



HAL
open science

Modélisation multiparamètre du phénomène d'adsorption : détermination du temps de percée des cartouches de masques à gaz

Romain Chauveau

► **To cite this version:**

Romain Chauveau. Modélisation multiparamètre du phénomène d'adsorption : détermination du temps de percée des cartouches de masques à gaz. Alimentation et Nutrition. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0233 . tel-01751295

HAL Id: tel-01751295

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751295>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de DOCTEUR en
Génie de Procédés et des Produits

MODÉLISATION MULTIPARAMÈTRE DU PHÉNOMÈNE D'ADSORPTION POUR LA DÉTERMINATION DES TEMPS DE PERCÉE DES CARTOUCHES DE MASQUES À GAZ

CHAUVEAU Romain

Soutenu publiquement le 24/11/2014 devant le jury composé de :

Rapporteurs

Pierre Le Cloirec	Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie Rennes
Patrice Blondeau	Maître de Conférences à l'Université La Rochelle

Examineurs

Abderrazak Latifi	Professeur à l'Université de Lorraine
Laurent Marchal	Responsable de laboratoire chez Honeywell

Directeur de thèse

Cécile Vallières	Professeur à l'Université de Lorraine
------------------	---------------------------------------

Co-encadrants de thèse

Stéphanie Marsteau	Chargé d'étude à l'Institut National de Recherche et de Sécurité
Georges Grévilot	Directeur de recherche au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés



Thèse réalisée au Laboratoire Réaction et Génie des Procédés
Université de Lorraine
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques
1 rue Grandville
54000 NANCY

Tél : +33 (3) 83 17 51 90

Web : <http://lrgp.univ-lorraine.fr>

Sous la direction de Cécile Vallières cecile.vallieres@univ-lorraine.fr

Co-encadrement Stéphanie Marsteau stephanie.marsteau@inrs.fr

Financement Thèse financée par l'INRS et la région Lorraine

Remerciements

J'adresse mes remerciements à Cécile Vallières pour avoir proposé et dirigé ce doctorat. Son soutien, sa détermination, sa patience et ses conseils ont grandement contribué à la réalisation de ce travail.

Je souhaite également remercier Georges Grévilot pour sa sympathie, sa générosité et son expertise. Ses remarques et commentaires m'ont aidé à comprendre les phénomènes et à bâtir une réflexion sur le sujet.

Je remercie l'ensemble des membres du Jury : le Professeur Patrice Blondeau et le Professeur Pierre Le Cloirec d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse ainsi que le Docteur Laurent Marchal et le Professeur Razak Latifi pour leur participation à ce Jury. Merci également à Georges Grévilot d'avoir accepté d'assister à ma soutenance de thèse.

Merci à tous les membres de l'ancienne équipe GSMP pour ces trois années passées au laboratoire. Merci à Stéphanie Pacault pour sa bonne humeur et ses conseils qui m'ont aidés à relativiser ainsi qu'à Laurence Muhr et Christelle Harscoat-Schiavo pour avoir partagé le quotidien autour d'un bon café.

Merci à Stéphanie Marsteau qui a co-encadré ce travail pour son soutien logistique, son optimisme et son écoute. Je tiens particulièrement à remercier Bruno Galland pour sa disponibilité et son accueil au laboratoire ainsi que Patrick Martin, Eric Silvente, Jennifer Kingler, Sandrine Chazenet, Denis Bémer, Isabelle Sudra sans oublier Anaëlle Cloteaux pour l'accueil chaleureux au sein des locaux de l'INRS.

Je remercie Sébastien Fontana pour sa disponibilité et son aide pour la caractérisation des adsorbants ainsi que Benoit Coasne pour ses conseils et recommandations. Merci également à Roland Solimando pour ses propositions au démarrage de la thèse.

J'adresse aussi mes remerciements à Maxime Dieudonné, Jean-Baptiste Vonner, Brian Baillon et enfin Pierre Loche pour leur investissement au cours de leur stage ou de leur projet de fin d'étude. Leurs expériences constituent une partie du travail expérimental réalisé au cours de ce doctorat.

