fallu seulement 3 jours pour constater une IBUR dès réutilisation après une exposition à 4000 ppmv (figure 5.9 à gauche), et 2 jours après une exposition à 8000 ppmv (figure 5.9 à droite) à l'acétonitrile. Un changement assez marqué de l'allure des courbes de percée présentant une IBUR est observée. Il semble lié à la durée de stockage puisque l'allongement de la courbe augmente avec la durée de stockage (figure 5.9 à gauche). Cette observation porte à croire que l'étalement du front de concentration après une telle période de non utilisation, est très marqué, entraînant une cinétique de transfert moins forte car le gradient de concentration moyen à travers la colonne est moins grand durant l'étape 3 (2<sup>ème</sup> exposition). De surcroit, des concentrations d'IBUR

remarquablement élevées ont été mesurées : 1000 ppmv pour une exposition à 4000 ppmv et après 30 jours de stockage (figure 5.9 à gauche), 900 ppmv suite à une exposition à 8000 ppmv après 7 jours de stockage (figure 5.9 à droite).

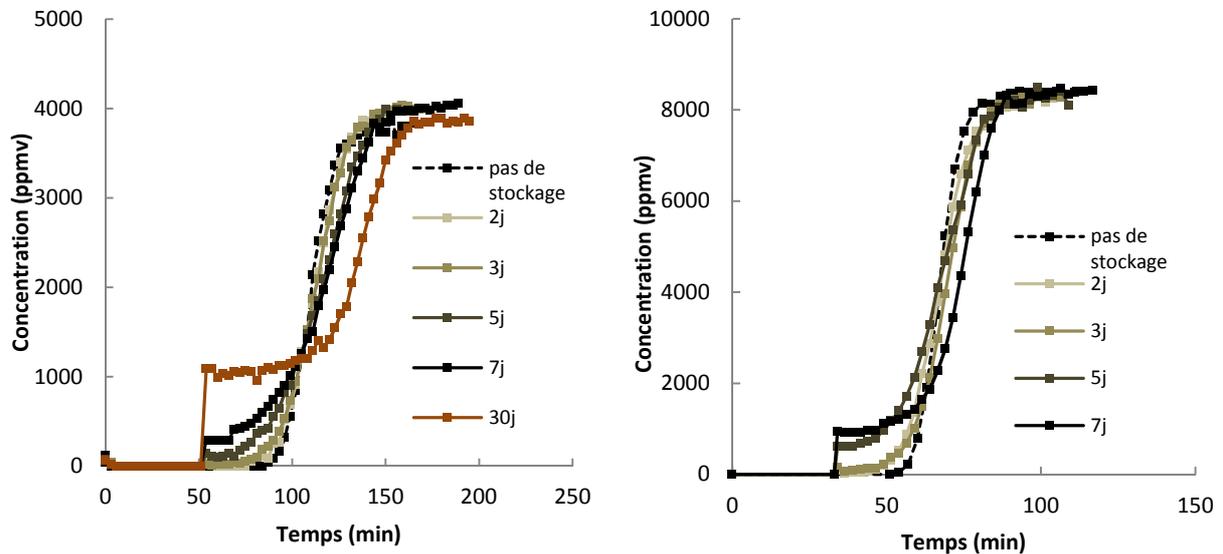


Figure 5.9 Courbe de percée pour acétonitrile en cycle d'utilisation à 4000 ppmv (gauche) et 8000 ppmv (bas)

La forte mobilité observée pour l'acétonitrile et le dichlorométhane, oriente l'étude de la diffusion statique suivant le prisme des énergies d'interactions à l'échelle moléculaire, informations contenues dans les équilibres d'adsorption notamment. L'acétonitrile par exemple, comportant seulement 2 carbones, est léger et de petite taille, avec une tension superficielle et une polarité élevées (tableau 2.5 et 2.6). Ces caractéristiques vont en faveur d'une grande mobilité dans la phase adsorbée.

#### II. 4. Ampleur de l'IBUR en fonction de la durée de stockage

Alors que la concentration à l'IBUR donne une valeur absolue à la migration des COV jusqu'à la sortie de la colonne, l'avancement  $\xi$  qui est le rapport entre la concentration en sortie et  $C_{IBUR,0}$ , indique la progression de la concentration par rapport à concentration à l'état stationnaire; ce dernier étant seulement fonction de la concentration d'exposition et de la charge initiale. Son expression est donnée par la relation (2.25). Les courbes de percée par diffusion statique ou SDB obtenues expérimentalement sont données dans la figure 5.10, pour les COV où l'IBUR a été mesurée.

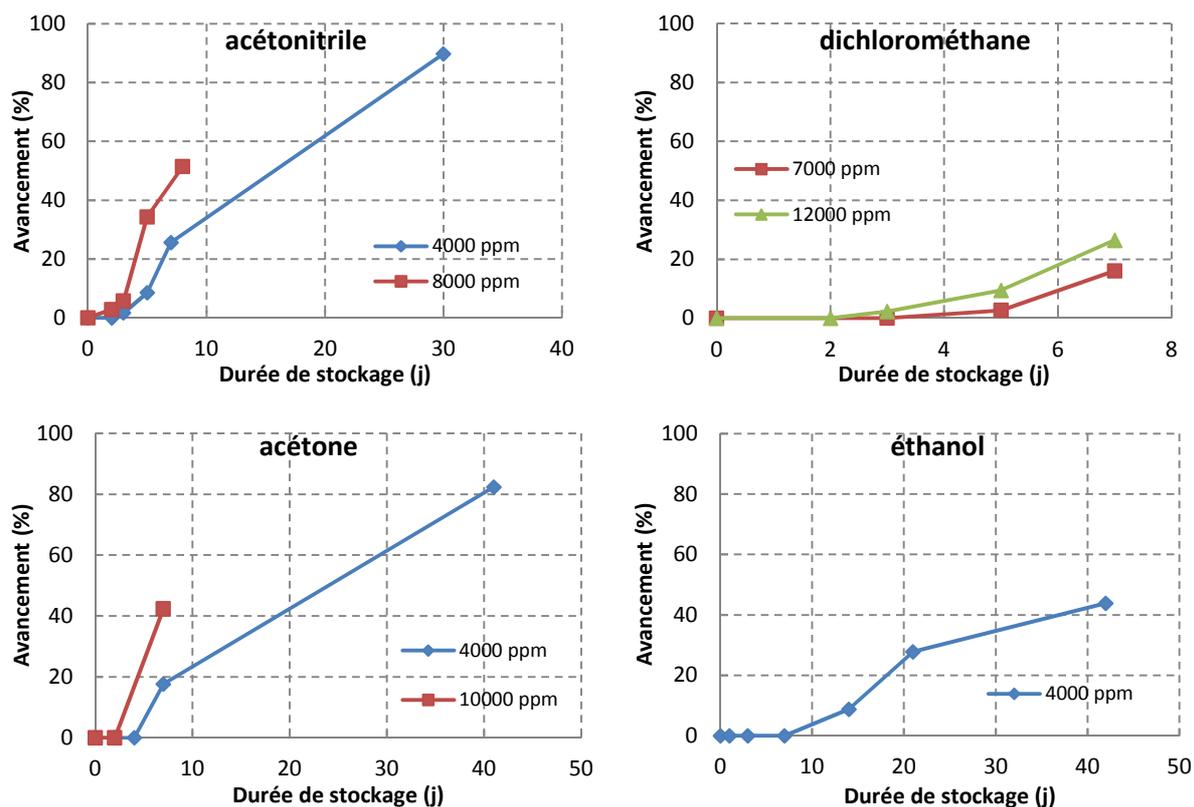


Figure 5.10 Avancement de la diffusion statique de la colonne de charbon actif exposée à l'acétonitrile (gauche, en haut), au dichlorométhane (droite, en haut), à l'acétone (gauche, en bas) et à l'éthanol (droite, en bas), à différentes concentrations initiales et en fonction de la durée de stockage

L'avancement de la diffusion statique est notable pour l'acétonitrile et l'acétone après plus de 30 jours de stockage.  $\xi$  se trouve au-dessus de 80% pour une exposition à 4000 ppmv pour ces deux COV. A plus fortes concentrations, 8000 ppmv et 10000 ppmv pour l'acétonitrile et l'acétone, l'avancement atteint déjà environ 50 % au bout d'une semaine. Cela pourrait expliquer la variation de la phase de percée en figure 5.9 pour l'acétonitrile : la courbure de la percée s'aplatit avec la durée de stockage. La variation de l'avancement est aussi liée à la concentration d'exposition : plus elle est élevée, plus le composé perce rapidement pour l'acétonitrile, dichlorométhane et acétone.

La progression du dichlorométhane adsorbé dans la colonne est comparable à celle de l'acétone et de l'acétonitrile après une semaine de stockage : à 12000 ppmv,  $\xi$  vaut presque 30 %, et 15 % à 7000 ppmv. La progression est plus lente pour l'éthanol : au bout de 40 jours, l'avancement atteint 30% seulement, et 15 % au bout de 2 semaines de stockage. La diffusion statique de l'éthanol est donc la plus faible parmi ces 4 COV. Il doit être précisé que le point à 21 jours de stockage est différent des autres : la colonne a été exposée pendant 63 min au lieu de 55 min pour les autres. A

temps d'exposition équivalent, la concentration à l'IBUR et l'avancement après 21 jours de stockage devrait donc être théoriquement inférieur à celui présenté sur le graphique.

## II. 5. Les risques liés à la réutilisation des cartouches

Les courbes présentées en II. 3. montrent clairement un accroissement des risques dû à la durée d'exposition alors que les résultats de II. 4. montrent que le facteur concentration d'exposition est primordial. Toutes les valeurs mesurées de concentrations à l'IBUR sont regroupées dans le tableau 5.2. Ces valeurs sont cohérentes avec des travaux effectués par Wood et Snyder (2011) qui ont mis en évidence un IBUR très significatif pour le dichlorométhane sur des cartouches de la marque 3M, pour des concentrations d'exposition entre 500 et 2000 ppmv à des durées de stockage comprises entre 1 et 40 jours. Ils n'ont pas détecté d'IBUR (ou pas significativement) pour les hydrocarbures hexane, pentane, toluène, ce qui corrobore les résultats trouvés pour cyclohexane dans nos travaux. Leurs travaux permettent aussi de renforcer l'hypothèse d'interactions de type dispersive pour les composés diffusant lentement. L'IBUR n'a pas été observée pour les composés comportant au moins 4 carbones (cyclohexane, toluène, pentane), même ceux comportant un groupement polaire : 2-butanone, et méthylisobutylcétone. L'IBUR observée avec le dichlorométhane rejoint en partie les résultats de cette étude. Après 5 jours de stockage seulement, à 1000 ppmv de concentration d'exposition, il semblerait que la concentration à l'IBUR se stabilise, ce qui indique que la phase stationnaire a été atteinte ( $\xi$  proche de 1) et que le dichlorométhane diffuse rapidement. Cependant, il n'est pas évident de transposer l'IBUR mesurée par Wood et Snyder avec cette étude car l'épaisseur du lit d'une cartouche est bien inférieure : entre 2 et 4 cm seulement. L'IBUR est susceptible d'apparaître plus rapidement dans leurs travaux.

Tableau 5.2 Concentrations à l'IBUR par rapport à la concentration à l'état stationnaire

COV	$C_0$ (ppmv)	$\theta$ (%)	$C_{IBUR\infty}$ (ppmv) *	Durée de stockage (jour)	$C_{IBUR}$ (ppmv)
Dichlorométhane	1700	30	500 (37%)	5	0
			590 (43%)	7	0
	7000	64	1870 (50%)	3	0
			1870 (50%)	5	50
			1870 (50%)	7	300
	12000	75	2650 (53%)	2	0
			2650 (53%)	3	60
			2650 (53%)	5	250
2650 (53%)			7	700	
Acétonitrile	4000	55	1170 (48%)	2	0
			1170 (48%)	3	20
			1170 (48%)	5	100
			1170 (48%)	7	300

			1170 (48%)	30	1050
	8000	71	1750 (49%)	2	50
			1750 (49%)	3	100
			1750 (49%)	5	600
			1750 (49%)	8	900
<i>Ethanol</i>	4000	76	570 (41%)	1	0
			570 (41%)	3	0
			570 (41%)	7	0
			570 (41%)	14	50
			720 (48%)	21	200
			570 (41%)	42	250
<i>Acétone</i>	4000	81	850 (59%)	2	0
			850 (59%)	4	0
			850 (59%)	7	150
			850 (59%)	41	700
	10000	92	1180 (61%)	2	0
			1180 (61%)	7	500
<i>MEK</i>	4000	92	210 (41%)	5	0
			210 (41%)	7	0
<i>Cyclohexane</i>	4000	95	180 (50%)	2	0
			180 (50%)	3	0
			180 (50%)	5	0
			180 (50%)	7	0
	8000	98	190 (50%)	2	0
			190 (50%)	5	0
			190 (50%)	7	0
			190 (50%)	14	0

\* Charge à la 1<sup>ère</sup> exposition indiquée entre parenthèses

Pour évaluer les risques liés à l'IBUR, les valeurs de concentration mesurées à l'IBUR seront comparées aux valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) préconisées par le code du travail (tableau 5.3). La concentration de l'IBUR mesurée après 7 jours de stockage ( $C_{IBUR7j}$ ) constituera la référence pour chaque COV, la charge initiale dans la colonne étant fixée aux environs de 50 %. Le tableau 5.3 montre que  $C_{IBUR7j}$  est supérieure ou égale à la VLEP dans plusieurs cas : acétone à 4000 et 10000 ppmv, acétonitrile à 4000 et 8000 ppmv, dichlorométhane à 7000 et 12000 ppmv. Le constat est très significatif notamment en termes de risque pour le dichlorométhane et l'acétonitrile où les  $C_{IBUR7j}$  relevées peuvent être plus de 10 fois supérieures à leur VLEP, valeur relativement contraignante par ailleurs : 50 et 40 ppmv respectivement. Bien que les concentrations d'exposition appliquées soient bien plus élevées que dans les conditions classiques où pour de telles valeurs, d'autres dispositifs de protection plus contraignants sont prévus, cette comparaison trouve une pertinence si les conditions expérimentales sont replacées dans leur contexte. Il est rappelé que l'étape 1 d'une expérience de cycle d'utilisation, est effectuée sur une colonne, où l'épaisseur du lit de charbon actif mesure 8 cm. L'observation d'un IBUR indique que le COV a donc migré de 4 cm

environ durant l'étape 2. A charge équivalente dans une cartouche, le COV doit parcourir seulement 2 cm ou moins pour provoquer une percée prématurée. Pour confronter les concentrations à l'IBUR sur colonne et les risques liés, à ceux effectués sur cartouche, il a donc été nécessaire de travailler sur des concentrations supérieures à celles en exposition ordinaire.

*Tableau 5.3 Concentration à l'IBUR après 7 jours de stockage selon la charge initiale et la concentration d'exposition, en relation avec les valeurs limites d'exposition professionnelle*

VOC	Charge initiale (%)	Concentration d'exposition (ppmv)	C <sub>IBUR7j</sub> (ppmv)	VLEP (ppmv) <sup>(*)</sup>
Acétone	59	4000	150	500
	61	10000	500	500
Acétonitrile	48	4000	300	40
	49	8000	900	40
Butanone	41	4000	0	200
Cyclohexane	50	4000	0	200
Dichlorométhane	50	7000	300	50
	53	12000	700	50
Ethanol	41	4000	0	1000

<sup>(\*)</sup> Code du travail, article R 4412-149

### **III. Simulation de cycle d'utilisation sur Comsol Multiphysics**

Dans cette partie, un modèle de diffusion statique est présenté. Il s'appuie sur un bilan matière sur une colonne sans transfert par convection contrairement à l'adsorption dynamique. Les conditions aux limites sont données par l'isolation aux deux extrémités du lit. La migration des COV pendant la période de stockage est composée du transfert entre les grains et du transfert par diffusion intraparticulaire suivant le modèle cinétique dominé par la diffusion surfacique. Cet aspect a été développé et justifié dans le chapitre 3 (II.3.3). Une étude paramétrique permettra de visualiser la forme des courbes de percée possibles selon les diffusivités et les conditions initiales. Les courbes de percée simulées seront ensuite comparées avec les points expérimentaux. Différents aspects favorisant l'IBUR seront enfin discutés.

#### **III. 1. Modélisation de la diffusion statique**

En prenant en compte une possible résistance de transfert externe, le bilan matière dans la phase gaz s'écrit :

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = \varepsilon D_m \frac{\partial C}{\partial z^2} - k_f (C - C_s) \quad (5.2)$$

en supposant que le lit de charbon actif peut être assimilé à un milieu poreux continu unidimensionnel. Cette expression fait intervenir la diffusion moléculaire  $D_m$  (1<sup>er</sup> terme à droite de l'égalité) et le transfert de matière qui va s'accumuler à la surface du grain via un transfert du film externe  $k_f$  (2<sup>ème</sup> terme à droite de l'équation). Contrairement à l'expression du bilan dans le cas de l'adsorption dynamique, le terme de convection est absent en diffusion statique, puisqu'il est supposé aucun gradient de pression totale, ni de convection à travers la colonne pendant la phase de stockage. Par contre une contribution de la diffusion moléculaire qui a été négligée en adsorption dynamique, peut contribuer au phénomène de redistribution du front. Le transfert de matière à travers le film externe doit être au moins du même ordre de grandeur que le terme de diffusion moléculaire. Si ce n'était pas le cas, l'état stationnaire aurait été atteint au bout de quelques minutes seulement. Ceci peut être prouvé par le calcul du temps caractéristique  $\tau_c$  de la diffusion moléculaire qui est de l'ordre de  $1,13 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  :

$$\tau_c = \frac{\Delta L^2}{D_m} \quad (5.3)$$

Si  $\Delta L$  est approximativement la longueur caractéristique de la colonne qui est supposée être la longueur restant à parcourir pour le front pour atteindre la sortie, soit 0,04 m,  $\tau_c$  vaudrait 160 s soit moins de 3 minutes pour traverser le lit de charbon actif dans la colonne. Le transfert de matière dans la particule selon la 2<sup>ème</sup> loi de Fick entre deux tranches du lit de charbon actif entre  $z$  et  $z+dz$  s'écrit :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ D_e \frac{\partial q}{\partial z} \right] \quad (5.4)$$

où le coefficient  $D_e$  de la relation (5.4) englobe la contribution des diffusions de Knudsen et de surface. La diffusivité effective a été traitée dans le Chapitre 3 (II.3.2). La relation (3.40) et l'isotherme de Langmuir (1.36) ont été adoptées pour exprimer  $D_e$ . Il est supposé que la phase adsorbée est en équilibre avec la phase gaz localement. La quantité adsorbée peut donc être exprimée par rapport à la concentration en vapeur à la surface externe du charbon actif  $C_s$  suivant le modèle d'équilibre de Langmuir :

$$q = \frac{q_m K C_s}{1 + K C_s} \quad (5.5)$$

Cette relation assure un couplage entre le transfert dans la phase gaz et dans la particule d'adsorbant. La colonne étant isolée à ses extrémités, les conditions aux limites correspondent à celles d'un système fermé :

$$\left. \frac{\partial q}{\partial z} \right)_{z=0} = 0 \quad (5.6)$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} = 0 \quad (5.7)$$

$$\left. \frac{\partial q}{\partial z} \right)_{z=L} = 0 \quad (5.8)$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=L} = 0 \quad (5.9)$$

### ***III. 2. Etude paramétrique de la diffusion statique dans une colonne de charbon actif***

Le modèle de diffusion statique est décrit par le transport des molécules adsorbées pendant la phase de stockage. Plusieurs facteurs peuvent influencer le transport : la diffusion externe, la diffusion intraparticulaire, les conditions initiales, essentiellement le front de concentration initial, et les conditions opératoires comme la température. L'objectif de cette partie est d'écarter certains facteurs non influents et identifier et visualiser ceux qui jouent un rôle important dans le transport.

#### ***III. 2. 1. Hypothèses du modèle***

La variation de température et les pertes de charge peuvent être écartées par des considérations simples : la quantité adsorbée initialement vaut approximativement celle à l'état final, même si le lit est hors équilibre. L'isotherme étant largement favorable à l'état adsorbée avec un facteur environ de 10000 pour un système COV/charbon actif, la quantité totale de matière dans le système est largement représentée par les molécules adsorbées. Le bilan thermique est donc pratiquement nul. Dans le domaine des expositions professionnelles aux vapeurs, les concentrations varient généralement de quelques ppmv à quelques milliers de ppmv pour les COV. Les fractions volumiques dans la phase gaz sont donc faibles et inférieures à 1 % du volume. Ainsi, le transport des COV dans la phase gaz n'est pas influencé par la perte de charge à travers la colonne due à la prise de masse dans la phase solide. De plus, la pression dans la colonne est prise égale à la pression atmosphérique.

Le lit est simplement caractérisé par sa porosité et sa masse volumique. La diffusion statique étant un phénomène lent, car en partie contrôlée par la diffusion surfacique, il est supposé que le transfert de matière dans le grain se fait longitudinalement à la colonne (axe z). Supposer une diffusion radiale n'apporterait pas plus de justesse au modèle : la géométrie des grains n'est pas tout à fait sphérique, et la distribution de taille est hétérogène (Chapitre 2, I.1). De plus en l'absence de convection dans le lit, implique que le transfert se fait principalement dans le solide et dans une

moindre mesure du gaz vers le solide. Le transfert dans la particule se fera plutôt dans la direction transversale (figure 5.11 à droite) que radialement (figure 5.11 à gauche).

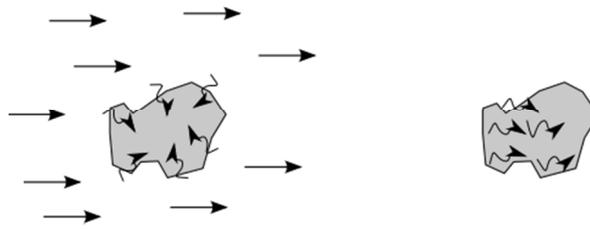


Figure 5.11 Illustration du transport des COV dans un grain de charbon actif en présence de convection (à gauche) et en diffusion statique (droite), les flèches rectilignes représentant la trajectoire des COV dans l'air, les flèches ondulées, dans le grain de charbon actif

Il reste à traiter l'impact des conditions initiales et des modèles de transferts massiques. Ces deux aspects vont être traités dans les deux sections suivantes.

### **III. 2. 2. Etude paramétrique, conditions initiales et transferts massiques**

La diffusion dans phase gazeuse, c'est-à-dire entre les grains de charbon actif dans le lit d'adsorbant, peut être aisément modélisée par la diffusion moléculaire. Il est rappelé que le coefficient de diffusion moléculaire est caractérisé par les interactions entre les molécules dans la phase gazeuse via les potentiels d'énergie d'interaction et longueurs caractéristiques de Lennard Jones.

#### **III. 2. 2. 1. Paramètres pour la simulation de la diffusion statique dans un système donné**

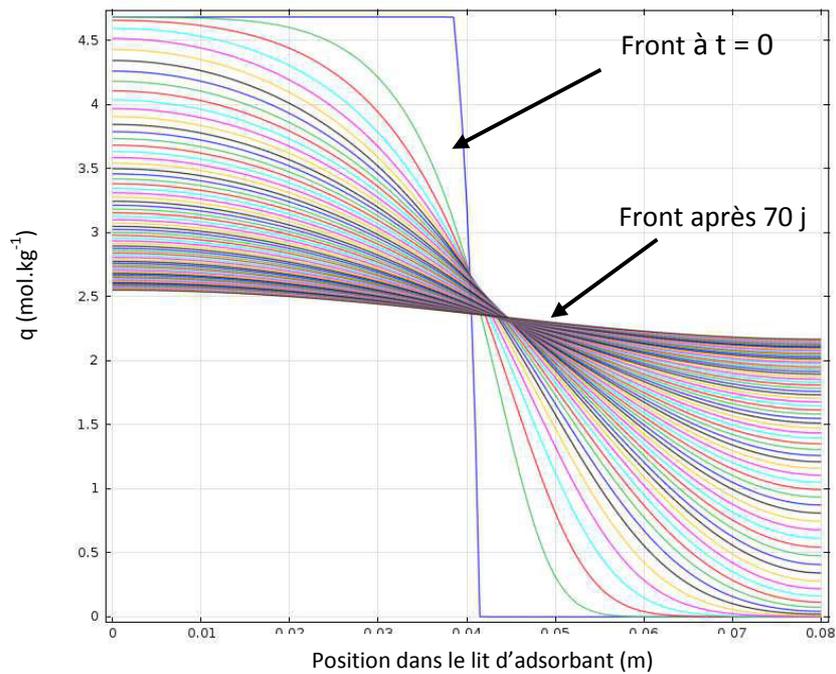
L'acétonitrile a été choisi comme COV pour l'étude paramétrique. Il est en théorie sensible aux variations de conditions opératoires puisqu'il présente un IBUR très marqué. Le tableau 5.4 récapitule les paramètres qui ont été fixés pour les simulations.  $k_f$  a été estimé avec la relation de Wakao et Funazkri (4.15). L'étalement du front  $l_f$  est pris arbitrairement, en choisissant une valeur assez faible pour considérer un front de concentration rectangulaire à l'état initial.