J'aimerais également remercier tous mes collègues du 3ème étage et plus particulièrement Loïc Leitner pour ces trois années chargées au cours desquelles nous avons partagé le bureau 3 B3 ainsi que de nombreux sandwiches « Gaspard » à la tombée de la nuit. Je garde un bon souvenir de l'ambiance, des gâteaux et des soirées cinéma « Christophe Lambert ».

Un très très grand merci à Olivier Dufaud et à Laurent Perrin pour leur bienveillance tout au long de mon parcours universitaire ainsi qu'à toute l'équipe SAFE pour leur sympathie. Merci également à Thierry Dalstein pour son accueil souriant dans les locaux du master SPIEQ.

Il me reste à remercier quelques très proches collègues qui ont enjoué mon quotidien à Nancy : Aymeric Sève pour son franc parler et pour la combativité qu'il m'a insufflé, Florent Allain pour son écoute et ses cafés sauveteurs sans oublier Lucie Flauder pour son énergie et sa fantaisie.

J'en profite pour remercier les quelques élèves de l'ENSIC avec qui j'ai partagé mes trois dernières années à Nancy : Nicolas, Ahmed, Florence, Guillaume, Adrien et surtout Clément qui a été remarquable au cours de la dernière année.

Merci à mes amis Mehdi Alami, Alexandre Corsini, Olivier Touzalin, Jérémy Harlory, Frederic Sandelli, Jean-François Roux, Adrien Lamibrac, Davy Brié, Renaud Andanson, Anthony Kolciuk, Yoann Maillard, Guillaume Cheron, Antoine Kinder, Thomas Besson, Charles Bablon et Olivier Cohin à qui j'ai pensé au cours de cette quatrième année.

Je tiens à remercier toutes les personnes de CVA Engineering et plus particulièrement Carine Rouillon pour son sens de l'écoute et sa confiance.

J'adresse également mes remerciements aux personnes avec qui j'ai travaillé chez Total : Xavier Marcarian pour m'avoir confié les missions au sein de l'équipe adsorption ainsi que Daniel Mottaghi, John-Richard Ordonez-Varela, Mister Jean-Patrick Bonne, Denis, Yvan, Gilles, Jean-Marc, Christophe, David, Béatrice, Vincent, Nathalie, Thomas, Marie-Claude, Alejandro, François et Michel.

Mes remerciements vont spécialement à Matthieu Loriau et à Christophe Benquet pour leur accueil, leurs conseils et leurs encouragements, ils ont été incroyables.

Je remercie ma famille et ma femme pour le soutien durant toutes ces années.

Enfin, pour n'oublier personne, je remercie tous ceux avec qui j'ai travaillé au cours de ces quatre dernières années.

« Et sinon, quand est-ce que tu finis ta thèse ? »

« [...] »

Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	v
Introduction	1
1 Adsorption pour la prévention du travailleur	7
1.1 Appareils de protection respiratoire	8
1.1.1 Choix d'un appareil filtrant	8
1.1.2 Fonctionnement d'un filtre anti-gaz	10
1.1.3 Temps de claquage d'un filtre anti-gaz	11
1.1.4 Détermination expérimentale du temps de claquage d'un filtre anti-gaz	13
1.2 Phénomène d'adsorption	13
1.3 Matériaux adsorbants	15
1.3.1 Structure poreuse d'un adsorbant	16
1.3.2 Les adsorbants	17
1.3.3 Structure du charbon actif	20
1.4 Isothermes d'adsorption	26
1.5 Boucles d'hystérèses	29
1.6 Modèle dynamique utilisé par les préventeurs : l'équation de Whee- ler Jonas	31
1.7 Théorie de l'équilibre monoconstituant	33
1.7.1 Profil de concentration et front de percée	33
1.7.2 Propagation d'un profil de concentration : cas d'une iso- therme linéaire	33
1.7.3 Propagation d'un front de concentration : cas d'une iso- therme non linéaire	35
1.7.4 Profil de concentration dans la colonne d'adsorption	36