La diffusivité surfacique  $D_{s0}$ , le coefficient de transfert du film externe  $k_f$ , et le profil de concentration à l'état initial sont les paramètres qui vont être étudiés. Deux expressions de la diffusivité surfacique seront testées, l'une considérant comme une constante, l'autre suivant le modèle HIO (relation (3.30)). L'influence du front de concentration initial, représenté par une rampe de concentration, sera évaluée par une variation de l'étalement de la rampe.

Tableau 5.4 Paramètres de la simulation de diffusion statique de l'acétonitrile dans le charbon actif  
 PICA utilisés sur Comsol Multiphysics

Paramètre	Symbole	Valeur
Capacité adsorption	$q_m$	$8,5 \text{ mol.kg}^{-1}$
Constante de Langmuir	K	$7,5 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Porosité lit	$\epsilon$	0,4
Masse volumique lit	$\rho_p$	$472 \text{ kg.m}^{-3}$
Concentration d'exposition	$C_0$	4000 ppmv
Diffusivité moléculaire	$D_m$	$1,13 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Rayon grain	$R_p$	$5,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$
Coefficient de transfert externe	$k_f$	$0,021 \text{ m.s}^{-1}$
Diffusivité surfacique	$D_{s0}$	$1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Etalement initial du front	$l_f$	0,0004 m

Concernant les paramètres de simulation 1D sur Comsol Multiphysics, le maillage est adapté en fonction de la convergence de la simulation, il se situe autour d'une quinzaine de points. Vu les temps caractéristiques très grands des phénomènes de diffusion statique, un maillage grossier est suffisant. De même pour le pas de temps qui est de l'ordre de la dizaine de minutes. Un exemple de simulation est donné dans la figure 5.12. Il illustre le profil de concentration simulé toutes les 24 h pendant 70 jours sur la colonne. Après 70 jours, l'état stationnaire sur le lit d'adsorbant est pratiquement atteint. L'hypothèse d'une variation quasi nulle de la quantité totale adsorbée sur tout le lit pendant la période de stockage peut être facilement vérifiée. Il suffit de calculer l'aire sous la courbe de concentration à  $t = 0$  et de la comparer à celle obtenue à  $t = 70$  jours. Ceci est vérifié simplement en comparant la concentration moyenne sur tout le lit à  $t = 70$  jours en supposant un profil plat :  $2,4 \text{ mol.kg}^{-1}$ , qui est environ égale à la moitié de la concentration de l'acétonitrile adsorbée à l'état initial sur la moitié du lit :  $4,7 \text{ mol.kg}^{-1}$ .



*Figure 5.12 Evolution du front de concentration dans le grain pendant le stockage après une exposition à l'acétonitrile à 4000ppmv selon les paramètres donnés dans le tableau 5.4, avec un intervalle de temps de 24 h jusque 70 jours,*

La figure 5.13 représente les concentrations issues de la simulation en entrée ( $z = 0$ ) et en sortie de colonne ( $z = 8$  cm). La courbe en sortie de colonne est celle qui importe puisqu'il s'agit de la courbe de percée par diffusion statique notée également SDB. Du fait de la forte différence entre les concentrations en amont (côté entrée de colonne) et en aval de la colonne, l'évolution de la concentration en entrée de colonne est plus rapide. La percée en sortie n'apparaît qu'au bout de 5 jours. A l'état stationnaire, les deux courbes devraient se rejoindre vers une valeur équivalente à la moitié de  $q_0$ . Cette première simulation donne des indications sur les temps de percée en jeu à travers la SDB modélisée en figure 5.13. Pour un composé diffusant rapidement, il est de l'ordre de quelques jours, à une charge initiale de 50 % et une concentration de vapeur initiale de 4000 ppmv. L'état stationnaire par contre ne peut être atteint qu'après un temps très long, généralement bien supérieur à un temps ordinaire de stockage d'une cartouche.

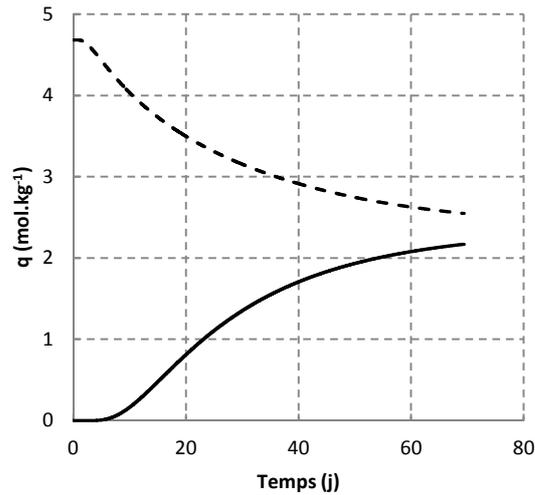


Figure 5.13 Concentrations en COV adsorbé simulées en entrée (trait pointillé) et en sortie (trait plein) de colonne en fonction du temps

### III.2. 2. 2. Effet de la résistance externe

En l'absence de convection dans le lit d'adsorbant, les résistances externes au grain correspondent à la limite de résistance maximale c'est-à-dire la diffusion moléculaire. Les coefficients du film externe associés sont autour de  $0,02 \text{ m.s}^{-1}$ . La figure 5.14 illustre une SDB pour différentes valeurs de  $k_f$  :  $k_f/10$  et  $k_f*100$ . Les autres paramètres appliqués ont été pris du tableau 5.4. Malgré des différences très importantes dans l'ordre de grandeur de résistance externe, les courbes de percée simulées sont identiques, ce qui démontre clairement que la diffusion externe ne constitue pas du tout une étape limitante, la diffusion externe étant en série avec la diffusion intraparticulaire. Cette dernière est donc le mécanisme de transport limitant.

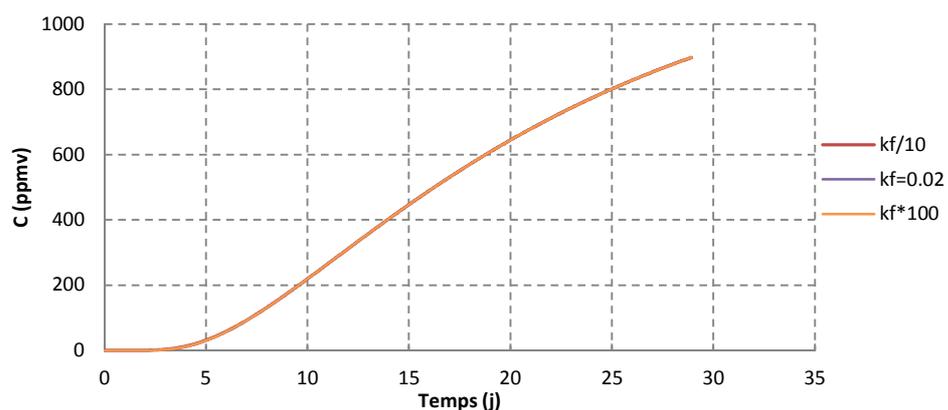


Figure 5.14 SDB modélisées pour différentes valeurs de coefficients de transfert externe

Le transport à l'interface gaz/particule peut aussi dépendre des propriétés du lit, notamment sa surface spécifique. Le flux par diffusion externe est proportionnel à la surface spécifique de

l'adsorbant. Or pour un charbon actif, il est compris aux alentours de  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , ce qui explique une valeur de  $k_f$  élevée. Par conséquent, la concentration peut être même considérée à l'équilibre avec l'extérieur.

### III. 2. 2. 3. Effet de la diffusion surfacique

Les figures 5.15 et 5.16 regroupent les résultats de simulation de SDB suivant deux modèles différents de diffusion surfacique : à diffusivité surfacique constante ou fonction du taux de remplissage, pour deux coefficients  $D_{S0}$  différents. Pour  $D_{S0} = 1,10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (figure 5.15), les deux percées sont indiscernables. A faible diffusivité, la quantité adsorbée a peu d'impact sur la percée. Les SDB en figure 5.16 ont été déterminées avec  $D_{S0}$  10 fois supérieure à la valeur précédente. Ici, les percées obtenues sont différentes, ce qui souligne l'importance du modèle de diffusion surfacique si le coefficient  $D_{S0}$  associé est significatif.

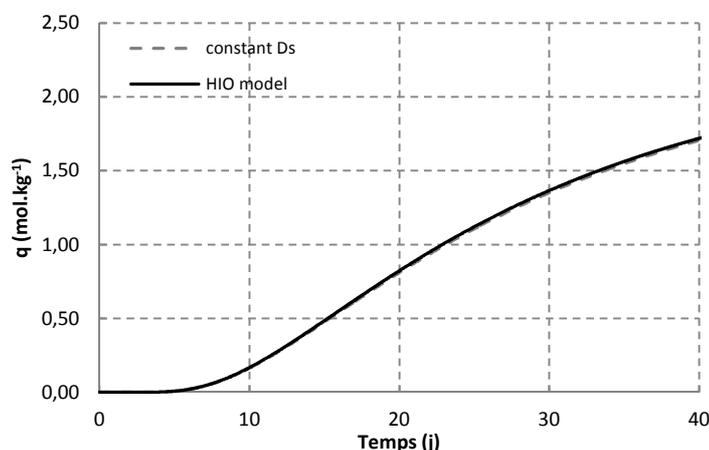


Figure 5.15 SDB modélisées avec un coefficient de diffusion constant ou dépendant du taux de remplissage selon le modèle HIO avec  $D_{S0} = 1.10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

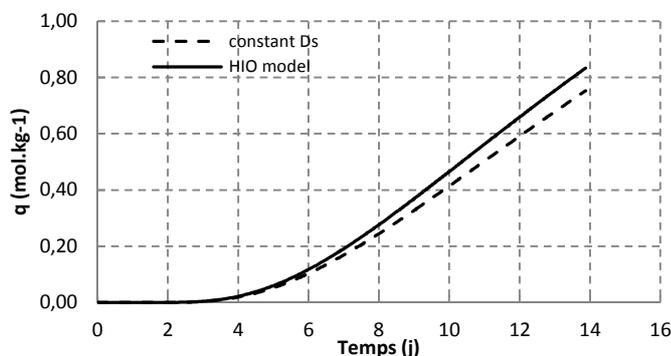


Figure 5.16 SDB modélisées avec un coefficient de diffusion constant ou dépendant du taux de remplissage selon le modèle HIO avec  $D_{S0} = 1.10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

En prenant un modèle de diffusion surfacique fonction du taux de remplissage HIO, la sensibilité de la percée par rapport au coefficient  $D_{S0}$  est évaluée en figure 5.17. Les différentes percées montrent que ce coefficient a un impact significatif sur les résultats, notamment sur le temps de claquage mais aussi sur la forme de la courbe. Par exemple, la concentration atteint 300 ppmv au bout de 5 jours pour  $D_{S0}$  de  $5.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  alors que cette même concentration est atteinte au bout de 12 jours pour  $D_{S0}$  de  $1.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .

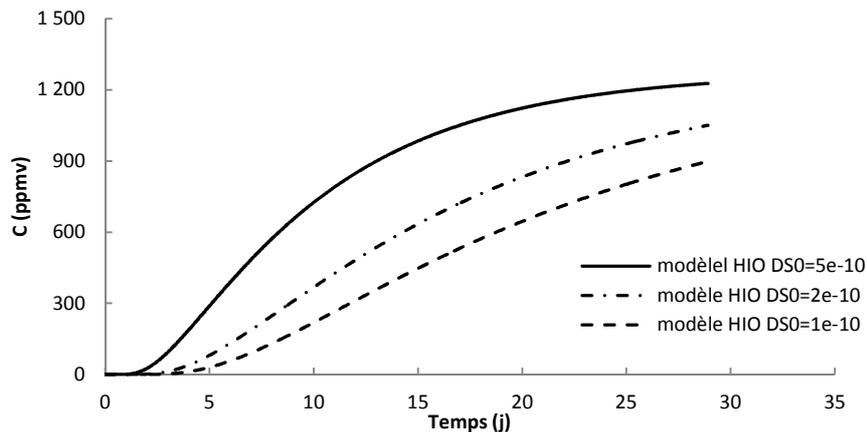


Figure 5.17 Percée par diffusion statique simulée en sortie de colonne avec un coefficient de diffusion dépendant du taux de remplissage selon le modèle HIO avec différentes valeurs de  $D_{S0}$

Cette partie a montré qu'il y a une plus forte sensibilité sur la modélisation des SDB par rapport à la valeur de  $D_{S0}$ , plutôt que par rapport au modèle, du moins pour le composé acétonitrile. La figure 5.17 donne ainsi une approximation de la précision sur le coefficient  $D_{S0}$  nécessaire pour modéliser correctement la diffusion statique qui doit se situer entre  $10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Cela peut s'expliquer par une faible variation de la diffusivité selon le modèle HIO (figure 3.19) en dessous d'un taux de remplissage de 50 %. Le modèle devrait donc avoir plus d'impact à des concentrations élevées et pour des COV ayant une bonne affinité avec le charbon actif comme le cyclohexane.

#### III. 2. 2. 4. Effet des conditions initiales

Les deux aspects sur les conditions initiales qui peuvent impacter la percée par diffusion statique sont la charge initiale (ou durée d'exposition) et le profil initial de concentration. La figure 5.18 illustre la différence de percée suite à un écart de 6 % entre 2 charges initiales. Le temps de percée et la forme de la SDB diffèrent largement. Une charge plus élevée c'est à dire une quantité adsorbée sur la colonne plus grande, implique que le front initial soit plus proche de la sortie de colonne ce qui se répercute sur le temps de percée. La montée en concentration est aussi plus significative car la concentration stationnaire croît avec la charge initiale. La concentration stationnaire étant donnée

par l'équilibre d'adsorption, ce dernier est aussi un paramètre influant du modèle de diffusion statique.

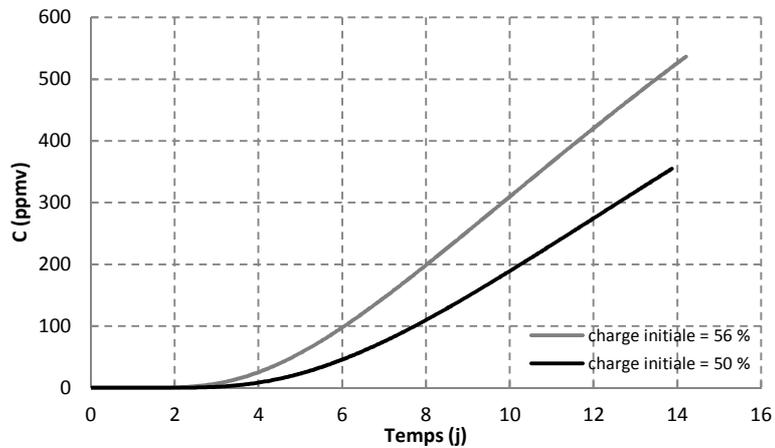


Figure 5.18 SDB simulée pour l'acétonitrile selon le modèle HIO, avec  $D_{50} = 1.10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à différentes charges initiales

La figure 5.19 montre l'effet de la forme du profil de concentration au moment où débute la phase de stockage. Par simplification, une variation de la pente de la MTZ pour un profil en forme de rampe simple a été appliquée, pour une charge initiale fixée à 50 %. Ceci revient à faire varier  $l_F$ , de 0,1 cm soit un profil quasi rectangulaire, jusque 4 cm.

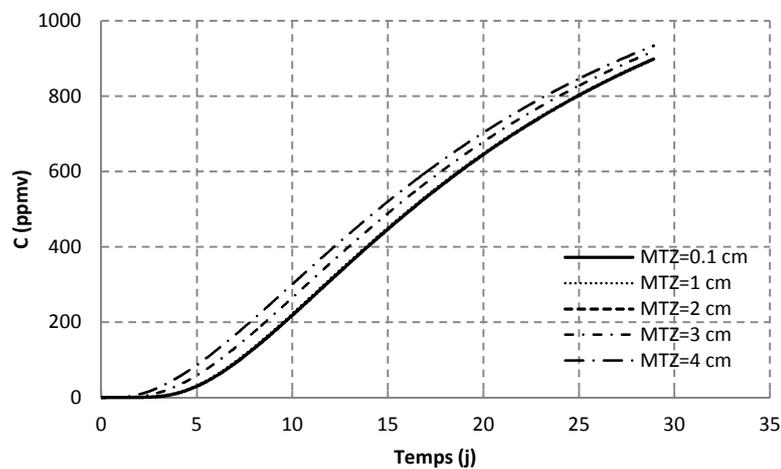


Figure 5.19 SDB simulée pour l'acétonitrile selon le modèle HIO, avec  $D_{50} = 1.10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour différentes longueurs de la MTZ initiale

Le graphe montre qu'il n'y a aucun impact du profil de concentration initial sur la diffusion statique si  $l_F$  ne dépasse pas 2 cm. L'évolution du profil de concentration pendant la phase de stockage par tomographie RX indique que la zone de transfert de masse mesure initialement environ 1 cm [6]. Dans leur étude, l'adsorption dynamique s'est effectuée à vitesse superficielle, charge initiale et

concentration d'exposition similaires à celles appliquées aux cycles d'utilisation expérimentaux. Cette valeur peut donc servir de référence pour le front initial.

### III. 3. Percée par diffusion statique expérience et simulation

#### III. 3. 1. Redistribution du front de concentration : simulation et par tomographie RX

La SDB modélisée est construite à partir des concentrations en sortie de colonne seulement. Elle est le résultat de la variation du front de concentration dans la colonne. Il n'existe dans la littérature que les travaux de Wood et Snyder qui puissent être comparables [1] aux SDB modélisées et expérimentales. Cependant, une seule courbe de percée est exploitable, et donc la comparaison limitée. Une autre approche serait de comparer les fronts de concentration simulés avec ceux obtenus expérimentalement dans les travaux de Berezoska et al. [6] par tomographie aux rayons X dans des cartouches commerciales. Les SDB étant construites à partir de fronts de concentration, la pertinence de cette démarche en est renforcée. L'exposition des cartouches a, par ailleurs, été effectuée dans des conditions opératoires très proches de notre approche expérimentale sur colonne : charge initiale 30 %, concentration de 3000 ppmv, vapeur de tétrachlorométhane et heptane. Les résultats expérimentaux sur l'évolution du front de concentration du tétrachlorométhane sur 17 jours est disponible en figure 5.20. Une évolution quotidienne peut être observée : le front de concentration progresse vers la sortie de la cartouche ( $z = 0$ ). Au bout de 17 jours, un profil aplati est aperçu, mais le front de concentration n'atteint pas encore la sortie. La progression ralentit au bout du 15<sup>ème</sup> jour car les fronts après 15 et 17 jours sont quasi identiques.

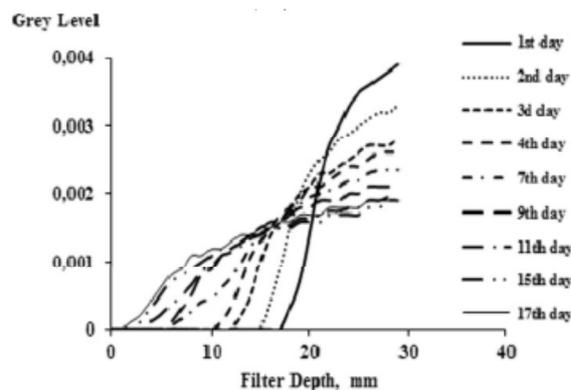


Figure 5.20 Evolution du front de concentration du tétrachlorométhane dans une cartouche d'après les travaux de Berezovska et al [6]

En utilisant le modèle développé dans cette étude, deux exemples de simulation de front de concentration peuvent être visualisés sur la figure 5.21 pour le dichlorométhane et le cyclohexane. Ces fronts simulés représenteraient une redistribution pendant la phase de stockage suite à une

exposition d'une colonne de longueur 3 cm à 3000 ppmv pour une durée correspondant à un tiers de la capacité d'adsorption du lit de charbon actif PICA, et suivant le protocole de cycle d'utilisation décrit dans le chapitre 2 (IV.1). Les paramètres d'équilibre et de cinétique d'adsorption utilisés ont été pris des tableaux 3.1 et 3.5, les paramètres de la simulation sur colonne du tableau 5.4.

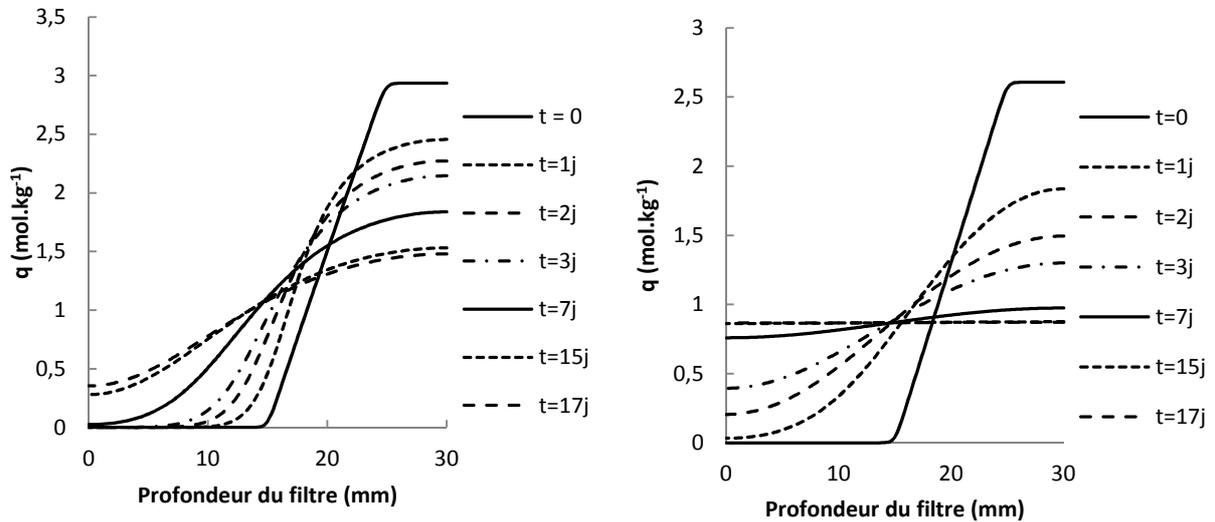


Figure 5.21 Evolution du front de concentration du cyclohexane (gauche) du dichlorométhane (droite) simulée sur une colonne de 3 cm de hauteur, les paramètres d'équilibre de Langmuir  $q_m$  et  $K$  issus du tableau 3.1, et  $D_{50}$  du tableau 3.5, et les paramètres de simulation du tableau 5.4

Les simulations de diffusion statique montrent une diminution rapide de la concentration au niveau de la face exposée ( $z = 30$  mm). L'évolution semble bien plus rapide pour le dichlorométhane comme attendu. Une IBUR est attendue au bout de 2 jours seulement pour une exposition au dichlorométhane, alors qu'elle ne serait observée qu'au bout de 7 jours face à une exposition au cyclohexane. De plus, au bout de 2 semaines de stockage, la concentration de dichlorométhane adsorbé dans la colonne est quasiment uniforme sur toute la colonne, ce qui indique que l'état stationnaire est atteint. La redistribution modélisée du cyclohexane en figure 5.21 à gauche, ressemble fortement à celle obtenue par tomographie RX du tétrachlorométhane en figure 5.20. Cette similitude signale que le niveau de gris, qui est la grandeur de mesure de la tomographie RX, pourrait être directement corrélé à la concentration dans les grains de charbon actif plutôt que dans la phase gazeuse. Ceci peut s'expliquer par une densité de matière qui est largement supérieure en phase condensée qu'en phase gazeuse. Il permet aussi de caractériser la mobilité du tétrachlorométhane dans la cartouche utilisée, qui est comparable à la mobilité du cyclohexane dans un lit de charbon actif PICA. Des données expérimentales pourraient confirmer ces propos : équilibre d'adsorption et coefficient de diffusion.

### III. 3. 2. Percée par diffusion statique sur colonne pour les COV diffusant rapidement

Précédemment, des similitudes ont été constatées entre les fronts de concentrations simulés par notre modèle et ceux observés expérimentalement par tomographie sur une cartouche commerciale. Contrairement aux techniques d'imagerie, les expériences de cycle d'utilisation effectuées sur colonne (Chapitre 2, IV.1) ont permis de mesurer  $C_{IBUR}$  à différentes durées de stockage. Dans ce qui va suivre, les courbes de percées par diffusion statique (SDB) modélisées vont être comparées à nos résultats expérimentaux de cycle d'utilisation sur colonne.

Une déviation importante avec les résultats expérimentaux de la SDB est observée pour l'acétonitrile à 8000 ppmv (figure 5.22). La percée modélisée est largement inférieure à celle observée. Après 7 jours de stockage, une concentration très élevée est déjà mesurée. Ce qui indique une progression très rapide de l'acétonitrile pendant la phase de stockage. Une déviation moins marquée est observée à 4000 ppmv.

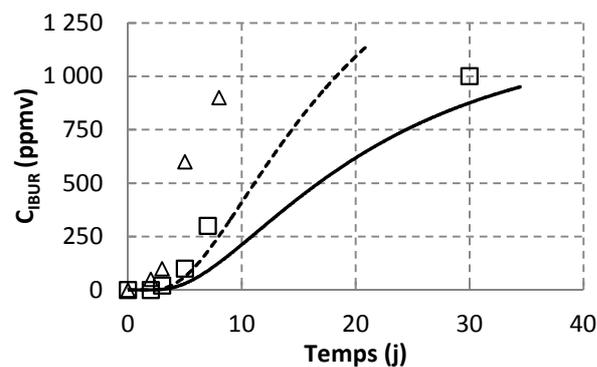


Figure 5.22 SDB expérimentale (symbole) et simulée (trait) pour l'acétonitrile sur colonne de charbon actif PICA exposée à 4000 ppmv et initialement chargée à 48 % (carré), et à 8000 ppmv et initialement chargée à 49 % (triangle)

Les raisons possibles de ces écarts proviennent principalement de la valeur de  $D_{S0}$  déterminée par l'étude cinétique par la méthode de chromatographie qui semble avoir été sous-estimée, et de la précision de la charge initiale qui peut impacter sérieusement la modélisation des SDB comme il a été montré en figure 5.18 suite à un écart de 6 % seulement. La différence peut aussi provenir de l'approximation sur le profil initial plus étalé, avec  $l_F$  supérieure à 1 cm. Pour évaluer ces hypothèses, la figure 5.23 représente des SDB simulées en faisant varier les paramètres suivants : la charge initiale, 48 % ou 56 % ;  $D_{S0}$ ,  $1,28 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ou  $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $l_F$ , 1 cm ou 1,5 cm. 4 simulations sont proposées dont les paramètres sont récapitulés dans le tableau 5.5.

Tableau 5.5 Paramètres utilisés pour les simulations de SDB d'une colonne pour l'acétonitrile à 8000 ppmv

	Charge initiale (%)	$D_{S0}$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$l_F$ (cm)
Simulation 1	56	$1,28 \cdot 10^{-10}$	1
Simulation 2	48	$2,00 \cdot 10^{-10}$	1
Simulation 3	48	$1,28 \cdot 10^{-10}$	1,5
Simulation 4	56	$2,00 \cdot 10^{-10}$	1,5

La simulation 1 sert à évaluer l'influence de la charge initiale, la simulation 2, l'influence de  $D_{S0}$ , la simulation 3, l'influence d'un front initial plus étalé, et la simulation 4, la combinaison des 3 paramètres utilisés dans les simulations précédentes.

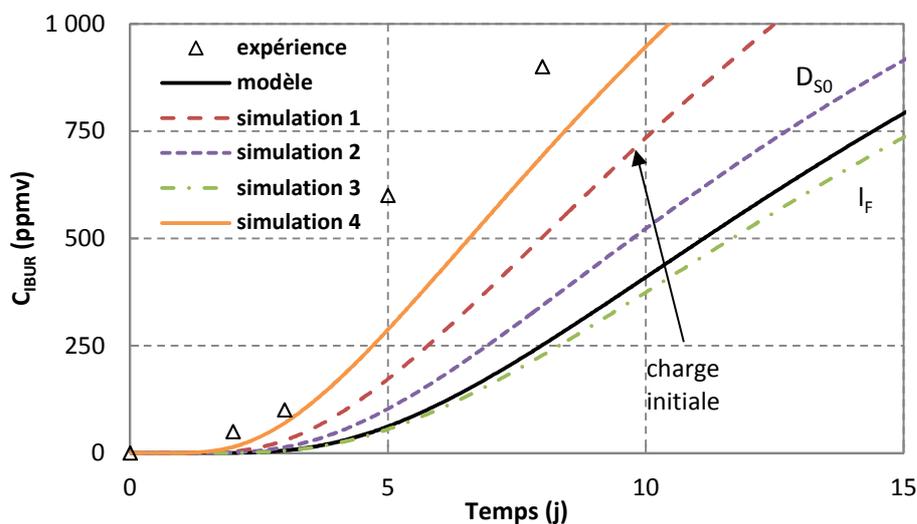


Figure 5.23 SDB expérimentale (symbole) et simulée pour l'acétonitrile sur colonne de charbon actif PICA exposée à 8000 ppmv et initialement chargée à 49 % (trait plein), initialement chargée à 56 % (trait en pointillé)

La SDB par la simulation 1 indique que la charge initiale a eu le plus d'impact et a permis de se rapprocher des  $C_{IBUR}$  mesurées. L'impact de  $D_{S0}$  va dans le même sens, mais dans une moindre mesure. Comme il a été vu dans l'étude paramétrique, l'étalement initial du front utilisé en simulation 3, n'a pas permis d'améliorer la justesse du modèle. Le résultat de la simulation 4 montre une nette amélioration de la justesse, toutefois, la SDB reste en dessous des points expérimentaux. Ces écarts pourraient donc provenir d'une valeur estimée de  $D_{S0}$  trop faible, combinée à des erreurs expérimentales sur la 1<sup>ère</sup> exposition de la colonne.

La SDB simulée pour l'acétone en figure 5.24 est en adéquation avec les concentrations mesurées à l'IBUR. La SDB simulée rejoint une mesure qui a été effectuée après 41 jours de stockage à 4000 ppmv d'exposition correspondant à un avancement de 80 %, soit proche de la phase stationnaire. Une différence notable est observée des SDB d'une colonne exposée à 4000 ppmv et 10000 ppmv, à charge initiale équivalente 59 % et 61 % respectivement. Ces résultats montrent donc une influence importante de la concentration d'exposition dans la diffusion statique.

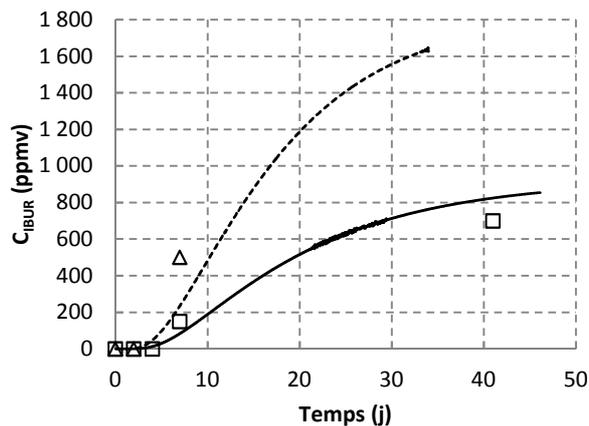


Figure 5.24 SDB expérimentale (symbole) et simulée (trait) pour l'acétone sur colonne de charbon actif PICA à exposée 4000 ppmv initialement chargée à 59 % (carré), et à 10000 ppmv initialement chargée à 61 % (triangle)

Les percées par diffusion statique du dichlorométhane ont été correctement reproduites par le modèle pour les expositions de la colonne à 7000 ppmv et 12000 ppmv (figure 5.25). Une légère déviation est observée à 1700 ppmv avec une charge initiale de 43 % (figure 5.25 en haut à droite) : la simulation prédit une IBUR après 7 jours de stockage avec une  $C_{IBUR}$  de 20 ppmv. Celle-ci n'est pas observée expérimentalement. Cette concentration est toutefois trop faible pour être mesurée précisément par notre dispositif. Le dichlorométhane a des caractéristiques assez proches de l'acétonitrile en termes d'équilibre d'adsorption et de cinétique : diffusivités surfaciques et coefficients de Henry proches.

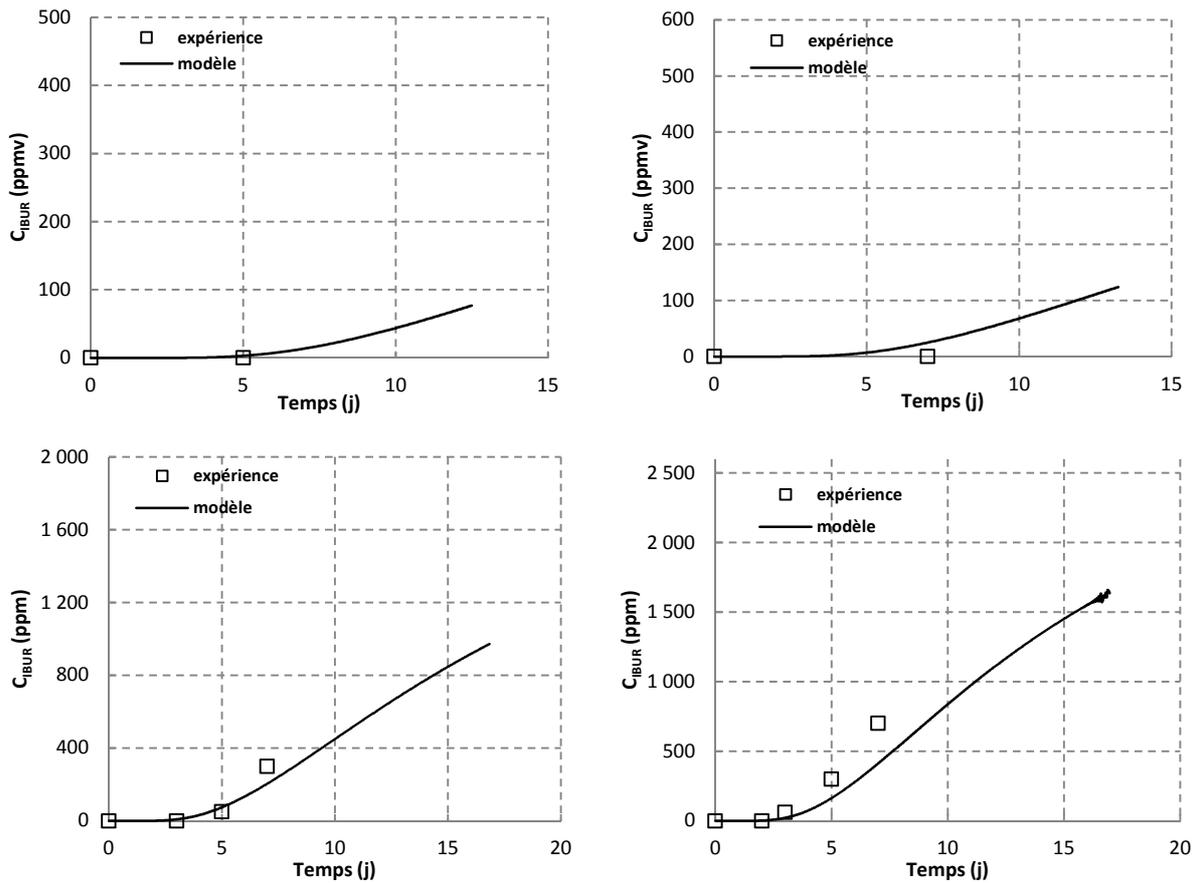


Figure 5.25 SDB expérimentale (symbole) et simulée (trait) et pour le dichlorométhane sur colonne de charbon actif exposée à 1700 ppmv, initialement chargée à 37 % (haut, gauche) et 43 % (haut, droite), à 7000 ppmv et initialement chargée à 50 % (bas, gauche), et à 12000 ppmv (bas, droite) et initialement chargée à 53 %

### III. 3. 3. Percée par diffusion statique pour les COV diffusant lentement

Une IBUR est attendue par la simulation de SDB après une exposition à 4000 ppmv d'éthanol en figure 5.26 à gauche après 2 semaines de stockage. Expérimentalement, l'IBUR devrait se situer entre 1 et 2 semaines. Néanmoins les écarts entre les  $C_{IBUR}$  calculées et mesurées restent assez faibles, environ 30 ppmv. A une charge initiale de 48 % (figure 5.26 à droite), l'IBUR apparaît légèrement plus tôt que dans le cas précédent d'après la SDB simulée.  $C_{IBUR}$  calculée après 3 semaines d'exposition vaut 70 ppmv, est inférieure à celle mesurée : 200 ppmv.

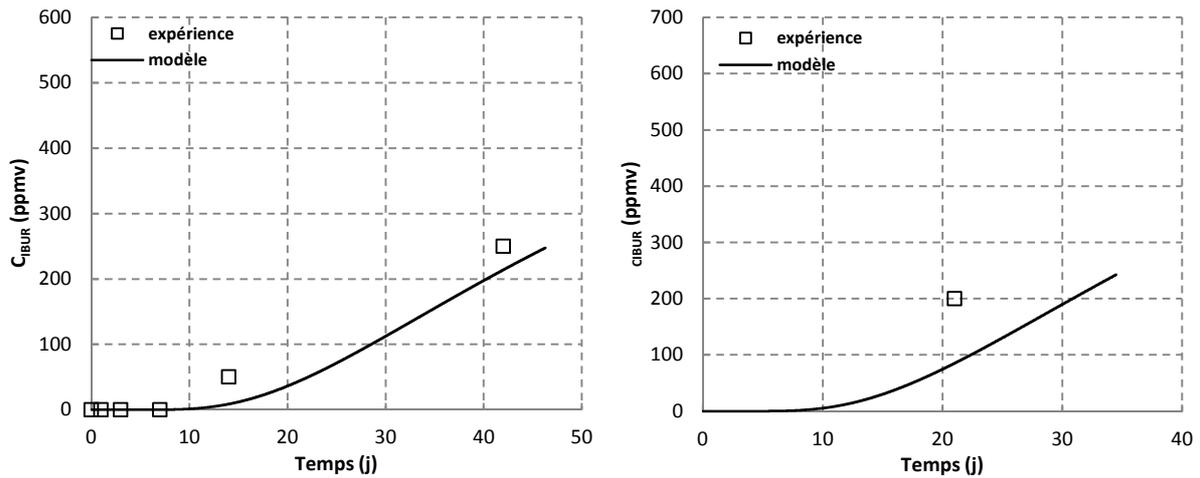


Figure 5.26 SDB expérimentale (symbole) et simulée (trait) pour l'éthanol sur colonne de charbon actif PICA exposée à 4000 ppmv et initialement chargée à 41 % (gauche) et 48 % (droite)

L'exposition n'entraîne pas d'IBUR de la colonne après un stockage d'une durée inférieure à 30 jours pour cyclohexane à 4000 ppmv (figure 5.27), et inférieure à 15 jours pour la 2-butanone à 4000 ppmv (figure 5.28). Ces tendances sont confirmées expérimentalement. Les SDB simulées indiquent aussi que la diffusion statique du cyclohexane est plus lente puisque que la charge initiale de la colonne pour une exposition au cyclohexane est de 50 % alors qu'elle est de 40 % pour la 2-butanone. Comme ces deux COV ne percent pas par diffusion statique dans les conditions opératoires utilisées, une forte interaction devrait exister avec la surface du charbon.

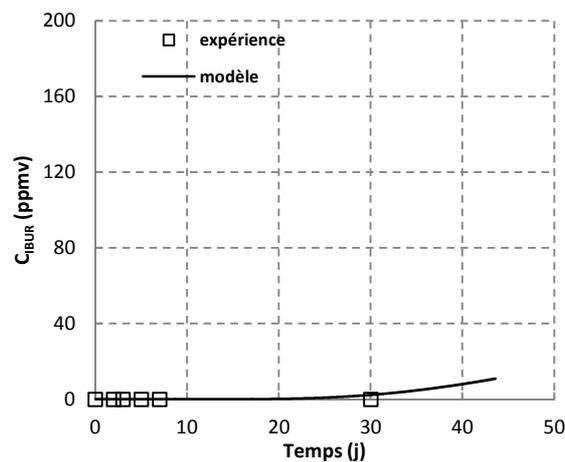


Figure 5.27 SDB expérimentale (symbole) et simulée (trait) pour cyclohexane sur colonne de charbon actif PICA exposée à 4000 ppmv et initialement chargée à 50%

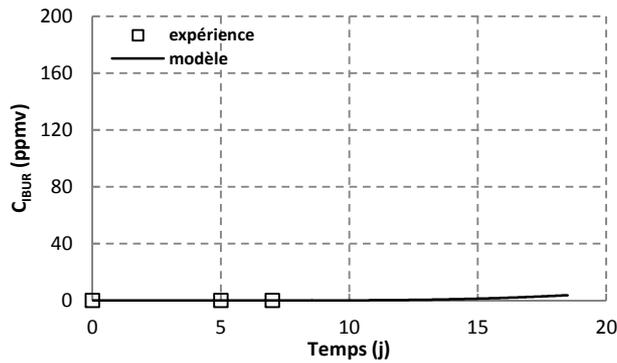


Figure 5.28 SDB expérimentale (symbole) et simulée (trait) pour la 2-butanone sur colonne de charbon actif PICA exposée à 4000 ppmv et initialement chargée à 41 %

Les diffusivités  $D_{S0}$  des 3 COV diffusant lentement dans le charbon actif PICA sont les plus faibles parmi toutes celles calculées :  $1,6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour le cyclohexane,  $4,7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour l'éthanol et  $5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la 2-butanone, autour de :  $1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour les 3 autres. Les résultats de simulation prévoient que ces COV devraient percer après 10 jours minimum à des concentrations d'exposition de 4000 ppmv, alors que les COV diffusant rapidement percent après une durée inférieure à 7 jours de stockage. Il semble donc que  $D_{S0}$  soit un indicateur de la mobilité des COV dans le charbon actif étudié, et donc pourrait être reliée aux risques d'IBUR.

### III. 3. 4. Etude de la validité de la modélisation de la diffusion statique

Les percées issues du modèle de diffusion statique sont en accord avec les concentrations à l'IBUR mesurées de manière générale. Une déviation est cependant notée pour les expositions à l'acétonitrile. Le modèle a sous-estimé l'ampleur de la migration des molécules adsorbées pendant le stockage. Une SDB a été simulée en multipliant par 2 par rapport à la valeur initiale de  $D_{S0}$  et en augmentant de 7 % la charge initiale, pour une exposition initiale à 8000 ppmv. Cette modification a conduit à un meilleur rapprochement avec les  $C_{IBUR}$  mesurées, mais ces dernières sont encore supérieures. Un constat similaire est noté pour des expositions à l'éthanol et au dichlorométhane mais dans une moindre mesure. Le modèle proposé a donc tendance à sous-estimer la diffusion statique.

Ces écarts peuvent provenir de la mesure des diffusivités qui ont été effectuées par la méthode chromatographiques et dont les résultats ont été discutés dans le chapitre 3 (II.3.2). La figure 3.21 par exemple, représentant les diffusivités en fonction du taux de remplissage, montre une déviation avec les mesures expérimentales pour l'acétonitrile et le dichlorométhane. Le modèle HIO semble peu adapté pour reproduire les diffusivités mesurées : les diffusivités calculées sont légèrement plus faibles que celles mesurées pour des taux de remplissage entre 0 et 60 %. Pour l'éthanol, la diffusivité est sous-estimée à fort taux de remplissage. Enfin les diffusivités mesurées pour

l'acétonitrile montrent une augmentation marquée entre 0 et 60 % du taux de remplissage. Un modèle de transfert intraparticulaire basé sur le modèle HIO n'est donc pas tout à fait adapté pour le dichlorométhane et l'acétonitrile ; un modèle traduisant une plus forte augmentation de la diffusivité à faible taux de remplissage serait préférable. La figure 5.18 montre aussi que le contrôle des paramètres expérimentaux peut aussi jouer sur la forme des SDB. L'exemple proposé montre un écart significatif entre les SDB simulées pour une différence de charge initiale de 6 % seulement. Aussi, des approximations sur le lit de charbon actif ont été faites pour simplifier la modélisation. Les transferts de matière sont supposés s'opérer dans une seule direction, et le milieu considéré comme continu. L'hétérogénéité de la taille des grains de charbon actif constituant le lit d'adsorbant peut entraîner une dispersion spatiale des transferts de matière.

Bien que le modèle de diffusion statique soit dépendant du modèle de diffusion surfacique, l'approche suivant le modèle de HIO a pour avantage de décrire les cinétiques des 6 VOC dans le charbon actif PICA, en utilisant seulement un paramètre ajustable  $D_{50}$ , sur un large intervalle de remplissage des pores en dessous de la monocouche. Les résultats de SDB ont permis de mettre en évidence une forte migration des COV pendant la phase de stockage pour les COV de la catégorie FD présentant des  $D_{50}$  les plus élevées. Des IBUR après quelques jours de stockage montrent que, l'acétonitrile, le dichlorométhane, l'acétone, et l'éthanol dans une moindre mesure diffusent rapidement contrairement à la 2-butanone et au cyclohexane.

### ***III. 4. Application – simulation d'un cycle d'utilisation d'une cartouche***

L'étude cinétique sur colonne a permis de caractériser 6 COV selon leur mobilité dans les grains de charbon actif PICA à l'aide d'un critère unique  $D_{50}$ . Les simulations de diffusion statique sur un lit de charbon actif de 8 cm, ont mis en lumière une migration pendant la phase de stockage très importante pour l'acétonitrile, le dichlorométhane et l'acétone. Les coefficients  $D_{50}$  déterminés pour ces 3 COV sont les plus élevés. Or les concentrations de vapeur opérées pour observer les IBUR sur colonne sont trop éloignées des recommandations destinées à l'utilisation des cartouches. Par exemple, les cartouches A2 ne sont pas appropriées si la concentration de vapeur d'acétonitrile dépasse 800 ppmv. De plus une épaisseur du lit de charbon actif de 8 cm a été exposée, alors que celle d'une cartouche ne mesure que 3 cm environ. Des simulations à partir du modèle présenté dans ce chapitre, connaissant  $D_{50}$  et les paramètres d'équilibre de Langmuir, vont donc être effectuées pour illustrer des cas concrets d'exposition professionnelle à des vapeurs. Afin d'étudier les risques dus à la concentration d'exposition, au temps d'utilisation, des simulations de cycles d'utilisation à des concentrations d'exposition de 500 ppmv et 1000 ppmv, et à différentes charges initiales, seront effectuées en considérant une épaisseur du lit de charbon actif de 3 cm. Deux COV vont être testés :

un composé diffusant rapidement, l'acétonitrile et un composé diffusant lentement, le cyclohexane. La figure 5.29 montre les percées par diffusion statique d'un lit de charbon actif de même épaisseur qu'une cartouche commerciale pour l'acétonitrile. Les différentes charges initiales testées correspondent au degré d'utilisation du travailleur : 10 % modérée, 30 % intermédiaire, 50 % avancée. Les simulations révèlent que l'état stationnaire de la diffusion statique de l'acétonitrile est atteint assez rapidement, aux alentours de 3 semaines de stockage environ, même pour une charge modérée, que ce soit à une concentration d'exposition de 500 ppmv ou 1000 ppmv. La valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP) pour l'acétonitrile valant 40 ppmv, celle-ci est atteinte seulement après quelques jours de stockage. Il est donc fortement recommandé un usage unique de la cartouche lors d'une exposition à l'acétonitrile ou un COV diffusant rapidement, même après une courte utilisation.