1.7.5	Etablissement de la forme stabilisée : cas d'une isotherme favorable	37
1.8	Théorie de l'équilibre multiconstituant	39
2	Equilibre d'adsorption de composés organiques volatils et d'eau sur charbon actif microporeux	45
2.1	Adsorption gaz-solide	46
2.1.1	Approche cinétique : isotherme de Langmuir	47
2.1.2	Modèles d'équilibres hétérogènes	48
2.2	Adsorption microporeuse solide-gaz	50
2.2.1	Modèle de la solution lacunaire (Vacancy Solution Theory)	50
2.2.2	Théorie du potentiel	52
2.2.2.1	Validité du modèle Dubinin Astakhov	55
2.2.2.2	Validité de l'équation de Dubinin Raduskevitch	56
2.3	Equilibre d'adsorption multiconstituant	63
2.3.1	Equation de Langmuir étendue aux mélanges : approche cinétique	63
2.3.2	Thermodynamique de l'adsorption multiconstituant	65
2.3.3	Théorie IAS	67
2.3.4	Théorie RAST	68
2.3.5	Théorie du potentiel	70
2.4	Sorption de l'eau sur charbon actif microporeux	71
2.4.1	Théorie du potentiel : approche de Dubinin-Astakhov	72
2.4.2	Approche BET	73
2.4.3	Condensation capillaire	76
2.4.4	Modèle de Do : sorption de l'eau et structure de l'adsorbant	78
2.4.5	Limites de l'équation BET en milieu confiné	79
2.5	Conclusion partielle	80
3	Cinétique d'adsorption de composés organiques volatils et de l'eau sur un grain de charbon actif	89
3.1	Mécanismes responsables du transfert de matière des molécules d'adsorbat	89
3.1.1	Approche de Maxwell-Stefan	90
3.1.2	Première loi de Fick	91
3.1.3	Relations entre la loi de Fick et l'équation de MS dans un gaz non idéal multiconstituant	92
3.1.4	Modèle de Darken	93
3.2	Mécanismes de diffusion	94
3.2.1	Diffusion moléculaire	95
3.2.2	Diffusion de Knudsen	96

3.2.3	Diffusion de Poiseuille	96
3.2.4	Diffusion de surface	96
3.3	Processus de diffusion sur un grain de charbon actif	98
3.3.1	Constante de transfert de masse externe	99
3.3.2	Constante de transfert de masse interne	101
3.4	Cinétique d'adsorption monoconstituante dans une particule sphérique homogène	103
3.4.1	Cinétique d'adsorption caractérisée par une isotherme linéaire	103
3.4.2	Cinétique d'adsorption caractérisée par une isotherme non-linéaire	105
3.5	Cinétique d'adsorption sur un grain hétérogène	108
3.6	Cinétique d'adsorption multiconstituant sur un grain homogène . .	109
3.6.1	Equations de Maxwell-Stéfan pour la diffusion binaire : modèle d'équilibre de Langmuir	110
4	Caractérisation de l'adsorbant, matériels et méthodes	115
4.1	Le charbon actif et les méthodes de caractérisation texturale de matériaux microporeux	115
4.1.1	Charbon utilisé	116
4.1.2	Manométrie d'adsorption	116
4.1.3	Détermination de la surface spécifique	119
4.1.4	Détermination de la distribution de taille des pores	119
4.1.5	Caractérisation des mésopores, méthode BJH	121
4.1.6	Caractérisation des micro-mésopores, méthode HK	122
4.1.7	Caractérisation des micropores, méthode NLDFT	122
4.2	Composés organiques volatils étudiés	125
4.3	Montage expérimental pour la mesure d'équilibres d'adsorption . . .	127
4.3.1	Mesure des isothermes d'adsorption	132
4.4	Mesure des fronts de percée mono et bi-constituants	133
4.4.1	Montage expérimental du LRGP	133
4.4.2	Montage expérimental réalisé à l'INRS pour la mesure sur cartouche réelle	137
4.4.2.1	Adsorption dynamique du cyclohexane	137
4.4.2.2	Adsorption dynamique multiconstituante	139
4.4.3	Exploitation des fronts de percée	139
4.4.3.1	Obtention des équilibres	139
4.4.3.2	Obtention des coefficients de diffusion intra-cristallin à partir de l'approche de Levan	141
4.5	Conclusion	142

5	Modélisation de l'adsorption dynamique sur lit fixe de charbon actif	145
5.1	Présentation du modèle de base décrivant l'adsorption dynamique sur lit fixe	146
5.2	Perte de charge dans le lit fixe	148
5.3	Idéalité du réacteur	149
5.4	Modèle cinétique : calcul des constantes de transfert de masse . . .	151
5.4.1	Constante de transfert de masse externe	151
5.4.2	Constante de transfert de masse interne	152
5.5	Modèle cinétique : résolution d'équations différentielles inhérentes au transfert de matière	154
5.5.1	Transfert de matière pour un COV seul : 1ère loi de Fick modifiée	154
5.5.2	Transfert de matière pour un COV seul : résolution numérique de la 2ème loi de Fick	156
5.5.3	Influence du facteur de correction sur la cinétique d'adsorption	159
5.6	Réacteur non-isotherme	161
5.6.1	Description de la colonne d'adsorption	161
5.6.2	Bilan de chaleur sur la colonne d'adsorption	164
5.6.3	Chaleur isostérique d'adsorption	165
5.6.4	Chaleur d'adsorption de l'eau sur charbon actif	168
5.6.5	Chaleur d'adsorption de COV sur charbon actif	170
5.6.6	Coefficient de dilatation thermique	172
5.6.7	Capacité calorifique à pression constante de la phase adsorbée	174
5.6.7.1	Cas des COV	174
5.6.7.2	Cas de l'eau	175
5.7	Modélisation de l'adsorption multiconstituante	175
5.7.1	Bilan de matière sur un réacteur 1D	176
5.7.2	Transfert de matière multiconstituant	176
5.8	Conclusion	178
6	Fronts de percée de composés organiques volatils sur charbon actif	183
6.1	Equilibre d'adsorption	183
6.1.1	Isothermes expérimentales	183
6.1.2	Validité du modèle de Dubinin Raduskevitch	187
6.1.2.1	Isotherme d'adsorption du cyclohexane	187
6.1.2.2	Calcul prédictif des isothermes d'adsorption	188
6.1.2.3	Déterminations du volume microporeux disponible pour chaque molécule	192
6.1.3	Modèle de Langmuir	194
6.2	Fronts de percée sur colonne pilote	196
6.2.1	Résultats expérimentaux	196

6.2.2	Modélisation numérique des fronts de percée	201
6.2.2.1	Présentation du modèle	201
6.2.2.2	Détermination des coefficients LDF	201
6.3	Transfert de matière dans les grains d'adsorbant	206
6.3.1	Résultats	206
6.4	Modélisation des fronts de percée par l'équation du front stable-LDF	211
6.4.1	Dispersion axiale et étalement des fronts de percée	211
6.4.2	Critère certifiant l'établissement de la forme constante	215
6.4.3	Adsorption isotherme	218
6.4.4	Résultats du modèle	220
6.4.5	Conclusion	221
6.5	Fronts de percée monoconstituant sur cartouche de masque à gaz	221
6.5.1	Validité du modèle LDF - front stable: résultats expérimentaux et du modèle sur cartouche réelle	221
6.5.2	Réacteur non isotherme	223
6.5.3	Etablissement de la forme constante (front stable)	224
6.5.4	Ecoulement du fluide dans une cartouche de masque à gaz	225
6.5.5	Validité d'un modèle d'adsorption 1D dynamique isotherme prédictif : utilisation pour l'INRS	227
6.6	Conclusion	230
7	Adsorption dynamique de l'eau sur charbon actif	233
7.1	Equilibre d'adsorption de l'eau sur charbon actif	234
7.1.1	Mesures d'équilibres : résultats expérimentaux	234
7.1.2	Modélisation des isothermes à l'aide du modèle de Dubinin – Serpinski	235
7.1.3	Construction d'un modèle d'équilibre : sorption de l'eau et structure du charbon actif	236
7.1.3.1	Adsorption multicouches aux faibles humidités relatives	236
7.1.3.2	Evaluation de l'épaisseur du film multicouche physisorbé	238
7.2	Détermination expérimentale des fronts de percée d'eau	239
7.3	Modélisation de la dynamique d'adsorption : fronts de percée d'eau	243
7.3.1	Facteur thermodynamique	244
7.3.1.1	Evolution du facteur thermodynamique	244
7.3.1.2	Influence de la température sur les paramètres cinétiques	245
7.3.2	Cinétique d'adsorption de l'eau sur un grain de charbon actif	248
7.3.2.1	Diffusion de surface isotherme pour un équilibre d'adsorption de type V	248