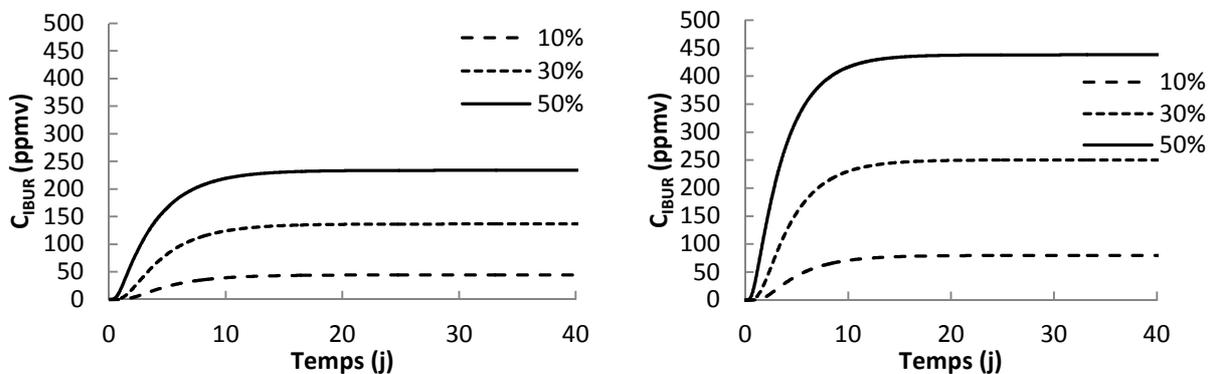


Figure 5.29 SDB simulées d'un lit de charbon actif d'épaisseur 3 cm, pour l'acétonitrile à une concentration d'exposition de 500 ppmv (gauche) et 1000 ppmv (droite), initialement chargé à 10 %, 30 % et 50 %

La figure 5.30 montre les SDB simulées pour le cyclohexane. Le comportement de la cartouche, à conditions opératoires similaires, diffère grandement par rapport à celui de l'acétonitrile. La diffusion statique est bien plus lente puisqu'après 40 jours de stockage, l'état stationnaire n'est pas encore atteint. Ces percées démontrent aussi que la relation (5.1) proposée par Wood n'est pas adaptée pour modéliser des courbes de percée par diffusion statique : il existe un temps de latence significatif avant que l'IBUR n'apparaisse, effet qui ne peut être représenté par leur équation. A charge modérée, une IBUR est observée après 20 jours environ, à 500 et 1000 ppmv d'exposition. Toutefois les  $C_{IBUR}$  restent inférieures à la VLEP pour le cyclohexane qui est de 20 ppmv. A charge intermédiaire,  $C_{IBUR}$  atteint la VLEP au bout d'un mois à une exposition à 500 ppmv, et au bout de 3 semaines à une exposition à 1000 ppmv. A charge avancée, l'IBUR apparaît plus tôt encore : la VLEP est atteinte au bout de 12 jours à une exposition à 500 ppmv et 10 jours à une exposition à 1000 ppmv. Une

réutilisation est donc envisageable si la cartouche est exposée à un COV dont la diffusivité est proche de celle du cyclohexane.

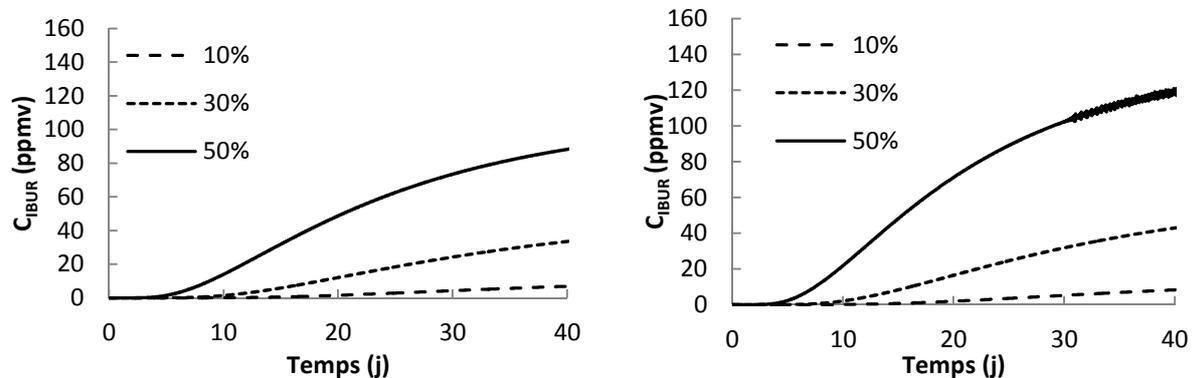


Figure 5.30 SDB simulées d'un lit de charbon actif d'épaisseur 3 cm, pour cyclohexane à une concentration d'exposition de 500 ppmv (gauche) et 1000 ppmv (droite), initialement chargé 10 %, 30 % et 50 %

Ces simulations vont dans le même sens que les  $C_{IBUR}$  du dichlorométhane mesurées sur une cartouche commerciale par Wood et Snyder [1] présentées en figure 5.31. Cette courbe de percée pourrait être confrontée à nos simulations d'une exposition à l'acétonitrile à 1000 ppmv en figure 5.29 (à droite). L'IBUR apparaissant dès les premiers jours, la SDB pour acétonitrile pourrait être assimilée à la relation (5.1) proposée par Wood et Snyder [1] suivant une fonction exponentielle. La saturation de la cartouche apparaît plus rapidement dans les travaux de Wood :  $C_{IBUR\infty}$  est atteint au bout de 2 – 3 jours seulement contre presque une dizaine de jours dans nos simulations sur cartouche Sperian. En revanche, la relation (5.1) est clairement inadaptée pour décrire des IBUR pour des COV diffusant lentement comme cyclohexane (figure 5.30).

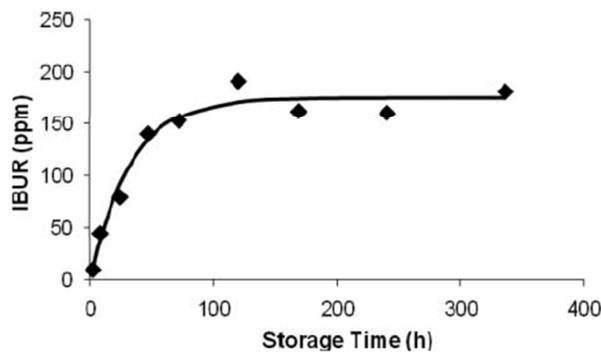


Figure 5.31 Concentrations à l'IBUR pour le dichlorométhane à 1000 ppmv après 30 min d'utilisation mesurées expérimentalement sur une cartouche MSA GMC-H et modélisées suivant la relation (5.1) d'après Wood et Snyder (2011) [1]

## ***IV. Etude des risques liés à la réutilisation des cartouches***

La partie III a montré que l'IBUR se manifeste très différemment selon que le COV diffuse rapidement (FD) ou lentement (SD). Cette différence est liée à la valeur du paramètre cinétique  $D_{50}$  qui est associé à chaque COV. Sur colonne, alors que l'acétonitrile ou le dichlorométhane perce prématurément après 3 jours de stockage seulement, le cyclohexane ne présente pas cette caractéristique même après 30 jours de stockage. En simulation sur cartouche, l'IBUR apparaît très rapidement pour l'acétonitrile, alors que les risques sont beaucoup moins importants pour le cyclohexane. Les simulations ont aussi montré que la concentration d'exposition et la charge initiale étaient des facteurs aggravants. Outre les conditions opératoires, il serait donc intéressant de caractériser la diffusion statique d'un système COV/adsorbant afin d'identifier les risques d'IBUR lors de réutilisation de cartouche, et dans l'objectif de prévoir les risques. Il suffit pour cela de déterminer les paramètres caractéristiques du système susceptibles de provoquer un IBUR.

### ***IV.1. Influence des propriétés des COV sur l'IBUR***

Dans cette partie, l'influence des propriétés des COV citées dans le Chapitre 2 (I.2) sur l'apparition d'IBUR sur colonne sera évaluée. On peut citer, la taille moléculaire, la masse molaire, la tension superficielle, la température d'ébullition, la polarité et la polarisabilité. Leurs valeurs sont disponibles aux tableaux 2.4 et 2.5, et le choix de ces paramètres a déjà été abordé. Pour évaluer un risque, il faut tout d'abord définir un cadre de référence. Comme critère temporel, l'apparition de l'IBUR après 7 jours de stockage ( $C_{IBUR7j}$ ) a été choisie. L'évaluation se base sur les concentrations à l'IBUR mesurées expérimentalement sur colonne. Les systèmes suivants ont été considérés : éthanol, cyclohexane, 2-butanone, acétonitrile, et acétone à 4000 ppmv, et dichlorométhane à 7000 ppmv. Les conditions opératoires ont été référencées dans le tableau 5.1. L'évaluation consiste à tracer  $C_{IBUR7j}$  en fonction de la valeur d'une des propriétés de chaque COV. Il est ainsi possible de visualiser les valeurs limites des 6 propriétés des COV pour lesquelles l'IBUR apparaît en figure 5.32.

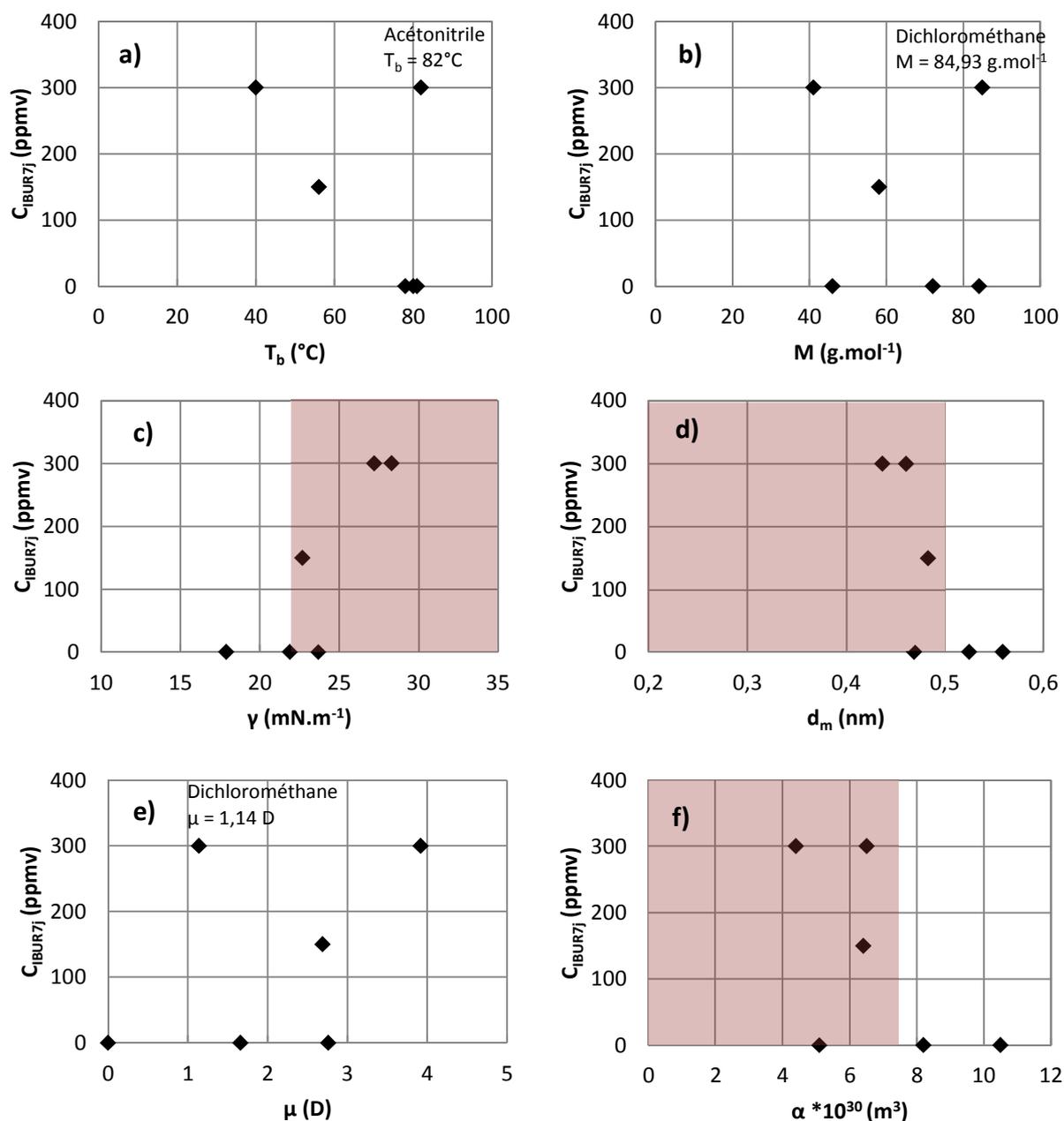


Figure 5.32 Concentration à l'IBUR après 7 j de stockage en fonction de : a) la température d'ébullition, b) la masse molaire, c) la tension superficielle, d) le diamètre moléculaire, e) le moment dipolaire et f) la polarisabilité pour 6 COV sur le charbon actif PICA

La température est communément prise comme un critère de volatilité. Deux types de cartouche sont par exemple distingués par ce paramètre. Les cartouches A protègent l'utilisateur des vapeurs de COV dont  $T_b$  est supérieure à 65 °C,  $T_b$  peut être inférieure à 65 °C pour les cartouches AX. Même si une température d'ébullition élevée semble indiquer un risque d'IBUR moins élevé, elle apparaît de manière très nette lors d'une exposition à l'acétonitrile (figure 5.32a) dont  $T_b$  vaut 82 °C. De

même : une forte masse molaire a tendance à minimiser les risques d'IBUR, ce qui n'est pas le cas pour le dichlorométhane qui a une masse moléculaire grande à cause des deux atomes de chlore (figure 5.32b). La masse molaire est plus adaptée pour caractériser la diffusion dans la phase gaz, c'est-à-dire dans l'air où dans les micropores et mésopores de l'adsorbant par diffusion de Knudsen. Or la fraction volumique des mésopores dans le charbon actif PICA est restreinte, et donc les interactions dispersives prennent le dessus sur le transport dans le solide des molécules adsorbées. La surface du charbon étant très peu polaire, comportant peu de groupements fonctionnels, une forte affinité avec les molécules peu polaires est attendue. Ce n'est pas le cas pour le dichlorométhane dont le moment dipolaire vaut 1.14 D (figure 5.32e). Au contraire, la 2-butanone a une polarité très forte, proche de celle de l'acétone, pourtant le risque d'IBUR est faible pour ce COV. Ces observations sont liées au transport dans les micropores dominé par les interactions dispersives, où la taille du groupement aliphatique favorise les interactions avec la surface. Le dichlorométhane ne comporte qu'un seul carbone, la 2-butanone quatre, cette différence pourrait expliquer la faible mobilité de ce dernier.

Les graphes en figure 5.32c et 5.32d montrent que  $C_{IBUR7J}$  croît globalement avec la tension de surface, mais décroît avec le diamètre moléculaire. Ces deux résultats sont attendus et paraissent plus fiables pour qualifier un risque d'IBUR : la tension superficielle renseigne sur les énergies à l'interface gaz/solide, et le diamètre moléculaire peut être relié à la polarisabilité du COV (figure 5.32f) qui peut jouer un rôle sur les énergies dispersives avec les parois des micropores. Ainsi ces graphes indiquent que les colonnes exposées à des COV avec un  $\gamma$  inférieur à  $20 \text{ nm}\cdot\text{m}^{-1}$  et un diamètre moléculaire supérieur à 0,5 nm comportent un risque d'IBUR moins élevé. Les zones colorées, représentent les domaines où le risque d'IBUR a pu être observé, donnant ainsi les intervalles des paramètres qui présentent un risque potentiel d'IBUR. Cela montre bien que l'affinité avec la surface du charbon actif et les interactions dispersives liées au nombre de carbones sont des aspects essentiels dans l'adsorption des COV dans cette étude. Il est aussi remarquable de constater que les similitudes entre les paramètres polarisabilité  $\alpha$  et diamètre moléculaire conduisent à des risques d'IBUR tout aussi similaires : les COV peu polarisables présentent un risque d'IBUR plus élevé.

#### ***IV. 2. Relations entre thermodynamiques et transfert dans la phase adsorbée***

Il a été vu en IV.1 que le risque d'IBUR peut être relié à la tension superficielle, la taille moléculaire ou la polarisabilité des COV, mettant en avant le rôle des interactions à l'échelle moléculaire entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ces interactions peuvent se traduire par des grandeurs thermodynamiques : une réduction de la mobilité du COV dans la phase adsorbée due à une forte affinité du COV avec la surface solide se traduit par une diminution de l'énergie du système. Le lien

entre chaleur d'adsorption et risque d'IBUR va être présenté ici. Il a pour objectif de donner des critères expérimentaux servant à prédire les risques d'IBUR pour un système donné.

#### **IV. 2. 1. Lien entre chaleur d'adsorption et diffusion surfacique**

La diffusion surfacique est un phénomène qui encore de nos jours n'est pas totalement bien cerné, et continue d'être étudié. Les diverses approches existantes pour la modéliser ont été présentées dans le Chapitre 3. Dans notre étude, une représentation de l'équilibre d'adsorption par le modèle de Langmuir a été choisie, même si le choix de l'isotherme peut conduire à des résultats différents selon le modèle sélectionné [8]. Le paramètre cinétique  $D_{s0}$ , est donc dépendant du système et du modèle d'équilibre. Ces paramètres ont été utilisés pour simuler la diffusion statique des COV dans un lit de charbon actif pendant la phase de stockage. La diffusivité surfacique peut être reliée à la chaleur d'adsorption selon le mécanisme adopté pour le décrire (cf Chapitre 3) [9] : activation [10], mouvement hydrodynamique d'un fluide 2D [11], et diffusion Fickienne [12], [13]. A fort taux de recouvrement, c'est-à-dire lors du mouvement de la phase adsorbée au-delà de la monocouche, que ce soit dans les micropores ou les mésopores, le modèle hydrodynamique semble le plus adapté car il met en jeu le déplacement d'une phase assimilé à un fluide en deux dimensions, alors que le mécanisme d'activation est plutôt adapté aux faibles  $\theta$  ou en dessous de la monocouche adsorbée [14]. En supposant donc un mécanisme par activation, les modèles développés suivent la relation d'Arrhénius :

$$D_s(\theta, T) = D_{s\infty}(\theta) \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.10)$$

$D_{s\infty}$  étant la diffusivité à température infinie, et donc un coefficient dépendant seulement de  $\theta$ , et  $E_a$  l'énergie d'activation pour la diffusion surfacique. L'énergie d'activation est généralement considérée comme une grandeur dépendante de  $\theta$  et  $T$  par de nombreux auteurs [10], [15]–[24]. Des études ont proposé des corrélations entre  $E_a$  et la chaleur isostérique [10], [16], [18], [25]–[28] pour différents systèmes adsorbat/adsorbant. Un exemple est donné en figure 5.33, montrant la dépendance de la chaleur d'adsorption du CO<sub>2</sub> sur une silicalite avec la quantité adsorbée.

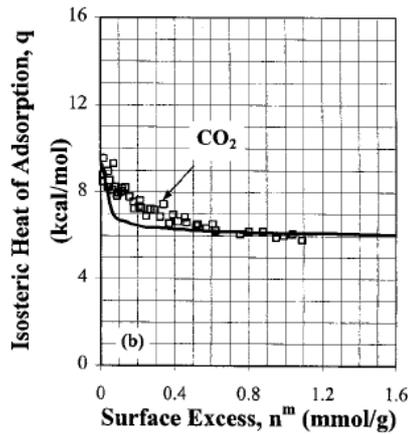


Figure 5.33 Chaleur isostérique d'adsorption du CO<sub>2</sub> sur silicalite d'après Cao & Sircar (2001) [29]

Deux méthodes classiques permettent de mesurer la chaleur isostérique : la mesure d'isothermes à différentes températures et l'analyse par la relation de Clausius Clapeyron :

$$\left. \frac{d \ln C}{dT} \right)_q = \frac{-\Delta H_{ads}}{RT^2} \quad (5.11)$$

ou bien par mesure de chaleur d'adsorption par calorimétrie. Dans l'exemple illustré en figure 5.33 une hétérogénéité énergétique du matériau poreux silicalite (en présence d'un liant alumine) se traduit par une diminution de la chaleur isostérique. Une variation avec  $\theta$  peut aussi provenir de l'effet d'interactions latérales adsorbat/adsorbat.

Pour approfondir l'étude de la diffusion statique, il est nécessaire de caractériser la diffusion surfacique en la reliant à la chaleur d'adsorption. Cette approche pourrait permettre de donner des indications sur le comportement de la diffusion surfacique à fort  $\theta$ , et renseigner sur la forte hausse de la diffusivité effective à partir de  $\theta = 70\%$  observé dans le Chapitre 3 où les interactions latérales pourraient jouer un rôle plus significatif. De plus, le sens physique donné aux différentes mobilités observées entre les COV peut être une base pour une éventuelle expression de corrélation des paramètres de la diffusivité  $D_s$  avec les propriétés du COV et du matériau poreux.

#### IV. 2. 2. IBUR et chaleur d'adsorption

La chaleur intégrale d'adsorption est la chaleur dégagée par mole de COV adsorbé en partant d'un taux de remplissage nul jusque saturation. Comme l'adsorption suit un processus exothermique, elle entraîne un dégagement de chaleur lié à une perte d'entropie de l'adsorbat, passant de vapeur à l'état dense. La chaleur d'adsorption traduit donc les interactions entre la phase adsorbée et l'adsorbat. Dans notre étude, les chaleurs d'adsorption ont été évaluées selon un modèle prédictif de Giraudet et al. (2006) [30] établissant une relation entre la chaleur d'adsorption et 5 paramètres par

une méthode utilisant la régression multi-linéaire sur des données de mesures de chaleur dégagée lors de l'adsorption de 15 COV sur 8 charbons actifs commerciaux :

$$-\Delta H_{ads} = 103.2 + 1.16\alpha + 0.76\Delta H_{vap} - 3.87IP - 0.70\gamma - 26.19r_{\mu} \quad (5.12)$$

où  $\alpha$  est la polarisabilité en  $10^{-24} \text{ cm}^3$ ,  $\Delta H_{vap}$  l'enthalpie de vaporisation en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ,  $IP$  le potentiel d'ionisation en eV,  $\gamma$  la tension superficielle en  $\text{mN.m}^{-1}$  et  $r_{\mu}$  le rayon moyen des micropores en nm. Il est à noter que la relation (5.12) met en jeu 3 paramètres du COV : enthalpie de vaporisation, potentiel d'ionisation et polarisabilité ; et seulement un paramètre décrivant les caractéristiques de l'adsorbant : l'ouverture moyenne des pores. Ce modèle est en cohérence avec notre approche puisque 3 paramètres de la relation ont été retenus dans notre approche : les dimensions des micropores, la taille moléculaire et la tension superficielle du COV. Cette expression permet de prédire la chaleur d'adsorption avec une erreur de 10% seulement d'après les auteurs, connaissant seulement 4 paramètres liés à l'adsorbant. Ce qui suppose donc que la validité de ce modèle concerne les adsorbants de types charbons actifs ayant des propriétés assez proches des charbons qui ont permis d'effectuer la régression multi-linéaire. Ce critère est vérifié pour notre adsorbant car il est issu du même fabricant, de forme granulaire similaire, comporte des ouvertures de pores similaires de l'ordre du nanomètre, et comporte très peu de groupements fonctionnels surfaciques. Les auteurs ont remarqué que les valeurs prédites de l'enthalpie d'adsorption des alcools sont systématiquement supérieures de 10% par rapport aux valeurs mesurées expérimentalement.

Pour notre part, les propriétés de l'éthanol permettent difficilement de le classer parmi les composés diffusant rapidement ou lentement : sa tension superficielle est inférieure à celle de la 2-butanone, un COV diffusant lentement, mais sa polarisabilité et ses dimensions sont proches de celles du dichlorométhane qui a une forte mobilité dans le charbon actif PICA. Sa mobilité dans le charbon actif représentée par le  $D_{50}$  selon le modèle HIO est très proche de celui de la 2-butanone. Ainsi ses propriétés sont globalement en contradiction avec sa relative faible mobilité déterminée par notre étude cinétique. Le tableau 5.6 récapitule les chaleurs intégrales de d'adsorption des 6 COV sur charbon actif PICA calculées suivant la relation (5.12), et les chaleurs mesurées par Pré et al. [31] sur le charbon actif NC60. Les résultats sur NC60 sont similaires à ceux sur PICA pour la 2-butanone et le cyclohexane, cependant pour l'éthanol, la chaleur est bien inférieure à celle calculée dans notre étude, et vaut celle du dichlorométhane qui diffuse rapidement. Il semble donc que la corrélation entre diffusivité surfacique et chaleur d'adsorption pour les alcools soit moins évidente.

Tableau 5.6 Valeurs des chaleurs d'adsorption des 6 COV sur le charbon actif PICA et celles mesurées par Pré et al. (2002)

COV	Enthalpie intégrale d'adsorption (kJ.mol <sup>-1</sup> ) sur PICA (ces travaux)*	Enthalpie intégrale d'adsorption (kJ.mol <sup>-1</sup> )**
acétone	53,3	50,6
acétonitrile	40,5	n.a.
cyclohexane	57,9	55,5
dichlorométhane	45,5	48,6
éthanol	57,5	48,6
2-butanone	57,4	56,2

\*Calculée selon le modèle de Giraudet et al. (2006) [30]

\*\*Mesurée sur NC60 mesurée par Pré et al. (2002) [31]

Les  $C_{IBUR7j}$  ont été représentées en fonction de la chaleur intégrale d'adsorption estimée le modèle de Giraudet et al. (2006) en figure 5.34. Le graphe indique que  $C_{IBUR7j}$  décroît avec l'enthalpie d'adsorption. Pour des systèmes dont l'enthalpie avoisine 60 kJ.mol<sup>-1</sup>, le risque d'IBUR est le plus faible.  $C_{IBUR7j}$  est le plus élevé pour l'acétonitrile et le dichlorométhane car leurs chaleurs d'adsorption sont les plus faibles : 40,5 et 45,5 kJ.mol<sup>-1</sup> respectivement. La mesure de chaleur d'adsorption constitue donc une approche intéressante pour évaluer le risque d'IBUR.

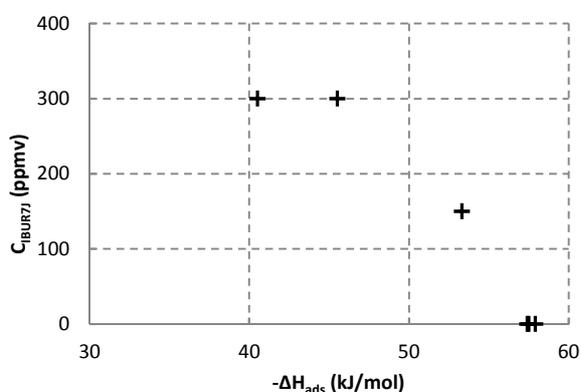


Figure 5.34 Concentration à l'IBUR après 7 j de stockage en fonction de l'enthalpie intégrale calculée suivant le modèle de Giraudet et al. (2006), pour 6 COV sur le charbon actif PICA

#### IV. 2. 3. IBUR et équilibre d'adsorption

La mesure d'isotherme d'équilibre est indispensable pour la modélisation des procédés d'adsorption dynamique. Elle renseigne aussi sur les interactions des COV avec la surface solide : à faible taux de remplissage, dans le domaine de Henry, le COV s'adsorbe sur les sites les plus énergétiques, et la pente de l'isotherme ou coefficient de Henry  $b_H$  traduit les forces d'interactions en jeu. Si le transport des espèces adsorbées dans les micropores est représenté par un mécanisme

d'activation par saut de site en site, les énergies d'activation  $E_a$  sont les grandeurs qui vont déterminer l'ampleur de la diffusion surfacique. Plus elles sont élevées, c'est-à-dire plus les interactions adsorbat/adsorbant sont fortes, plus la mobilité des adsorbats dans le réseau poreux sera faible. Le coefficient de Henry  $b_H$  représente de manière pertinente les interactions dans les micropores. La raison pour laquelle elle rend compte des interactions adsorbat/adsorbant est la suivante. L'expression de l'isotherme de Henry, valable à des  $\theta$  proche de 0, s'écrit :

$$q = b_H \cdot C = q_m \cdot K \cdot C \quad (5.13)$$

Suite à une perturbation  $\Delta C$  donnée, assez faible pour rester dans le domaine de Henry, ce qui revient à fixer une force motrice, la relation (5.13) devient :

$$\Delta q = b_H \cdot \Delta C \quad (5.14)$$

La quantité adsorbée  $\Delta q$  est d'autant plus forte que le  $b_H$  est grand, en supposant négligeable les interactions latérales dans le domaine de Henry. La contribution de l'énergie d'interaction via la chaleur d'adsorption apparait dans l'expression de la loi d'Arrhénius de  $b_H$  en fonction de T :

$$b_H(T) = b_\infty(T) \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad (5.15)$$

où  $b_\infty$  est le coefficient de Henry à température infinie.  $b_H$  le plus élevé a été mesuré pour le cyclohexane (Chapitre 3), indiquant clairement une forte adhésion dans les micropores, et la faible influence des interactions latérales (adsorbat/adsorbat). Au contraire, les composés polaires de faible taille, comme l'acétonitrile et le dichlorométhane, présentent une pente de l'isotherme dans le domaine de Henry beaucoup plus faible. D'ailleurs les isothermes expérimentales montrent que le pallier devrait être atteint à des concentrations dans la phase gaz bien plus élevées que pour les autres COV.

Les  $C_{IBUR7j}$  en fonction des coefficients de Henry des 6 COV ont été représentés en figure 5.35. Elle montre une réduction du risque d'IBUR avec  $b_H$  : au-delà de  $120 \text{ mol.kg}^{-1}.\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ , le risque d'IBUR est faible. Selon des mesures par calorimétrie,  $-\Delta H_{ads}$  est compris entre 40 et 90  $\text{kJ.mol}^{-1}$  parmi les systèmes COV/charbon actif testés [30], [31], soit une différence de facteur 2. En revanche, le paramètre  $b_H$  prend des valeurs dans une gamme plus élargie : entre 29 et  $235 \text{ mol.kg}^{-1}.\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ . Ce dernier constitue donc un paramètre moins sensible que  $-\Delta H_{ads}$ . Cette différence de variation peut se justifier par la relation (5.15) qui exprime  $b_H$  comme une exponentielle en  $-\Delta H_{ads}$ .  $b_H$  est donc un paramètre de choix pour estimer expérimentalement le risque d'IBUR en s'appuyant seulement sur une mesure d'isotherme d'adsorption.

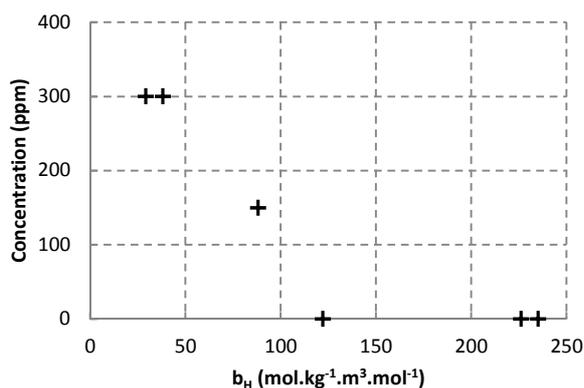


Figure 5.35 Concentration à l'IBUR après 7 j de stockage en fonction de la constante de Henry pour 6 COV sur le charbon actif PICA

Même si le coefficient de Henry permet d'évaluer globalement les énergies des interactions adsorbat/adsorbant, à plus fort taux d'occupation, il ne prend pas en compte les interactions latérales et l'hétérogénéité énergétique de l'adsorbant. Il serait donc plus rigoureux d'étudier l'isotherme dans son ensemble. De cette manière, ces interactions sont moins facilement exploitables car elles diffèrent selon la pertinence du modèle d'isotherme choisie pour les décrire et la justesse des points expérimentaux. Le modèle de Langmuir a été choisi, car il permet de décrire de manière simple les équilibres utilisés dans les modèles d'adsorption dynamique et de diffusion statique, et peut donc convenir pour un matériau aussi microporeux que le charbon actif PICA.

## Conclusion

Un modèle de diffusion statique a été présenté dans ce chapitre. Il permet de reproduire un cycle d'utilisation d'une cartouche en caractérisant la migration des COV adsorbés pendant la phase de stockage. L'étude paramétrique a permis de pointer l'importance de la charge initiale et du coefficient de diffusion surfacique. Le front de concentration simulé de cyclohexane dans le charbon actif PICA sur un lit de 3 cm a montré une bonne adéquation avec celui enregistré expérimentalement par tomographie dans une cartouche exposée au tétrachlorométhane dans les travaux de Berezovska et al [6].

Les courbes de percées SDB sur colonne ont été simulées et comparées avec les mesures de concentrations à l'IBUR. Il a été mis en évidence un fort risque pour certains composés notamment les COV diffusant rapidement : dichlorométhane, acétonitrile et acétone. Ces COV sont caractérisés par une forte mobilité dans la phase adsorbée liée à leur diffusivité surfacique  $D_{50}$ . Ainsi ces 3 COV présentent une IBUR très marquée, pouvant également dépasser largement les VLEP. Ils présentent tous les trois, une IBUR après moins d'une semaine de stockage seulement. Un écart entre les courbes simulées et celles mesurées est noté dans le cas d'exposition à 8000 ppmv d'acétonitrile qui

peut être certainement attribué à la précision des coefficients de diffusion déterminés dans l'étude cinétique. Les SDB pour les composés diffusant lentement dans le charbon actif PICA, ont aussi été représentés. L'IBUR n'a pas été expérimentalement observée pour les expositions au cyclohexane et à la 2-butanone. Cette tendance a été confirmée par le modèle. L'IBUR a été mesurée pour l'éthanol, et n'intervient qu'au bout de 2 semaines de stockage environ. Des simulations complémentaires ont été effectuées pour représenter des SDB sur une cartouche assimilée à un lit de charbon actif d'épaisseur 3 cm. Les résultats prédisent une IBUR de la cartouche exposée à l'acétonitrile, même à faible charge initiale : 10 %. Le risque croît avec la concentration d'exposition et avec la charge initiale. Dans la plupart des cas, l'IBUR apparaît rapidement, au bout de quelques jours à peine. Le risque est beaucoup plus faible pour une exposition au cyclohexane qui est un COV diffusant lentement. Il peut être envisagé une réutilisation si la charge initiale reste faible, pour une durée d'une semaine au plus. Le fabricant 3M recommande la méthode du compte à rebours. La réutilisation est possible si le temps d'utilisation estimé est supérieur au temps d'utilisation incluant le ou les périodes de stockage.

Pour évaluer les risques d'IBUR en fonction des caractéristiques du COV, il a été suggéré un critère de référence : la mesure de la concentration à l'IBUR d'une colonne chargée à moitié, exposée une première fois à une concentration de 4000 ppmv et exposée une seconde fois après 7 jours de stockage. Les concentrations mesurées à l'IBUR ou  $C_{IBUR7J}$  ont été tracées en fonction de 6 propriétés physico chimiques pour les 6 COV étudiés : diamètre moléculaire, tension superficielle, masse molaire, température d'ébullition, polarisabilité et polarité. Les résultats ont montré que les risques peuvent être corrélés à certaines propriétés de ces COV : les COV de faible polarisabilité ou de faible taille, à faible nombre de carbones sont les plus susceptibles de conduire à un IBUR. Les expériences de cycle d'utilisation ont aussi démontré que la valeur du paramètre cinétique  $D_{50}$  des COV est une indication caractérisant la mobilité des COV. Pour le dichlorométhane et l'acétonitrile par exemple, qui ont un  $D_{50}$  élevé, le risque d'IBUR est le plus grand car même à faible taux de remplissage où les COV remplissent les sites les plus énergétiques, les molécules adsorbées diffusent malgré tout bien plus rapidement que pour cyclohexane.

Vu les caractéristiques du charbon actif PICA, la diffusion statique est contrôlée par le transfert dans la phase adsorbée par diffusion surfacique. Outre une étude cinétique abordée dans le chapitre équilibre et cinétique d'adsorption, la diffusion surfacique peut être corrélée à des paramètres thermodynamiques chaleur d'adsorption et équilibre d'adsorption. Grâce aux travaux de Giraudet et al. (2006) [30] et Pré et al. (2002) [31], il est possible de prédire l'enthalpie intégrale d'adsorption connaissant simplement 4 propriétés du COV et le diamètre moyen des pores. Il a été démontré une

bonne corrélation entre mobilité des COV dans la phase adsorbée et chaleur d'adsorption à travers la valeur de  $C_{IBUR7j}$ . Aussi, le coefficient de Henry est un paramètre de choix pour caractériser la mobilité d'un système car il est accessible simplement par la mesure d'une isotherme du système.

## Références

- [1] G. O. Wood et J. L. Snyder, « Estimating Reusability of Organic Air-Purifying Respirator Cartridges », *J. Occup. Environ. Hyg.*, vol. 8, n° 10, p. 609-617, 2011.
- [2] R. J. Aitken *et al.*, *Performance of organic vapour filters: effects of discontinuous and multiple exposures*. Sudbury: HSE Books, 2005.
- [3] M. J. G. Linders, P. J. Baak, et J. J. G. M. van Bokhoven, « Exploratory Investigation of the Risk of Desorption from Activated Carbon Filters in Respiratory Protective Devices », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, n° 12, p. 4034-4039, 2007.
- [4] G. Pavlovskaya, J. Six, T. Meersman, N. Gopinathan, et S. P. Rigby, « NMR imaging of low pressure, gas-phase transport in packed beds using hyperpolarized xenon-129 », *AIChE J.*, vol. 61, n° 11, p. 4013-4019, 2015.
- [5] A. Nepryahin, E. M. Holt, R. S. Fletcher, et S. P. Rigby, « Structure-transport relationships in disordered solids using integrated rate of gas sorption and mercury porosimetry », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 152, p. 663-673, 2016.
- [6] I. Berezovska, H. Fettaka, T. Salmon, D. Toye, et P. Lodewyckx, « Redistribution of a mixture of organic vapours inside an activated carbon filter », *Chem. Eng. J.*, vol. 280, p. 677-681, 2015.
- [7] M. Petryk, S. Leclerc, D. Canet, et J. Fraissard, « Modeling of gas transport in a microporous solid using a slice selection procedure: Application to the diffusion of benzene in ZSM5 », *Catal. Today*, vol. 139, n° 3, p. 234-240, 2008.
- [8] S. C. Reyes, J. H. Sinfelt, et G. J. DeMartin, « Diffusion in Porous Solids: The Parallel Contribution of Gas and Surface Diffusion Processes in Pores Extending from the Mesoporous Region into the Microporous Region », *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, n° 24, p. 5750-5761, 2000.
- [9] P. F. Lito, S. P. Cardoso, A. E. Rodrigues, et C. M. Silva, « Kinetic Modeling of Pure and Multicomponent Gas Permeation Through Microporous Membranes: Diffusion Mechanisms and Influence of Isotherm Type », *Sep. Purif. Rev.*, vol. 44, n° 4, p. 283-307, 2015.
- [10] E. R. Gilliland, R. F. Baddour, G. P. Perkinson, et K. J. Sladek, « Diffusion on Surfaces. I. Effect of Concentration on the Diffusivity of Physically Adsorbed Gases », *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 13, n° 2, p. 95-100, 1974.
- [11] E. R. Gilliland, R. F. Baddour, et J. L. Russell, « Rates of flow through microporous solids », *AIChE J.*, vol. 4, n° 1, p. 90-96, 1958.
- [12] R. Krishna, « Multicomponent surface diffusion of adsorbed species: a description based on the generalized Maxwell–Stefan equations », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 45, n° 7, p. 1779-1791, 1990.
- [13] Y. Wang et M. D. LeVan, « Mixture Diffusion in Nanoporous Adsorbents: Equivalence of Fickian and Maxwell–Stefan Approaches », *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, n° 29, p. 8600-8604, 2008.
- [14] I. Medved' et R. Černý, « Surface diffusion in porous media: A critical review », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 142, n° 2–3, p. 405-422, 2011.
- [15] J. A. Weaver et A. B. Metzner, « The surface transport of adsorbed molecules », *AIChE J.*, vol. 12, n° 4, p. 655-661, 1966.
- [16] L. A. Roybal et S. I. Sandler, « Surface diffusion of adsorbable gases through porous media », *AIChE J.*, vol. 18, n° 1, p. 39-42, 1972.
- [17] R. T. Yang, J. B. Fenn, et G. L. Haller, « Modification to the Higashi model for surface diffusion », *AIChE J.*, vol. 19, n° 5, p. 1052-1053, 1973.
- [18] K. J. Sladek, E. R. Gilliland, et R. F. Baddour, « Diffusion on Surfaces. II. Correlation of Diffusivities of Physically and Chemically Adsorbed Species », *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 13, n° 2, p. 100-105, 1974.

- [19] M. Ponzi, J. Papa, J. B. P. Rivarola, et G. Zgrablich, « On the surface diffusion of adsorbable gases through porous media », *AIChE J.*, vol. 23, n° 3, p. 347-352, 1977.
- [20] S. Thakur, L. Brown, et G. Haller, « Gas-Adsorbate Collisional Effects and Surface-Diffusion in Porous Materials », *Aiche J.*, vol. 26, n° 3, p. 355-363, 1980.
- [21] E. Costa, G. Calleja, et F. Domingo, « Adsorption of gaseous hydrocarbons on activated carbon: Characteristic kinetic curve », *AIChE J.*, vol. 31, n° 6, p. 982-991, 1985.
- [22] A. Seidel et P. S. Carl, « The concentration dependence of surface diffusion for adsorption on energetically heterogeneous adsorbents », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 44, n° 1, p. 189-194, 1989.
- [23] Y. D. Chen et R. T. Yang, « Concentration dependence of surface diffusion and zeolitic diffusion », *AIChE J.*, vol. 37, n° 10, p. 1579-1582, 1991.
- [24] Y. D. Chen et R. T. Yang, « Surface diffusion of multilayer adsorbed species », *AIChE J.*, vol. 39, n° 4, p. 599-606, 1993.
- [25] M. Okazaki, H. Tamon, et R. Toei, « Interpretation of surface flow phenomenon of adsorbed gases by hopping model », *AIChE J.*, vol. 27, n° 2, p. 262-270, 1981.
- [26] H. Tamon, M. Okazaki, et R. Toei, « Prediction of surface flow coefficient of adsorbed gases on porous media », *AIChE J.*, vol. 31, n° 7, p. 1226-1228, 1985.
- [27] G. Zgrablich, V. Pereyra, M. Ponzi, et J. Marchese, « Connectivity Effects for Surface-Diffusion of Adsorbed Gases », *Aiche J.*, vol. 32, n° 7, p. 1158-1168, 1986.
- [28] K. Wang, S. Qiao, et X. Hu, « Study of isosteric heat of adsorption and activation energy for surface diffusion of gases on activated carbon using equilibrium and kinetics information », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 34, n° 1-3, p. 165-176, 2004.
- [29] D. V. Cao et S. Sircar, « Heats of Adsorption of Pure SF<sub>6</sub> and CO<sub>2</sub> on Silicalite Pellets With Alumina Binder », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, n° 1, p. 156-162, 2001.
- [30] S. Giraudet, P. Pré, H. Tezel, et P. Le Cloirec, « Estimation of adsorption energies using the physical characteristics of activated carbons and the molecular properties of volatile organic compounds », *Carbon*, vol. 44, n° 12, p. 2413-2421, 2006.
- [31] P. Pré, F. Delage, C. Faur-Brasquet, et P. Le Cloirec, « Quantitative structure-activity relationships for the prediction of VOCs adsorption and desorption energies onto activated carbon », *Fuel Process. Technol.*, vol. 77-78, p. 345-351, 2002.

## *Conclusion générale*

Cette thèse s'articule principalement autour de deux problématiques relatives aux expositions des cartouches de protection respiratoire face à des vapeurs de COV. Un travailleur exposé à des vapeurs toxiques peut être amené à utiliser une cartouche de protection respiratoire. Des instituts de prévention de risque pour les travailleurs, comme le NIOSH aux Etats-Unis, l'IRSST au Canada, ou l'INRS en France, proposent un simulateur de prédiction du temps d'utilisation d'une cartouche commerciale en se basant sur une approche empirique développée principalement par Wood pour une exposition à une vapeur. Cette approche est fiable et permet de prédire des temps avec une précision d'environ 15 %. Or concrètement, le travailleur est généralement exposé à un mélange de vapeur et le modèle de Wheeler Jonas ne peut être directement applicable dans une telle situation. L'approche utilisée par les préventeurs consiste à prédire le temps d'utilisation en considérant le COV le plus volatil parmi les constituants du mélange, de concentration égale à la somme des constituants. A première vue, cette approche paraît pertinente, mais elle pourrait s'avérer trop approximative et conduire à une prédiction erronée par la non prise en compte des effets de mélanges sur l'équilibre et les cinétiques d'adsorption. Le premier objectif de cette thèse est de développer un modèle capable de prédire le temps de claquage d'une colonne de charbon actif pour un mélange de 2 COV.

Une deuxième source de risque est liée à la manière d'utiliser une cartouche. Par commodité d'usage mais aussi par contraintes économiques, une cartouche de protection respiratoire est la plupart du temps réutilisée, malgré les recommandations d'usage unique par l'INRS. Les risques liés à la réutilisation sont réels, des travaux ont mis en avant des possibilités que la cartouche devienne inopérante à cause de la migration des COV, aussi appelée diffusion statique, pendant la période de non utilisation. Toutefois il manque un formalisme mathématique pour décrire les transferts de matière en jeu. Le deuxième objectif consiste à modéliser les transferts de matière pendant les deux phases d'un cycle : exposition et stockage, ce qui permettrait de mieux caractériser les risques de réutilisation des cartouches.

Un montage expérimental situé au LRGP a été utilisé pour exposer une colonne remplie d'un charbon actif issu d'une cartouche commerciale, à des vapeurs de COV. Il a servi à simuler des expositions sur cartouche dans les conditions utilisées par un utilisateur pendant une charge de travail modérée, pour une vapeur de COV ou pour un mélange. Trois mélanges ont été étudiés : acétone/éthanol, éthanol/cyclohexane et cyclohexane/heptane. Les temps de claquage

expérimentaux et les capacités d'adsorption ont pu être déduits par le traitement des courbes de percée résultantes. Une étude cinétique par la méthode chromatographique perturbative a aussi été effectuée à partir du même montage. Les coefficients de diffusion dans les particules de charbon actif en fonction du taux de remplissage des pores ont pu ainsi être déterminés. Enfin une simulation expérimentale de cycle d'utilisation d'une cartouche a été mise en place. Elle consiste à exposer une colonne à une vapeur de COV une première fois pendant un temps inférieur au temps de claquage, de l'isoler et la stocker pendant une durée déterminée, et de l'exposer une seconde fois. Lors de la deuxième exposition, la mesure des concentrations initiales permet de détecter une percée immédiate après réutilisation, appelée IBUR. Grâce aux concentrations mesurées pour différents temps de stockage, il est possible d'établir une courbe de percée par diffusion statique ou SDB, qui renseigne sur le comportement d'une cartouche lors d'une réutilisation.

La modélisation des fronts de concentration sur colonne peut se faire en supposant un transfert de matière suivant l'hypothèse LDF. Cette hypothèse a été vérifiée sur des fronts en corps purs par comparaison avec deux solutions analytiques des modèles proposés par Rosen et par Hall. Le premier suppose une perturbation linéaire, alors que le deuxième suppose une perturbation non linéaire. Il en ressort que pour modéliser des fronts de concentration de cyclohexane et d'éthanol, les 3 modèles donnent des résultats équivalents. Pour modéliser les fronts d'un mélange de deux COV, l'approche LDF étendue aux mélanges proposée par Romain Chauveau a été appliquée, et le modèle de Langmuir étendu a été choisi pour représenter les équilibres de mélanges. L'étude s'appuie en partie sur les données expérimentales de cinétique et d'équilibre effectuées par Romain Chauveau. Pour déterminer les temps de claquage d'une colonne exposée à un mélange de vapeurs, 3 approches ont été testées : la première en considérant que les cinétiques étaient indépendantes du mélange, la deuxième par ajustement des coefficients de contre diffusion avec les courbes expérimentales, et la troisième celle adoptée par les préventeurs. La deuxième approche conduit à des temps de claquage les plus justes avec un écart maximal de 20 % par rapport aux temps mesurés. La première approche a permis reproduire avec une même justesse que l'approche 2, les temps mesurés pour les mélanges acétone/éthanol et cyclohexane/heptane. Une surestimation notable des temps de claquage est, par contre, notée pour le mélange éthanol/cyclohexane. Un tel écart provient principalement de l'influence d'une covapeur sur les cinétiques de diffusion pour ce mélange : les coefficients de transfert ajustés ont mis en évidence une diminution très significative des coefficients cinétiques LDF de chaque constituant en mélange par rapport à ceux mesurés en monoconstituant. Il a aussi été constaté que cette influence est beaucoup moins marquée pour les mélanges acétone/éthanol et éthanol/cyclohexane. Ceci pourrait s'expliquer par des propriétés similaires de chaque constituant pour ces deux mélanges. La prédiction des temps de claquage par l'approche

préventive a conduit à des résultats les moins satisfaisants. Les temps de claquage ont même été surestimés pour les mélanges éthanol/cyclohexane et cyclohexane/heptane. Ces résultats peuvent être attribués à la non prise en compte des équilibres d'adsorption du mélange.

Les transferts de matière des COV adsorbés dans le charbon actif dans la colonne pendant la phase de non utilisation suivent un modèle développé durant cette thèse, appelé diffusion statique. L'étude cinétique à partir des coefficients de diffusion effective a mis en évidence une prédominance d'un mécanisme de transfert intraparticulaire par la diffusion surfacique sur la diffusion de Knudsen dans le charbon actif étudié. Cette particularité est due à la forte microporosité du matériau qui a été caractérisée par des isothermes de N<sub>2</sub> à 77 K et CO<sub>2</sub> à 273 K effectuées à l'Institut Jean Lamour (Université de Lorraine) par Sébastien Fontana. Le modèle de Higashi et al., noté HIO dans le manuscrit, a été choisi pour décrire la diffusion surfacique dans le modèle de diffusion statique. Les fronts de concentration modélisés sont similaires à ceux observés expérimentalement par Berezovska et al. par tomographie aux rayons X sur une cartouche commerciale. Une étude paramétrique a permis de mettre en évidence l'importance du coefficient  $D_{S0}$  du modèle HIO et de la charge initiale sur les allures des courbes de percée par diffusion statique, notées SDB. Ensuite, les IBUR pour 6 COV ont pu être mesurées et simulées. Des concentrations à l'IBUR intervenant plus rapidement, après moins d'une semaine de stockage, ont été observées pour les COV diffusant rapidement : l'acétone, l'acétonitrile et le dichlorométhane, qui sont caractérisés par un coefficient  $D_{S0}$  autour de  $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Pour les autres COV, l'éthanol, la 2-butanone et le cyclohexane, dont la diffusivité surfacique  $D_{S0}$  se situe entre  $1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , l'IBUR est observée après 10 jours de stockage pour l'éthanol, et n'a pas été détectée pour le cyclohexane ni pour la 2-butanone. Le critère de mobilité intraparticulaire  $D_{S0}$  se révèle donc être un indicateur sur le risque d'IBUR. Ce modèle a ensuite été appliqué pour simuler des IBUR sur cartouche, ce qui revient à modéliser la diffusion statique sur un lit de charbon actif de 3 cm d'épaisseur. Les simulations ont montré une bonne adéquation avec les résultats expérimentaux de Wood et Snyder. Les risques d'IBUR pour des COV mobiles comme l'acétonitrile sont très élevés. Même après une utilisation de courte durée, à 10 % de saturation, les simulations prédisent un IBUR après seulement 2 jours de stockage. Contrairement aux travaux de Wood et Snyder, les simulations ont aussi permis de prédire les IBUR pour les COV qui diffusent lentement comme le cyclohexane. Enfin, pour identifier les risques d'IBUR en fonction des caractéristiques des COV, les concentrations à l'IBUR après 7 jours de stockage ont été mises en relation avec les propriétés suivantes : le diamètre moléculaire, la tension superficielle, la masse molaire, la température d'ébullition, la polarisabilité et la polarité. Cette évaluation a montré que les molécules de petite taille et à faible nombre de carbone sont susceptibles d'entraîner un IBUR après 7 jours de stockage. Il a aussi été montré que le risque d'IBUR était corrélé aux

chaleurs d'adsorption et au coefficient de Henry des COV sur le charbon actif. Ce qui confirme que la mobilité des COV dans la phase adsorbée est gouvernée par les interactions avec la surface du solide à l'échelle moléculaire. Il pourrait donc être envisagé d'utiliser ces grandeurs pour évaluer, expérimentalement et/ou empiriquement, les risques d'IBUR pour un couple COV/charbon actif donné.

## *Perspectives et recommandations*

L'exposition à des mélanges de vapeurs est une situation complexe à modéliser. Les travaux expérimentaux et les simulations sur colonne ont pointé du doigt des incohérences de l'approche adoptée par les préventeurs. Il prévoit dans les cas où le mélange est composé de COV aux propriétés éloignées, une mauvaise estimation des temps de claquage, et même une surestimation de ceux-ci. Le modèle prédictif proposé a permis d'améliorer la prédiction sans toutefois avoir atteint des écarts inférieurs à 20 %, contrairement au modèle ajusté. Or l'approche prédictive est souhaitable d'un point de vue prévention. Les transferts de matière de mélange étant un phénomène très complexe, un modèle plus sophistiqué est nécessaire. L'approche de Maxwell Stefan paraît une alternative prometteuse. Développée principalement par Krishna [1]–[3], elle est utilisée en cinétique d'adsorption pour de nombreux systèmes multiconstituants. De plus, les paramètres nécessaires pour décrire les transferts peuvent être extraits de ces travaux en adsorption monoconstituante : paramètres des isothermes de Langmuir ou DR, et  $D_{50}$  du modèle HIO, ce qui peut rendre cette approche prédictive.

Des risques liés à la réutilisation d'une cartouche ont été identifiés par des simulations de diffusion statique nécessitant seulement un paramètre cinétique  $D_{50}$  et une isotherme d'adsorption. Ils sont liés à la mobilité des COV adsorbés qui peut être représentée par le paramètre  $D_{50}$ . Expérimentalement, ce paramètre peut être déterminé à partir d'une isotherme d'adsorption et par adsorption dynamique à différents échelons de concentration pour un échantillon de charbon actif dans une colonne. Les risques d'IBUR peuvent aussi être corrélés à des données thermodynamiques comme le coefficient de Henry d'une isotherme ou bien la chaleur intégrale d'adsorption. Ainsi, ces deux paramètres constituent des paramètres plus pertinents que le critère de température d'ébullition d'un COV qui n'est pas suffisant voire inadapté pour caractériser les risques de réutilisation, comme le montre l'exemple de l'acétonitrile. Récemment, des cartouches munies d'indicateur de fin de vie sont commercialisées. Des brevets existent : Cartridge respirator with service life indicator US 4326514 A, ou bien Respirator cartridge end-of-service life indicator US 4146887 A. Ce type de cartouche permet de visualiser la progression du front par colorimétrie, ou de prévenir la fin de vie grâce à un thermocouple situé en sortie de cartouche. Des travaux ont d'ailleurs été effectués à l'INRS dans la conception d'un détecteur de saturation embarqué (DETECSAT) qui avertirait en temps réel l'utilisateur du besoin de changer de cartouche. Une autre piste possible serait la régénération du charbon actif contenu dans la cartouche par la technique micro-onde par

exemple. Même si la régénération d'un lit d'adsorbant est largement utilisée en industrie, la mise en pratique sur cartouche est moins évidente.

Jusqu'ici, l'estimation des durées de vie des cartouches par les instituts de prévention sur les risques s'est basée sur des modèles empiriques. Les travaux qui ont été effectués durant la thèse ont mis en lumière une approche numérique par une mise en équations des équilibres d'adsorption et des transferts de matière, conduisant à une description de l'exposition d'une cartouche à des vapeurs par l'adsorption dynamique sur un système adsorbat/adsorbant. Cette approche offre la possibilité d'étudier des systèmes divers notamment les vapeurs de COV avec un charbon actif, et de simuler des situations plus complexes : exposition de mélange, cycle d'utilisation. Elle pourrait aussi être utilisée pour simuler d'autres situations telles que l'exposition à des vapeurs de COV avec présence d'humidité, l'exposition à des concentrations faibles autour de quelques ppmv, qui sont difficiles à reproduire expérimentalement, dans le cas du benzène ou du styrène par exemple. Une simulation sur une cartouche en deux dimensions incluant des transferts thermiques et les caractéristiques de l'écoulement à partir d'une étude d'équilibre et de cinétique d'adsorption, pourraient reproduire fidèlement l'exposition sur cartouche réelle, et limiter ainsi le nombre d'expériences. Des travaux ont été menés dans cette direction dans l'industrie [4].

## **Références**

- [1] R. Krishna, « Multicomponent surface diffusion of adsorbed species: a description based on the generalized Maxwell—Stefan equations », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 45, n° 7, p. 1779–1791, 1990.
- [2] R. Krishna, « Problems and pitfalls in the use of the fick formulation for intraparticle diffusion », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 48, n° 5, p. 845–861, 1993.
- [3] R. Krishna, « A unified approach to the modelling of intraparticle diffusion in adsorption processes », *Gas Sep. Purif.*, vol. 7, n° 2, p. 91–104, 1993.
- [4] D. T. Tefera *et al.*, « Two-Dimensional Modeling of Volatile Organic Compounds Adsorption onto Beaded Activated Carbon », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, n° 20, p. 11700–11710, 2013.

# ***Annexe A : Isothermes d'adsorption du N<sub>2</sub> et du CO<sub>2</sub> pour la caractérisation de la porosité du charbon actif PICA***

## ***1. Appareillage et réglages des mesures d'isothermes d'adsorption***

Les mesures d'isothermes d'adsorption du N<sub>2</sub> à 77 K et du CO<sub>2</sub> à 273 K ont été effectuées avec un appareil de volumétrie d'adsorption Micromeritics ASAP 2020. Un échantillon de charbon actif est mis sous vide secondaire pendant 12 h à 400°C afin de débarrasser leur surface des impuretés gazeuses. La distribution de la taille des pores est issue d'un traitement de l'isotherme suivant un modèle adéquat. Les mesures et le retraitement ont été menés par Sébastien Fontana et Lucie Speyer de l'Institut Jean Lamour.

Le modèle NLDFT, considérant une distribution de pores semi-infini en forme de fente à surfaces graphitiques, implique une caractérisation de l'équilibre gaz/solide selon une seule dimension spatiale, perpendiculairement à la surface graphitique, et donc fonction de la distance radiale entre une molécule d'adsorbant et la surface solide. Par ce traitement, un artefact est visible dans les isothermes théoriques, se répercutant aussi dans les distributions de taille de pore : une déviation en forme de S sur l'isotherme de N<sub>2</sub> pour une pression relative autour de 10<sup>-4</sup>. La distribution de la taille des pores résultante, montre un gap à 1 nm de diamètre. Cet artefact correspond au passage de la première couche adsorbée de N<sub>2</sub> à la deuxième. Ceci qui conduit par conséquent à une discontinuité artificielle de la distribution de la taille des pores à 1 nm, attribuée au mécanisme de remplissage des pores par les molécules de N<sub>2</sub>.

Une modification du modèle classique NLDFT a été apportée pour minimiser les discontinuités observées du remplissage des pores couche par couche. Il est baptisé 2D-NLDFT. Pour cela, des hétérogénéités sont introduites dans la géométrie des pores semi-infinis en fente selon un plan graphitique idéal. Les parois consistent en un ensemble de plans de graphènes, dont l'orientation les uns par rapport aux autres est décrite par un paramètre supplémentaire dit de corrugation, et permet ainsi une modélisation plus réaliste des irrégularités de la surface poreuse. Ce modèle a été appliqué pour déterminer la distribution de la taille des pores du charbon actif PICA à partir des isothermes expérimentales du N<sub>2</sub> et du CO<sub>2</sub>, grâce au logiciel SAIEUS développé par Micromeritics.

## ***2. Distribution de la taille des pores à partir des isothermes d'adsorption du N<sub>2</sub> et du CO<sub>2</sub>***

Le volume microporeux ainsi que la surface spécifique sont déterminés à partir de l'isotherme du N<sub>2</sub> à 77 K. La distribution de la taille des micropores et mésopores du charbon actif PICA est obtenue

en appliquant le modèle 2D-NLDFT sur l'isotherme d'adsorption du N<sub>2</sub> à 77 K. Une distribution de la taille des micropores plus fiable peut être obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption du CO<sub>2</sub> à 273 K, notamment pour caractériser les ultramicropores dont les ouvertures sont inférieures à 0,5 nm. Ceci s'explique par une cinétique d'adsorption bien supérieure du système CO<sub>2</sub>/charbon actif à 273 K par rapport au système N<sub>2</sub>/charbon actif à 77 K, permettant ainsi l'observation de la diffusion du CO<sub>2</sub> dans les plus petits micropores.

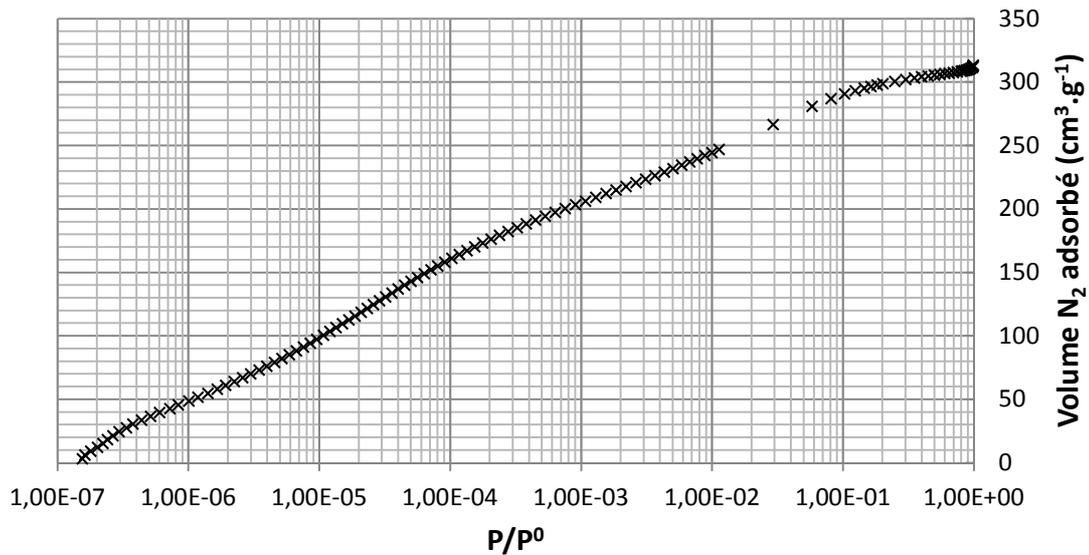


Figure. Isotherme d'adsorption du N<sub>2</sub> sur le charbon actif PICA à 77 K

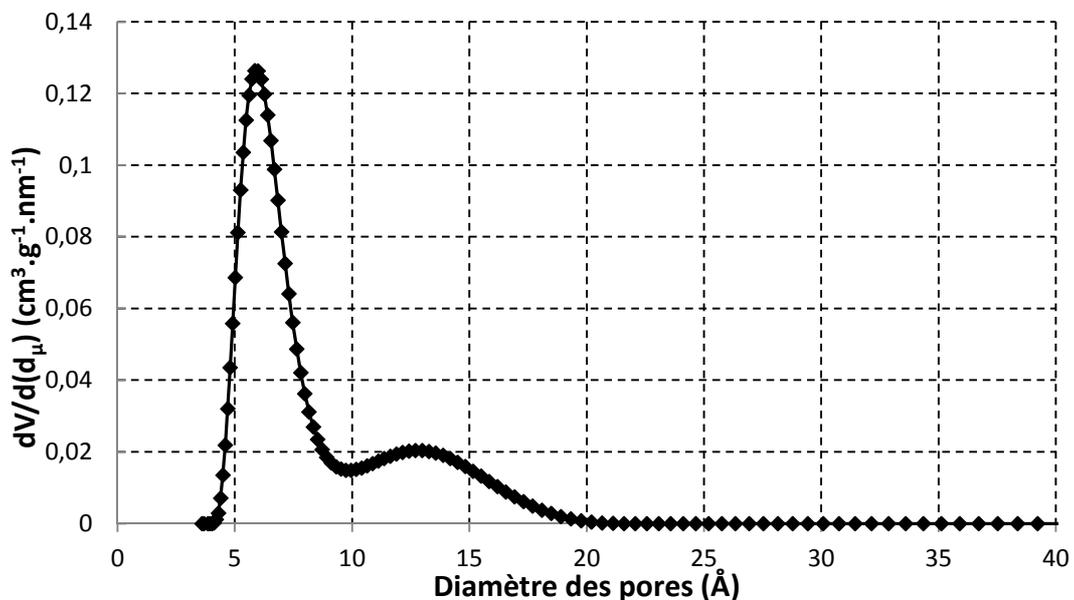


Figure. Distribution volumique de la taille des pores du charbon actif PICA calculée à partir de l'isotherme du N<sub>2</sub> à 77 K d'après le modèle NLDFT

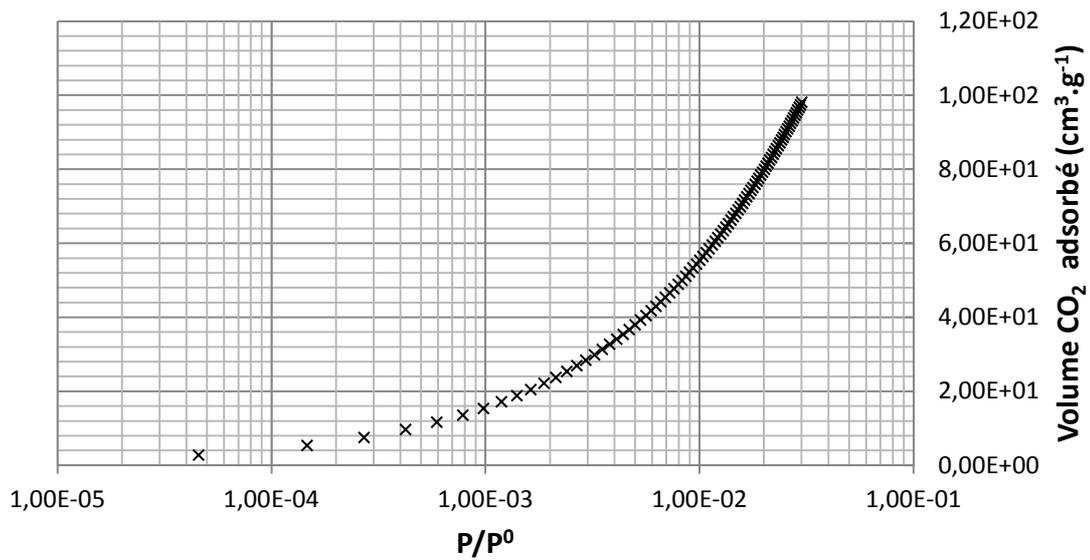


Figure. Isotherme d'adsorption du CO<sub>2</sub> sur le charbon actif PICA à 273 K

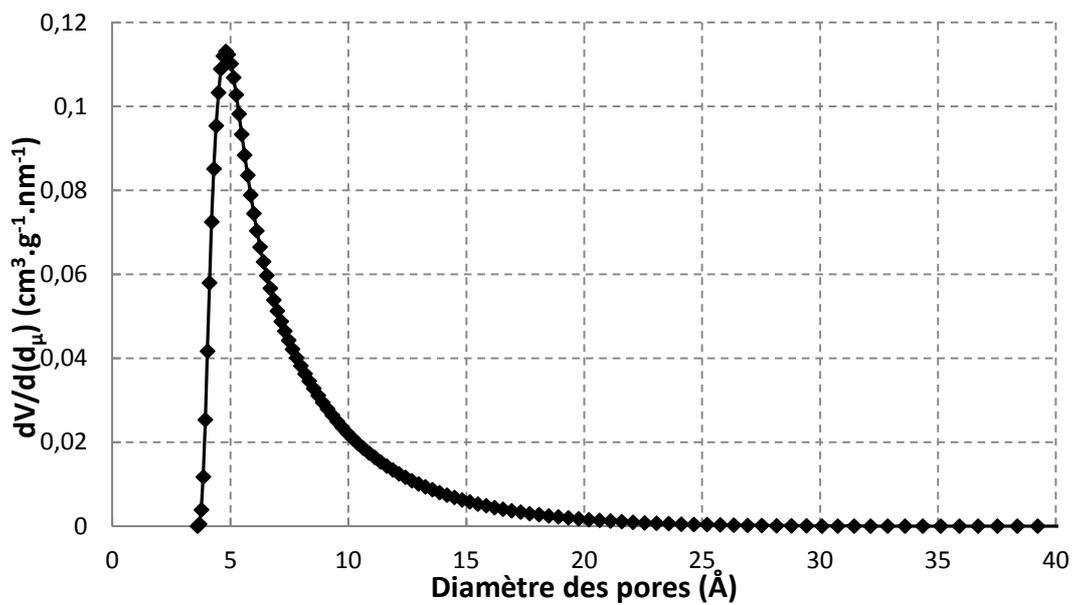


Figure. Distribution volumique de la taille des pores du charbon actif PICA calculée à partir de l'isotherme du CO<sub>2</sub> à 273 K d'après le modèle NLDFIT

## **Annexe B : Modèle d'équilibre monoconstituant et multiconstituant selon VST**

### **1. Isotherme d'adsorption monoconstituante par le modèle VST**

Les expressions des potentiels chimiques dans la phase adsorbée et dans la phase gaz respectivement d'un composé  $i$  :

$$\mu_i^S = \mu_i^{0S} + RT \ln(\gamma_i^S x_i^S) + \pi \bar{a}_i \quad (\text{B.1})$$

$$\mu_i^g = \mu_i^{0g} + RT \ln(\gamma_i^g x_i^g) \quad (\text{B.2})$$

$a$  étant la surface molaire partielle ( $\text{m}^2/\text{kmol}$ ). Pour le composé 3 qui est la solution lacunaire, en supposant que sa concentration est très diluée dans la phase gaz,  $\gamma_3^g = 1$ , l'expression, la pression osmotique  $\pi$  est :

$$\pi = \frac{-RT}{a_3} \ln(\gamma_3^S x_3^S) \quad (\text{B.3})$$

L'expression du coefficient d'activité selon l'équation Wilson (1964) liée à la non idéalité de la solution dans la phase adsorbée en mélange avec un autre composé 1 :

$$\ln(\gamma_3^S) = \ln(x_3^S + \Lambda_{31} x_1^S) x_3^S - x_1^S \left( \frac{\Lambda_{13}}{x_1^S + \Lambda_{13} x_3^S} - \frac{\Lambda_{31}}{x_3^S + \Lambda_{31} x_1^S} \right) \quad (\text{B.4})$$

en supposant, d'après les hypothèses de Lucassen et Reynders (1976), que les surfaces molaires partielles du composé 1 et de la solution lacunaire sont égales à une constantes :

$$\bar{a}_1 = \bar{a}_3 = a_{1\infty} = \frac{A}{n_i^{S,\infty}} \quad (\text{B.5})$$

$A$  étant la surface totale d'adsorption et  $n_i^{S,\infty}$  le nombre total de moles adsorbées à la surface. D'après la relation thermodynamique reliant les fractions molaires des excès de surfaces  $x_i^S$  :

$$A = \sum_i \bar{a}_i n_i^S \quad (\text{B.6})$$

La relation suivante est obtenue :

$$x_3^S = 1 - x_1^S = 1 - \theta \quad (\text{B.7})$$

L'isotherme simple d'adsorption dérive finalement de l'équation d'adsorption de Gibbs décrivant l'adsorption des gaz :

$$RTd(\ln(P)) = \frac{A}{n_i^S} d\pi \quad (\text{B.8})$$

## 2. Isotherme d'adsorption bi-constituante par le modèle VST

En partant des isothermes simples des composés 1 et 2 suivant le modèle VST, les coefficients  $\Lambda_{13}$ ,  $\Lambda_{31}$ ,  $\Lambda_{23}$ , et  $\Lambda_{32}$  sont connus. Les paramètres d'interactions latérales  $\Lambda_{12}$ , et  $\Lambda_{21}$  peuvent être estimés en supposant le mélange adsorbé comme un mélange liquide :

$$\Lambda_{ij} = \frac{q_{m,i}}{q_{m,j}} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right) \quad (\text{B.9})$$

où

$$\lambda_{ii} = \frac{-2}{z} (-\Delta H_{ads} - RT) \quad (\text{B.10})$$

et

$$\lambda_{ij} = \sqrt{(\lambda_{ii} \lambda_{jj})} \quad (\text{B.11})$$

L'égalité des potentiels chimiques pour chaque composé entre les phases conduit à :

$$\Phi_i y_i P = \gamma_i^S x_i^S \exp\left(\frac{\Delta G_i^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\pi \bar{a}_i}{RT}\right) \quad (\text{B.12})$$

avec  $\Phi_i$  le coefficient de fugacité du composé  $i$  dans le bulk en mélange et

$$\Delta G_i^0 = \mu_i^{0S} - \mu_i^{0g} \quad (\text{B.13})$$

le second potentiel chimique étant le potentiel chimique standard du gaz pur à 1 bar ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Il faut ensuite exprimer les expressions des coefficients d'activité  $\gamma_k$  des deux composés et de la solution lacunaire en fonction de la composition de la phase gaz,  $\Delta G_i^0$ , et  $\bar{a}_i$ . Pour le premier, l'équation de Wilson pour  $n$  constituants est généralement utilisée :

$$\ln(\gamma_k^S) = 1 - \ln\left(\sum_j x_j \Lambda_{kj}\right) - \sum_i \left(\frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_j x_j \Lambda_{ij}}\right) \quad (\text{B.14})$$

Pour le deuxième, la surface molaire de chaque composé suit :

$$\bar{a}_i = \bar{a}_3 + \left(1 - \frac{n_i^{S,\infty}}{n_m^{S,\infty}}\right) \frac{A}{n_m^S} \quad (\text{B.15})$$

où  $n_i^{S,\infty}$  la quantité de matière adsorbée maximal du composé  $i$ ,  $n_m^{S,\infty}$  la quantité totale de matière adsorbée maximale du mélange, et  $n_m^S$  la quantité totale de matière adsorbée du mélange. En

prenant l'expression de la pression osmotique  $\pi$  du modèle monoconstituant, la relation suivante est obtenue :

$$-\frac{\overline{\pi a_i}}{RT} = \left(1 + \frac{n_m^{S,\infty} - n_i^{S,\infty}}{n_m^S}\right) \ln(\gamma_3^S x_3^S) \quad (\text{B.16})$$

Le terme  $\Delta G_i^0$  est déterminé à dilution infinie où la loi de Henry est applicable, grâce à l'expression de l'isotherme simple et l'équation de Wilson :

$$\exp\left(\frac{\Delta G_i^0}{RT}\right) = n_i^{S,\infty} \lim_{x_i^S \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\gamma_i^S}\right) \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{P}{n_i^S}\right) \quad (\text{B.17})$$

Ce qui donne :

$$\exp\left(\frac{\Delta G_i^0}{RT}\right) = \frac{n_i^{S,\infty}}{b_{H,i}} \Lambda_{i3j} \exp(\Lambda_{3i} - 1) \quad (\text{B.18})$$

La définition de ces 3 termes conduit à l'expression de l'isotherme du mélange selon le modèle VST.

### 3. Procédure de calcul pour la recherche des paramètres

1. Utiliser l'expression de l'isotherme simple pour ajuster les coefficients  $n_i^{S,\infty}$ ,  $b_{H,i}$ ,  $\Lambda_{i3j}$  et  $\Lambda_{3i}$  avec l'isotherme expérimentale.
2. Fixer  $x_1$  ou  $x_2$ .
3. Poser 
$$n_m^{S,\infty} = x_1 n_1^{S,\infty} + x_2 n_2^{S,\infty}$$
4. Déterminer la valeur de  $\frac{\overline{\pi a_i}}{RT}$ .
5. Déterminer les coefficients d'activités des composés du mélange et de la solution vacante avec une relation appropriée (Wilson par exemple)
6. Résoudre le système d'équations composé des expressions des deux isothermes du mélange, avec comme inconnus  $\gamma_1$  et  $n_m^S$ , par essai et erreur.

Pour déterminer les isothermes d'adsorption de corps pur (étape 1) et des binaires, le calcul des compositions de chaque constituant en phase gazeuse et en phase gaz a été effectué en suivant ces 6 étapes sur Matlab

## **Annexe C : Modèle d'équilibre multiconstituant IAS**

### **1. Thermodynamique de la phase adsorbée multiconstituante avec le modèle IAS**

Dans la théorie de l'IAS par Myers et Prausnitz, les coefficients d'activité des mélanges liquides ont été choisis pour décrire l'équilibre thermodynamique d'un mélange dans la phase adsorbée. En partant de l'énergie molaire libre de Gibbs at T et  $\pi$  fixées :

$$\Delta G^m(T, P, \dots, x_i, \dots) = RT \sum_i x_i \ln(\gamma_i x_i) \quad (\text{C.1})$$

de la variation de l'excès partiel de surface :

$$\Delta a^m(T, P, \dots, x_i, \dots) = \left( \frac{\partial G^m}{\partial \pi} \right)_{T, x_i} = RT \sum_i x_i \left( \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial \pi} \right)_{T, x_i} \quad (\text{C.2})$$

et sachant que l'énergie libre s'écrit :

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (\text{C.3})$$

l'expression du potentiel chimique pour chaque composé du mélange dans la phase adsorbée conduit à :

$$\mu_i(T, \pi, \dots, x_i, \dots) = g_i^0(T, \pi) + RT \ln(\gamma_i x_i) \quad (\text{C.4})$$

Comme la pression P peut être déterminée à T et  $\pi$  données pour un composé pur :

$$g_i^0(T, \pi) = g_i^0(T) + RT \ln(P_i^0) \quad (\text{C.5})$$

Le potentiel chimique devient alors :

$$\mu_i(T, \pi, \dots, x_i, \dots) = g_i^0(T) + RT \ln(\gamma_i x_i P_i^0(\pi)) \quad (\text{C.6})$$

$g_i^0(T)$ , étant l'énergie de Gibbs pour un gaz parfait à pression atmosphérique. Une relation analogue à la loi de Raoult est alors obtenue avec l'égalité des potentiels chimiques entre la phase gaz et la phase adsorbée :

$$P y_i = \gamma_i x_i P_i^0 \quad (\text{C.7})$$

L'hypothèse de l'IAS considère que le coefficient d'activité est égal à 1, contrairement au modèle RAS. Dans le cas, le coefficient d'activité doit être exprimé en fonction de  $\pi$  et de la composition de la phase adsorbée  $x_i$  selon :

$$RT \sum_i x_i \left( \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial \pi} \right)_{T, x_i} = a(T, P, \dots, x_i, \dots) + \sum_i x_i a_i^0(T, \pi) \quad (C.8)$$

ou alors selon des relations empiriques de type Wilson. L'expression de  $\pi$  en fonction de la pression fictive est obtenue connaissant l'isotherme en corps pur :

$$\frac{\pi(P_i^0)A}{RT} = \int_0^{P_i^0} \frac{q_i}{P_i} dP \quad (C.9)$$

grâce à l'isotherme d'adsorption de Gibbs:

$$Ad\pi = \sum_i n_i d\mu_i \quad (C.10)$$

A l'équilibre thermodynamique, soit  $\pi$  la pression d'étalement pour une pression totale P pour un mélange donné. En considérant un processus où la pression d'étalement est constante, donc pour les n composés du mélange, les pressions fictives  $P_i^0$  peuvent être déterminées selon :

$$\pi(P) = \pi(P_1^0) = \dots = \pi(P_n^0) \quad (C.11)$$

La composition de la phase adsorbée peut être obtenue en appliquant l'isotherme de Gibbs en corps pur et en résolvant le système d'équations décrit dans cette annexe, ainsi que la relation (3.12) par une méthode de calcul de type itérative. Le calcul de  $\pi$  suppose la connaissance des isothermes de corps purs, selon les modèles de Langmuir ou DR par exemple.

## 2. Procédure de calcul de la composition de la phase adsorbée

La procédure de calcul des quantités à l'équilibre de la phase adsorbée est développée dans cette partie en illustrant un cas avec des équilibres de corps purs décrits par le modèle de Langmuir. La pression d'étalement peut être déterminée analytiquement suivant l'expression de l'isotherme de Gibbs dans le cas d'une isotherme de Langmuir pour chaque composé i :

$$\pi(P_i^0) = q_{s,i} \ln(K_i P_i^0) \quad (C.12)$$

Donnant ainsi une expression initiale de  $P_i^0$  :

$$P_i^0 = \frac{1}{b_i} \left( \exp\left(\frac{z}{q_i}\right) - 1 \right) \quad (C.13)$$

La procédure de à suivre pour déterminer la composition de la phase adsorbée pour un équilibre de mélange binaire est :

- 1) Soit une pression d'étalement  $\pi$  à une pression totale en COV P données.

- 2) Calculer les pressions fictives  $P_i^0$  associées à chaque composé grâce à l'isotherme intégrale de Gibbs
- 3) Les fractions molaires  $x_1$  et  $x_2$  sont déterminées selon  $Py_i = x_i P_i^0$
- 4) Calculer  $q_1^0$  et  $q_2^0$  associées
- 5) La quantité totale adsorbée est déterminée par la relation (3.12) :  $\frac{1}{q} = \frac{x_1}{q_1^0} + \frac{x_2}{q_2^0}$ .

### 3. Procédure de recherche des solutions de l'équilibre d'adsorption selon IAS

Les solutions de l'équilibre par le modèle IAS ont été obtenues par calcul numérique avec la méthode d'itération de Newton Raphson (cf annexe B.4). Si l'intégrale de l'isotherme ne peut être exprimée analytiquement, sa valeur est évaluée numériquement par la méthode de la quadrature de Newton Cote (cf annexe B.5). Tous les codes utilisés sont disponibles (Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Do (1998)). La méthode de recherche suggérée comporte les étapes suivantes :

- 1) Fournir les paramètres entrants de chaque composé suivants :  $K_i$ ,  $q_{m,i}$ ,  $P_i$ .
- 2) Déterminer une pression d'étalement initiale  $\pi^0$  qui va être ajustée au fur et à mesure du processus de recherche. Pour cela une première approximation de l'intégrale de l'isotherme de Gibbs est calculée en prenant comme borne supérieure la pression totale  $P$ , avec l'expression suivante :

$$z = \frac{\pi^0 A}{RT} = \sum_i x_i \int_0^P \frac{q_i}{P_i} dP \quad (C.14)$$

- 3) Déterminer  $P_1^0$  et  $P_2^0$  associées à  $\pi^0$  (intégrale de Gibbs) avec la méthode d'itération de Newton Raphson. Pour cela, la fonction  $G$  est introduite

$$G(P_i^0) = \int_0^P \frac{q_i}{P_i} dP - z \quad (C.15)$$

Les valeurs de  $P_i^0$  initiales sont déterminées par :

$$P_i^0 = \frac{1}{K_i} \left( \exp\left(\frac{z}{q_{\max,i}}\right) - 1 \right) \quad (C.16)$$

Les solutions  $P_i^0$  sont trouvées lorsque la fonction  $G(P_i^0)$  est proche de 0 de manière convenable.

- 4) De manière similaire, il faut chercher la solution de l'intégrale  $z$  par itération. La fonction  $F$  est introduite :

$$F(z) = \sum_i x_i - 1 = \sum_i \frac{P_i}{P_i^0(z)} - 1 \quad (C.17)$$

où  $P_i^0$  et  $x_i$  ont été déterminées à l'étape 3). La solution de  $z$  correspond à la valeur qui conduit à  $F(z)=0$ .

5) L'itération est appliquée pour évaluer la prochaine valeur de  $z$  appelée  $z_1$ . Il faut ensuite recalculer  $P_1^0(z_1)$ ,  $P_2^0(z_1)$ ,  $x_1$  et  $x_2$  par la méthode Newton Raphson suivant l'étape 3) et enfin appliquer l'étape 4 pour évaluer la valeur de  $z$  suivant jusqu'à convergence de la solution  $z$ .  $P_1^0(z_1)$ ,  $P_2^0(z_1)$ ,  $x_1$  et  $x_2$  sont ainsi déterminées.

#### **4. La méthode Newton Raphson**

La méthode de Newton Raphson permet de donner des solutions approchées d'une équation algébrique. Les paramètres d'entrée sont : une fonction  $f$ , une valeur initiale de la solution  $x_0$ , et une valeur limite de tolérance  $t_v$ . La fonction  $f$  doit être dérivable dans l'intervalle d'étude, et non fortement oscillatoires. La méthode consiste à trouver de manière successive, une meilleure approximation des racines d'une fonction réelle. A l'étape  $k+1$ , en prenant  $x_k$  est la valeur trouvée à l'étape précédente, la prochaine valeur approchée  $x_{k+1}$  est déterminée par la formule :

$$x^{(k+1)} = x^{(k)} - \frac{f(x^{(k)})}{f'(x^{(k)})} \quad (\text{C.18})$$

où  $f'$  est la dérivée de  $f$  en  $x_k$ . La dérivée peut aussi être déterminée numériquement. L'itération s'arrête lors la condition suivante est respectée :

$$abs(x^{(k+1)} - x^{(k)}) < t_v \quad (\text{C.19})$$

#### **5. Méthode de calcul d'une intégrale par la quadrature**

La méthode de la quadrature permet de calculer une intégrale d'une fonction définie. L'intervalle de définition est tout d'abord divisé en sous-domaines. Une première approximation de l'intégrale est ensuite effectuée, en calculant numériquement l'intégrale de chaque sous-domaine après avoir établis des fonctions d'interpolation. Ces dernières sont des fonctions simples et faciles à intégrer : fonction constante (méthode des rectangles), linéaire (méthode des trapèzes), ou plus généralement, des fonctions polynômiales. L'interpolation avec des polynômes équitablement espacés entre l'intervalle de définition  $[a, b]$  conduit aux formules de Newton Cotes. L'intégrale est calculée par une somme de polynômes de Lagrange  $l_i(x)$ , dont les coefficients sont appelés coefficients quadratiques. Une approximation de l'expression de l'intégrale de  $f$  est donnée par :

$$\int_a^b f(x)dx \approx \sum_{i=1}^n w_i f(x_i) = \sum_{i=1}^n f(x_i) \int_a^b l_i(x)dx \quad (\text{C.20})$$

Choisir un degré élevé des fonctions polynômes apporte une meilleure précision, à conditions que la solution converge. A l'étape suivante, le sous-domaine est subdivisé en sous-domaines plus petits et l'itération continue jusque convergence de la solution.

## ***Annexe D : Méthode de résolution de Levenberg Marquardt***

### ***1. Présentation de la méthode de Levenberg Marquardt***

L'objectif est de déterminer les coefficients d'une fonction qui ajuste des points expérimentaux. Cela revient à résoudre un système d'équations, les inconnus étant les coefficients à ajuster ; le nombre d'équations, le nombre de points expérimentaux. Dans le cas de la diffusivité effective,  $D_e$  est fonction du taux de remplissage  $\theta$ . Les deux variables du système à déterminer sont le terme de la contribution du flux de Knudsen  $D_K/\tau$  et  $D_{S0}$ . Le paramètre fixe est  $\theta$ . La méthode globale consiste à rechercher les coefficients (vecteur colonne  $a$ ) qui minimise les résidus, par itération. Les résidus expriment la différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs par la fonction dont les coefficients ont été déterminés à l'itération précédente. Pour développer cette partie, un système linéaire sera traité pour décrire les cas non linéaires par la méthode Newton Gauss et enfin la méthode Levenberg Marquardt qui est une version plus étendue de celle-ci.

### ***2. Résolution d'un système linéaire***

Un système linéaire s'écrit de manière générale  $Y=AX$  où la matrice  $A$  contient les paramètres à ajuster,  $X$  la variable (ici les valeurs de  $\theta$ ), et  $Y$  les mesures expérimentales. Sous forme matricielle, si la fonction est décrite par 2 coefficients et 2 variables, avec  $n$  points expérimentaux :

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ x_{n1} & x_{n2} \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} \quad (D.1)$$

La détermination des coefficients  $a_1$  et  $a_2$  revient à résoudre ce système avec comme inconnues le vecteur  $A$ . On appellera la matrice  $X$  le Jacobien  $J$ . La solution de cette équation est :

$$A = (J^T J)^{-1} J^T Y \quad (D.2)$$

où l'exposant  $T$  signifie la transposée de la matrice associée. La solution est donc obtenue par calcul de l'inverse d'une matrice et de produits de matrice. La RMSE et la déviation standard STDV se définissent par :

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_i^c)^2}{n}} \quad (D.3)$$

$$STDV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_i^c)^2}{n - \nu}} \quad (D.4)$$

$y_i^c$  étant la valeur calculée suivant la fonction  $f$  avec les coefficients les solutions l'équation et  $v$  le degré de liberté, c'est-à-dire le nombre de paramètres  $N$ .

### **3. Résolution d'un système non linéaire suivant Gauss Newton par la méthode des moindres carrés**

L'idée de cette approche consiste à transformer un système d'équations non linéaires en un système d'équations linéaires. La méthode de résolution donnée précédemment est ensuite appliquée. Soit une fonction  $f(x_1, \dots, x_N, t)$ , décrite par  $N$  paramètres (vecteur  $X$ ) à 1 variable  $t$ , et  $n$

valeurs expérimentales représentés par un vecteur  $D$  
$$\begin{bmatrix} D_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ D_n \end{bmatrix}.$$

Soit fonction résidu  $F(x_1, \dots, x_N, t) = D - f(x_1, \dots, x_N, t)$ , sachant que  $f$  n'est pas linéaire par rapport à  $t$ . La résolution directement par la méthode de résolution d'un système linéaire n'est pas applicable. L'algorithme permet d'approcher les valeurs du vecteur  $X$  qui minimise la somme des moindres carrés (root mean square error ou RMSE) du vecteur  $F$ , c'est-à-dire les écarts entre les valeurs expérimentales et données par la fonction  $f$ . La solution ne sera pas exacte mais rapprochée, et donc la résolution se fait par itération juste obtenir une RMSE convenablement définie.

Pour travailler dans le cas de la résolution linéaire, la fonction  $F$  peut linéarisée par un développement en série de Taylor à l'ordre 1,  $X$  au voisinage de  $(a_1, \dots, a_N)$  :

$$F(a_1, \dots, a_N, t) \approx F(x_1, \dots, x_N, t) + \frac{\partial F}{\partial x_1} \Big|_t (a_1 - x_1) + \dots + \frac{\partial F}{\partial x_N} \Big|_t (a_N - x_N) \quad (D.5)$$

Cela suppose que la fonction  $f$  soit dérivable et que sa dérivée puisse être au moins évaluée. Si  $(a_1, \dots, a_N)$  est supposée être la solution alors  $F(a_1, \dots, a_N)$  s'annule. La méthode de résolution linéaire  $Y=AX$  est alors appliquée par itération pour minimiser la RMSE de cette fonction. Ce qui donne selon le formalisme adopté dans la partie précédente, à la  $k$ -ième itération :

$$Y = \begin{bmatrix} F(x_1, \dots, x_N, t_1) \\ \vdots \\ F(x_1, \dots, x_N, t_n) \end{bmatrix} \quad J = \begin{bmatrix} \left. \frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_{t_1} & \cdot & \cdot & \left. \frac{\partial F}{\partial x_N} \right)_{t_1} \\ \vdots & \cdot & \cdot & \cdot \\ \left. \frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_{t_N} & \cdot & \cdot & \left. \frac{\partial F}{\partial x_N} \right)_{t_N} \end{bmatrix} \quad A = \begin{bmatrix} x_1^{k-1} - x_1^k \\ \vdots \\ x_N^{k-1} - x_N^k \end{bmatrix} \quad (D.6)$$

où  $X^{k-1}$  correspond à la solution à l'itération précédente k-1. Cette méthode fonctionne si les valeurs initiales des paramètres sont proches de la solution.

Avec la méthode des moindres carrés, voici l'enchaînement. Soit  $x_j^{k-1}$  la solution du j-ième paramètre à la k-ième itération. Il faut définir  $\Delta x_j^{k-1}$  tel que la prochaine valeur de la solution  $x_j^k = x_j^{k-1} + \Delta x_j^{k-1}$  minimise la somme au carré des résidus :

$$R_i^k = D_i - f(\dots, x_j^k, \dots, t) = D_i - f(\dots, x_j^{k-1}, \dots, t) - \sum_j J_{ij}^{k-1} \Delta x_j^{k-1} = r_i^k - \sum_j J_{ij}^{k-1} \Delta x_j^{k-1} \quad (D.7)$$

La quantité à minimiser est :  $\sum_i (R_i^k)^2 = \sum_i \left( r_i^k - \sum_j J_{ij}^{k-1} \Delta x_j^{k-1} \right)^2$  où  $J_{ij}^{k-1}$  est matrice représentant la dérivée partielle de f par rapport à la variable j pour  $t_i$  fixé à l'itération k. La variable étant  $\Delta x_j^{k-1}$ , l'expression de la somme est dérivée :

$$d\left(\sum_i (R_i^k)^2\right) = \sum_i \sum_j \frac{\partial}{\partial \Delta x_j^{k-1}} (\Delta R_i^k)^2 \quad (D.8)$$

au premier ordre, les termes d'ordre supérieures de (D.8) valent 0 :

$$\sum_i \sum_j \frac{\partial}{\partial \Delta x_j^{k-1}} (\Delta R_i^k)^2 = 0 \quad (D.9)$$

Il reste donc le terme :

$$-2 \sum_i \sum_m \left[ \frac{\partial}{\partial \Delta x_m^{k-1}} (J_{ij}^{k-1} \Delta x_j^{k-1}) \right] \left( r_i^k - \sum_j J_{ij}^{k-1} \Delta x_j^{k-1} \right) = 0 \quad (D.10)$$

La relation (D.10) se simplifie en :  $\sum_i J_{ij}^{k-1} \left( r_i^k - \sum_j J_{ij}^{k-1} \Delta x_j^{k-1} \right) = 0$  car  $\frac{\partial \Delta x_j^{k-1}}{\partial \Delta x_m^{k-1}}$  vaut 0 pour m différent de j, et 1 sinon. Sous notation matricielle on obtient finalement :

$$(J^T J) \Delta X^{k-1} = J^T r^{k-1} \quad (D.11)$$

où  $r^{k-1}$  est la matrice des résidus et  $\Delta X^{k-1}$  la matrice de l'incrément à la prochaine itération. La solution est donc :

$$\Delta X^{k-1} = (J^T J)^{-1} J^T r^{k-1} \quad (D.12)$$

#### **4. Résolution d'un système non linéaire suivant la méthode Levenberg Marquardt**

L'approche reprend celui de la méthode de Gauss Newton. L'avantage est qu'il est possible selon cette méthode, de choisir des conditions initiales plus éloignées de la solution. Il est introduit un terme d'amortissement  $\lambda$  qui permet d'élargir les possibilités de réduire les résidus au carré. En reprenant toute la méthode de Gauss Newton,  $\Delta X^{k-1}$  peut être exprimé à nouveau :

$$\Delta X^{k-1} = (J^T J - \lambda I)^{-1} J^T r^{k-1} \quad (D.13)$$

A chaque itération,  $\Delta X^{k-1}$  est calculé pour  $\lambda$  et  $\lambda/10$ . Trois cas se présentent :

- la RMSE de l'itération précédente est plus faible que les RMSE calculées pour  $\lambda$  et  $\lambda/10$ . Dans ce cas, recalcule la solution en augmentant la valeur de  $\lambda$  par 10, jusqu'à obtenir une RMSE inférieure à la valeur initial de l'itération. La limite convenable de la RMSE a été atteinte si  $\lambda$  atteint une valeur seuil ou bien la solution ne converge pas.
- RMSE pour  $\lambda/10$  est plus petite que RMSE pour  $\lambda$ . On passe à l'itération suivante avec comme terme d'amortissement de départ  $\lambda/10$ .
- RMSE pour  $\lambda$  est plus petite que RMSE pour  $\lambda/10$ . On passe à l'itération suivante avec comme terme d'amortissement de départ  $\lambda$ .

Cette méthode présente comme deuxième avantage de ne pas diverger.

Une pondération associée aux valeurs expérimentales peut être ajoutée. Ceci est justifié lorsqu'il y a une forte hétérogénéité sur la précision des données expérimentales. Les valeurs moins précises seront affectées un poids moins important. Pour illustrer le cas de la diffusivité effective, les mesures comportent des erreurs les plus grandes lorsque que la concentration en vapeur est grande ou faible. A faible concentration, le chromatogramme ne fait apparaitre que les concentrations mesurées qui sont plus grande que la limite de quantification. Cela induit des incertitudes sur le calcul des moments, du fait que la partie initiale du signal est manquante. C'est pourquoi, même si notre limite de quantification est d'environ 30-50 ppmv, il est difficile de travailler sur des chromatogrammes où la concentration en entrée est inférieure à 100 ppmv. A forte concentration, le signal évolue rapidement par rapport au temps d'acquisition, ce qui diminue la résolution du chromatogramme et

la valeur de  $D_e$ . Pour ces valeurs particulières, on leur attribuera un poids 50% inférieure aux autres.

La RMSE et la déviation standard STDV après introduction de la pondération s'expriment ainsi :

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \omega_i (y_i - y_i^c)}{\sum_{i=1}^n \omega_i}} \quad (D.14)$$

$$STDV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \omega_i (y_i - y_i^c)}{\left(\frac{N - \nu}{N}\right) \sum_{i=1}^n \omega_i}} \quad (D.15)$$

où les  $\omega_i$  sont les valeurs de la matrice diagonale  $\omega$ , correspondant aux poids affectés aux valeurs expérimentales. Dans l'algorithme de résolution, le calcul de  $\Delta X^{k-1}$  devient :

$$\Delta X^{k-1} = (J^T J - \lambda I)^{-1} J^T r^{k-1} \quad (D.16)$$

## **Annexe E : Modèle de Rosen pour le calcul d'un front analytique monoconstituant**

### **1. Développement mathématique du modèle de Rosen**

Le bilan matière à travers le lit d'adsorbant est similaire à celui de notre modèle :

$$\varepsilon \left( u \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial z} \right) + \rho \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (\text{E.1})$$

où l'expression de la concentration moyenne dans la phase adsorbée  $\bar{q}$  pour une particule sphérique de rayon R est :

$$\bar{q}(z, t) = \frac{3}{R^3} \int_0^R q(z, r, t) r^2 dr \quad (\text{E.2})$$

En prenant en compte la diffusion intraparticulaire suivant la loi de Fick à travers une particule sphérique, l'expression du transfert de masse dans la particule suit :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (\text{E.3})$$

Pour le cas d'une isotherme linéaire, il est aussi possible d'approximer cette expression par la loi LDF.

A l'interface entre la phase gazeuse et la particule, à la profondeur z du lit, le transfert de masse suivant la théorie du film donne :

$$D \left. \frac{\partial \bar{q}}{\partial r} \right)_{r=R} = k_f (c(z, t) - q(R, z, t) / K) \quad (\text{E.4})$$

Par la suite  $q(R, z, t) = q_s(z, t)$  sera utilisée. Il est supposé que la surface du grain est en équilibre avec la phase gaz suivant la loi de Henry :

$$q(R, z, t) = b_H C \quad (\text{E.5})$$

L'adsorbant est supposé initialement vierge, mais le modèle s'applique aussi pour une concentration initiale dans le lit d'adsorbant uniformément non nulle. En somme, le système comprend 3 fonctions

inconnues  $c$ ,  $q$  et  $\bar{q}$  pour 3 équations. Un changement de variable,  $x = \rho z / \varepsilon v$  et  $\theta = t - z / \varepsilon v$  permet d'obtenir le bilan sur le lit d'adsorbant suivant :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial \theta} = -\frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{E.6})$$

Les expressions de  $q$  en fonction de  $\bar{q}$  sont explicitées, pour finalement grâce à l'expression précédente (E.6), exprimer analytiquement la concentration en phase gaz  $C$  qui est une grandeur mesurable la plus accessible expérimentalement. D'abord une relation de  $q$  en fonction de  $q_s$  de l'équation (E.4) suit :

$$q(r, x, \theta) = \int_0^\theta q_s(x, \lambda) \frac{\partial}{\partial \theta} (H(r, \theta - \lambda)) d\lambda \quad (\text{E.7})$$

par combinaison de (E.3), (E.4) et les conditions initiales. La fonction  $H(r, \theta)$  est la solution du problème de la diffusion intraparticulaire dans une particule sphérique initialement vierge pour une concentration en surface constante et égale à 1 pour  $\theta > 0$ . L'expression de la solution  $H$ , s'écrit :

$$H(r, \theta) = 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{\sigma_n r} \sin(\sigma_n r) \exp(-D \sigma_n^2 \theta) \quad (\text{E.8})$$

$$\sigma_n = n\pi / R \quad (\text{E.9})$$

En supposant que la série converge, une expression de la dérivée de  $H$  par rapport à  $\theta$  peut être obtenue :

$$\frac{\partial}{\partial \theta} (H(r, \theta)) = 2D \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} \sigma_n \sin(\sigma_n r)}{r} \exp(-D \sigma_n^2 \theta) \quad (\text{E.10})$$

L'équation (E.7) devient alors :

$$q(r, x, \theta) = 2D \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} \sigma_n \sin(\sigma_n r)}{r} \int_0^\theta q_s(x, \lambda) \exp(-D \sigma_n^2 (\theta - \lambda)) d\lambda \quad (\text{E.11})$$

Ensuite, après avoir exprimé  $\bar{q}$  en injectant l'expression de  $q$  en (E.6) dans l'équation (E.2), l'équation (E.6) qui exprime  $C$  devient :

$$\frac{\partial C}{\partial x} = -\frac{\partial \bar{q}}{\partial \theta} = -\frac{6D}{R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^\theta \frac{\partial (q_s(x, \lambda))}{\partial \lambda} \exp(-D \sigma_n^2 (\theta - \lambda)) d\lambda \quad (\text{E.12})$$

A partir de (E.12) avec le transfert de matière à travers le film externe :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial \theta} = k_f (c(z, t) - q_s / K) \quad (\text{E.13})$$

L'équation finale exprimant C en fonction des variables x et  $\theta$  s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial x} = -2\gamma \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\theta} \left[ \frac{\partial C}{\partial \lambda} + \frac{1}{k_f} \frac{\partial^2 C}{\partial x \partial \lambda} \right] \exp(-D\sigma_n^2(\theta - \lambda)) d\lambda \quad (\text{E.14})$$

L'équation (E.14) ne fait intervenir que la fonction C en fonction de x et  $\theta$ . La solution de cette équation est effectuée par une transformée de Laplace de cette équation, ce qui donne :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C(x,s)}{\partial x} &= -2\gamma \sum_{n=1}^{\infty} \left[ C(x,s) + \frac{1}{k_f} \frac{\partial C(x,s)}{\partial x} \right] \frac{s}{s + D\sigma_n^2} \\ &= -Y_D(s) \left[ C(x,s) + \frac{1}{k_f} \frac{\partial C(x,s)}{\partial x} \right] \end{aligned} \quad (\text{E.15})$$

$$Y_D(s) = 2\gamma \sum_{n=1}^{\infty} \frac{s}{s + D\sigma_n^2} \quad (\text{E.16})$$

Il est possible de développer l'équation (E.15) pour donner :

$$\frac{\partial C(x,s)}{\partial x} = -Y_T(s) C(x,s) \quad (\text{E.17})$$

$$Y_T(s) = \frac{Y_D(s)}{1 + \frac{1}{k_f} Y_D(s)} \quad (\text{E.18})$$

Si l'effet de la résistance du film externe est négligé,  $Y_T = Y_D$  est valable. L'expression de  $Y_D$  en (E.16) est une série convergente connue de type (E.19) :

$$2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-z^2}{n^2 - z^2} = \pi z \cot(\pi z) - 1 \quad (\text{E.19})$$

Alors l'expression trigonométrique de  $Y_D$  est :

$$Y_D = \gamma(\omega \cot(\omega) - 1) \quad (\text{E.20})$$

avec :

$$\omega = iR \sqrt{\frac{s}{D}} = iR \sqrt{\frac{2s}{\sigma}} \quad (\text{E.21})$$

et

$$\sigma = \frac{2D}{R^2} \quad (\text{E.22})$$

La solution de l'équation (E.17) dans le domaine de Laplace, sachant la condition initiale  $C(0,s)/C_0=1/s$  est :

$$U(x, s) = \frac{C(x, s)}{C_0} = \frac{1}{s} \exp(-xY_T(s)) \quad (\text{E.23})$$

La solution réelle finale pour obtenir le front analytique se fait en utilisant l'inverse de la transformée de Laplace de (E.23) sachant l'expression de  $Y_T$  en (E.18). En prenant comme changement de variable  $\beta = \sigma\lambda^2$ , et en exprimant l'équation (E.17) pour  $Y_T(i\beta)$ , on aboutit à la solution réelle sachant que la somme d'un complexe avec son conjugué donne un réel, l'expression de  $C/C_0$  donne ainsi :

$$u(x, \theta) = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty [\exp(-\kappa H_1(\lambda, \nu)) \sin(\sigma\theta\lambda^2 - \kappa H_2(\lambda, \nu))] \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (\text{E.24})$$

Tableau des fonctions

Fonction	Expression
$H_{D1}(s)$	$\frac{\lambda[\sinh(2\lambda) + \sin(2\lambda)]}{[\cosh(2\lambda) - \cos(2\lambda)]} - 1$
$H_{D2}(s)$	$\frac{\lambda[\sinh(2\lambda) - \sin(2\lambda)]}{[\cosh(2\lambda) - \cos(2\lambda)]}$
$H_1(s)$	$\frac{[H_{D1} + \nu(H_{D1}^2 + H_{D2}^2)]}{[(1 + \nu H_{D1})^2 + (\nu H_{D2})^2]}$
$H_2(s)$	$\frac{H_{D2}}{[(1 + \nu H_{D1})^2 + (\nu H_{D2})^2]}$

## 2. Etude paramétrique de la solution analytique du modèle de Rosen

A partir de l'expression (E.24), le terme de l'intégrale comporte le produit d'une fonction périodique en sinus avec une fonction exponentielle décroissante. Cette fonction est donc convergente, sachant qu'en l'infini, les fonctions  $H_1$  et  $H_2$  tendent respectivement vers  $1/\nu$  et  $1/(2\nu^2\lambda)$ , et ont des valeurs finies au voisinage de 0. L'allure de la forme du profil de concentration est en grande partie contrôlée par le terme d'amortissement  $\exp(-\kappa H_1(\lambda, \nu))$  dans l'intégrale via la fonction exponentielle décroissante. Plus la cinétique de transfert est grande, et donc la valeur de  $D$  est grande, plus la fonction intégrante sera amortie, ce qui se traduit par un profil moins étalé. On peut visualiser sur la figure ci-dessous l'effet de la diffusivité effective sur le profil de concentration à un temps donné. 3 profils de concentration ont été tracés pour des diffusivités de  $1.10^{-7}$ ,  $5.10^{-7}$  et

$1.10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ . Si la résistance au transfert est élevée, l'étalement du profil, donc de la zone de transfert de masse, est conséquent et s'étale sur toute la colonne. La résistance au transfert du film a été négligée dans cet exemple.

*Paramètres du lit de charbon actif (éthanol)*

Symbole	Dénomination	Unité	Valeur
$b_H$	Constante de Henry	(-)	70800
$u$	Vitesse superficielle	cm/s	17
$e$	Porosité	(-)	0,40
$R$	Rayon moyen des grains de CA	cm	0,055
$L$	Epaisseur du lit	cm	8
$h$	Coefficient de transfert du film externe	cm/s	8,8
$D$	Diffusivité effective	$\text{cm}^2/\text{s}$	$1.10^{-7} - 1.10^{-6}$

*Paramètres du modèle analytique*

Symbole	Formule	Valeur
$\gamma$	$3 \cdot D \cdot b_H / R^2$	5,6172
$v$	$D \cdot b_H / (h \cdot R)$	0,0117
$\sigma$	$D / R^2$	$1,3223 \cdot 10^{-4}$

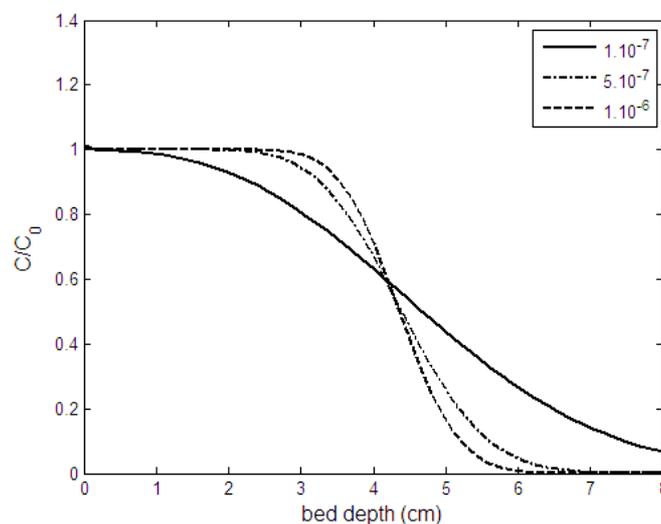


Figure. Fronts de concentration dans une colonne modélisés selon Rosen à différentes diffusivités ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

**2.1 Effet du coefficient de diffusion  $D$  sur le profil de concentration**

## **2.2 Influence de la borne supérieure de l'intégrale et du pas de la variable intégrable sur le calcul numérique de l'intégrale**

Le choix de la borne d'intégration est important car l'intégrand dans l'expression du profil de concentration (E.24) est une fonction est le produit de deux terme : une exponentielle négative et une périodique. Le premier amortit le deuxième, ainsi l'intégrale converge vers une valeur constante si on prend la borne supérieure infinie. Il est envisagé ici de prendre simplement une valeur de la borne supérieure assez grande pour avoir une approximation acceptable de l'intégrale. De même, il faut appliquer un pas assez petit pour pouvoir représenter les oscillations de l'intégrand pour évaluer correctement les intégrales numériquement à différents intervalles de  $\lambda$ .

$$\exp(-\gamma H_{D1}(\lambda)) \frac{\sin(\sigma\theta\lambda^2 - \gamma H_{D2}(\lambda))}{\lambda} \quad (\text{E.25})$$

### **2.2.1 Recherche de la borne supérieure**

La fonction  $\sin(X)/X$  étant inférieure à 1 pour des valeurs de  $x$  supérieures à 1, il suffit de poser une limite de la valeur du terme exponentielle. Prenons par exemple  $\exp(-7) \approx 1/1000$ . Ainsi lorsque le terme en exponentielle  $\gamma H_{D1}(\lambda)$  vaut 7, l'intégrand est inférieur à 1/1000. L'intégrand vaudra même moins pour des valeurs de  $\lambda$  élevées. Or  $H_{D1}$  tend vers  $\lambda-1$  pour des valeurs de  $\lambda$  relativement élevés. Ainsi la condition  $\gamma H_{D1}(\lambda) = 7$  dépend de la coordonnée dans le lit d'adsorbant  $x$ , ce qui aboutit à la relation :

$$\lambda = 1 + \frac{7}{\gamma x} \quad (\text{E.26})$$

Cette relation indique qu'il est important d'adapter la borne supérieure de l'intégrale pour la partie du lit très proche de l'entrée. Prenons comme un exemple,  $z=1$ ,  $x$  vaudra alors 0,147, soit la borne supérieure de  $\lambda$  de 9,5 selon (E.26). La courbe de l'intégrand est illustrée dans la figure ci-dessous pour une borne de la variable d'intégration de 20.

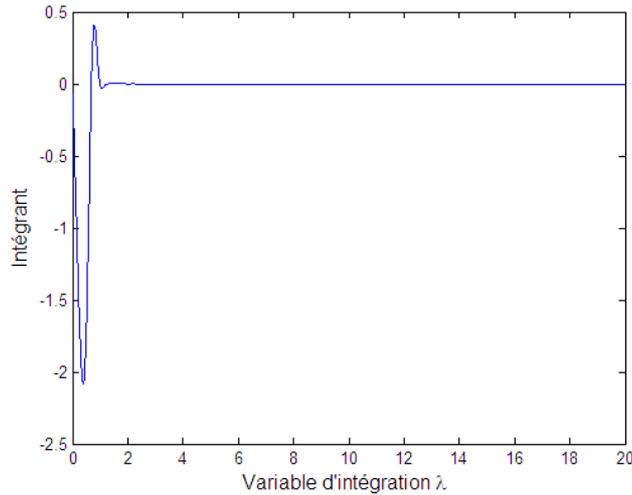


Figure. Valeur de l'intégrant en fonction de lambda

### 2.2.2 Recherche du pas de la variable d'intégration

Il s'agit ici de décrire le comportement de l'intégrant selon le pas d'intégration. Soit une fonction périodique sinusoïdale  $h(\lambda)$  :

$$h(\lambda) = \frac{\sin(\sigma\theta\lambda^2 - \kappa H_{D2}(\lambda))}{\lambda} \quad (\text{E.27})$$

Pour des  $\lambda$  élevées,  $h$  tend rapidement vers 0. La nécessité d'étudier cette fonction ne réside que pour les valeurs de  $\lambda$  très faibles car les valeurs de  $h$  peuvent alors prendre des valeurs relativement élevées et par conséquent influencer sur la justesse du calcul numérique de l'intégrale. Le développement limité de  $\sin(X)$  en 0 à l'ordre un vaut :

$$\sin(X) = X + O(X) \quad (\text{E.28})$$

L'expression au voisinage de 0 du numérateur va donc conditionner la limite de la fonction  $h$ .

L'expression de la fonction  $H_{D2}$  au voisinage de 0 est :

$$H_{D2}(\lambda) \xrightarrow{\lambda \rightarrow 0} \frac{2}{3} \lambda^2 \quad (\text{E.29})$$

Donc l'expression de l'intégrant en (D.27) au voisinage de 0 suit :

$$\sigma\theta\lambda^2 - \kappa H_{D2}(\lambda) \xrightarrow{\lambda \rightarrow 0} \left( \sigma\theta - \frac{2}{3} \kappa \right) \lambda^2 \quad (\text{E.30})$$

Cette dernière relation indique que  $h$  tend vers 0 au voisinage de 0, puisque l'expression en (E.30) par développement limité de (E.27), on aura au numérateur un terme dominé par  $\lambda^2$  et au dénominateur un terme dominé par  $\lambda$ . La relation (E.30) donne aussi les indications sur la période d'oscillation qui sont fonction du temps de la position dans le lit. Les oscillations seront très

fréquentes lorsque le coefficient  $\left(\sigma\theta - \frac{2}{3}\gamma x\right)$  devant  $\lambda^2$  est petit, c'est-à-dire proche de l'entrée de la colonne et aux premiers instants t. Prenons par exemple t=1min à la position du lit z=1, la période d'oscillation minimale T vaudra alors :

$$T \approx \sqrt{\frac{2\pi}{\text{abs}\left(\sigma\theta - \frac{2}{3}\gamma x\right)}} = 1,52 \quad (\text{E.31})$$

Il est à remarquer qu'une incohérence apparaît dans (E.27) : lorsque  $\sigma\theta - \frac{2}{3}\gamma x = 0$ , le dénominateur dans la racine s'annule. Dans ce cas, la valeur de l'intégrant n'est pas très fiable au voisinage de 0. Par sécurité un pas de 1/100 sera appliqué car il est inférieur à  $T/100 \approx 0,015$ . Sur les figures ci-dessous, l'intégrant en fonction de  $\lambda$  a été représenté avec pour borne supérieure  $\lambda=5$ , avec un pas de 1/100 (gauche) et de 1/10 (droite). Il est constaté clairement que la courbe à gauche semble mieux représenter la fonction intégrante, et devrait conduire à un résultat plus juste. En appliquant un pas de 1/100, l'intégrale vaut -0,784 alors qu'avec un pas de 1/10 il vaut -0,677, soit un écart relatif d'environ 15% sur la valeur finale.

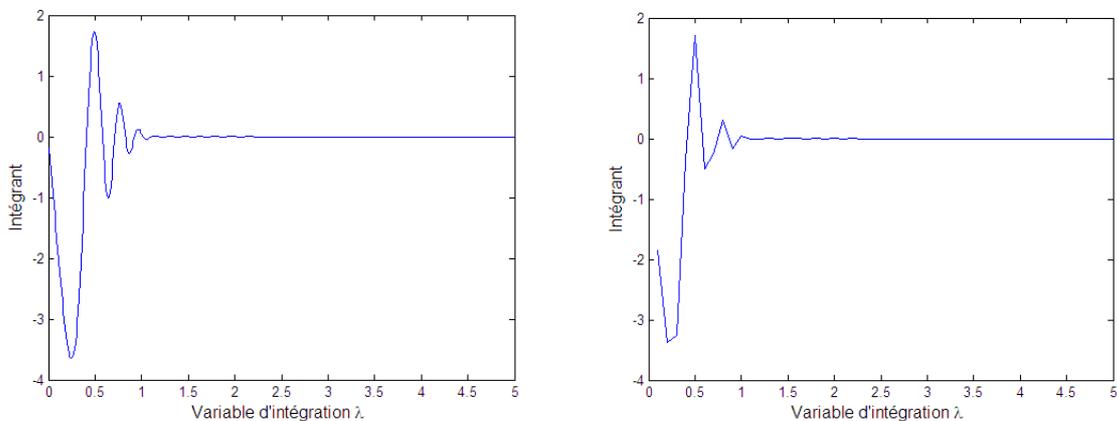


Figure. Valeur de l'intégrant en fonction de lambda par pas  $\Delta\lambda$  de 1/100 (gauche) et 1/10 (droite)

## **Résumé**

Les vapeurs de composés organiques volatils (COV) représentent un risque chimique pour les travailleurs. Les cartouches de protection respiratoires sont un moyen efficace contre les expositions à ces vapeurs. L'objectif de cette thèse est la modélisation de l'exposition des cartouches dans les situations complexes : présence d'un mélange de vapeurs et cycle d'utilisation, à partir d'une étude expérimentale basée sur l'adsorption dynamique sur colonne.

Suite à la contribution de R. Chauveau (thèse UL – 24/11/2014) la présente thèse poursuit l'étude sur la modélisation de l'adsorption des mélanges de vapeurs. Des expositions à des mélanges de COV et une étude cinétique par la méthode chromatographique perturbative ont été effectuées. Le deuxième volet est consacré à la modélisation d'un cycle d'utilisation en 3 étapes (exposition - stockage – réutilisation), pour 6 COV : acétone, acétonitrile, 2-butanone, cyclohexane, dichlorométhane et éthanol.

Les temps de claquage ont pu être prédits correctement pour les mélanges acétone/éthanol et cyclohexane/heptane. Une déviation est observée pour le mélange éthanol/cyclohexane car l'équilibre d'adsorption n'a pu être reproduit avec précision par les modèles et parce que la présence d'une covapeur influe grandement sur les cinétiques d'adsorption en mélange. Les travaux ont révélé des failles dans l'approche préventive consistant à assimiler une exposition de mélanges à une exposition à celle du composé le plus volatil en lui affectant la concentration totale du mélange.

En ce qui concerne les risques liés à une réutilisation des cartouches, des percées immédiates après réutilisation (IBUR) ont été observées expérimentalement. Ce comportement a pu être décrit par un modèle de diffusion statique. Le risque d'IBUR est élevé pour les COV diffusant rapidement : l'acétonitrile, l'acétone et le dichlorométhane. Une évaluation est proposée pour distinguer les propriétés du système qui influencent l'apparition de l'IBUR.

## **Mots clés**

Cartouche de protection respiratoire, risque, adsorption, charbon actif, diffusion surfacique, modélisation, composé organique volatil, réutilisation, système multiconstituant

## **Abstract**

Volatile organic compounds (VOC) represent a chemical risk for workers. Respiratory protective cartridges are effective equipment against vapours exposure. The objective of the present PhD thesis is the modelling of cartridge exposure in more complex situations: presence of vapours mixture and reuse cycle, from a dynamic adsorption experimental study in column bed.

Further to the contribution of R. Chauveau (PhD thesis -24/11/2014), the present manuscript extends the study vapours mixtures adsorption on activated carbon. The second section is devoted to model a cycle use in 3 steps (exposure - storage – reuse), for 6 VOC: acetone, acetonitrile, 2-butanone, cyclohexane, dichloromethane and ethanol. VOC mixtures exposure and kinetic study by the method of perturbative chromatography have been carried out.

The service life is correctly predicted for acetone/ethanol and cyclohexane/heptane mixtures. A deviation has been observed for ethanol/cyclohexane mixture because the adsorption equilibrium has not been accurately reproduced by model. These works have also pointed out inconsistency in the preventive approach which assimilates a mixture exposure to single vapour exposure by the most volatile compound at concentration the sum of that of all components of the mixture.

Regarding the risks related to cartridge reuse, immediate breakthrough upon reuse (IBUR) has been experimentally recorded. This behaviour can be described by a static diffusion model. The mass transfer in the particle by surface diffusion is the main reason. The risk of IBUR is higher for fast diffusing VOC: acetonitrile, acetone and dichloromethane. An assessment is suggested in order to distinguish the properties of the system which can influence the occurrence of IBUR.

## **Key Words**

Respiratory protective cartridge, risk, adsorption, activated carbon, surface diffusion, modelling, volatile organic vapour, reuse, multicomponent system