7.3.2.2	Diffusion de surface : modèle non-isotherme sur un grain de charbon actif	256
7.3.3	Cinétique d'adsorption non isotherme de l'eau sur un lit fixe de charbon actif	261
7.3.3.1	Démarche	262
7.3.3.2	Résultats	263
7.3.3.3	Résultats avec un modèle d'équilibre simplifié	267
8	Adsorption dynamique multiconstituante	275
8.1	Adsorption binaire de COV sur lit fixe de charbon actif	275
8.1.1	Fronts expérimentaux sur la colonne du LRGP	275
8.1.2	Fronts expérimentaux sur cartouche réelle	279
8.1.3	Modélisation des fronts de percée binaires	281
8.1.4	Description de la colonne d'adsorption	281
8.1.5	Modèle d'adsorption dynamique	283
8.1.5.1	Choix du modèle d'équilibre multiconstituant	283
8.1.5.2	Approche cinétique	285
8.1.6	Détermination des constantes LDF de codiffusion	287
8.1.6.1	Equations de Maxwell-Stefan pour la diffusion binaire	287
8.1.6.2	Equations de transfert pour la contrediffusion équimolaire	288
8.1.6.3	Détermination des constantes LDF pour la codiffusion, cas non-équimolaire	288
8.1.7	Fronts de percée binaires sur la colonne d'adsorption	292
8.1.8	Fronts de percée binaires sur cartouche réelle	295
8.1.9	Conclusion	297
8.2	Adsorption d'un COV en présence d'humidité	298
8.2.1	Adsorption dynamique pour des RH inférieures à 50%	298
8.2.1.1	Fronts expérimentaux	298
8.2.1.2	Modélisation des fronts à faible RH	300
8.2.2	Adsorption dynamique pour des RH supérieures à 50%	303
8.2.2.1	Fronts expérimentaux	303
8.2.2.2	Modélisation des fronts de cyclohexane en présence d'une humidité importante	305
8.3	Conclusion	308
	Conclusion et perspectives	313

Annexes	325
A Thermodynamique de Gibbs	327
A.1 Condition d'équilibre d'adsorption	327
A.2 Approche de Gibbs	327
A.3 Grandeurs thermodynamiques	328
A.4 Chaleur isostérique d'adsorption	329
A.5 Isothermes d'adsorption de Gibbs	330
A.6 Equations d'état pour la phase adsorbée	330
B Adsorption hétérogène, notion de distribution d'énergie	333
B.1 Exemple détaillé d'isotherme d'adsorption sur une surface nonuni- forme : équation de Langmuir-Freundlich / Sips	333
B.2 Notion de distribution d'énergie	334
C Limites de l'approche de Dubinin-Raduskevitch	337
C.1 Origine de l'approximation	337
C.2 Conséquences de l'approximation	338
D Analyse des résultats de l'IRSST	339
D.1 Equations utilisées	339
D.2 Analyse des résultats	340
E Adsorption de l'eau : de l'adsorption multicouche à la condensation capillaire	343
E.1 Modification de l'équation BET : approche d'Anderson	343
E.2 Théorie de Frenkel-Halsey-Hill	345
E.3 Sorption de l'eau en milieu nanoconfiné	346
E.3.1 Expression de l'énergie libre dans un pore indéformable ou- vert aux deux extrémités de géométrie cylindrique	347
E.3.2 Equation de Young Laplace	347
E.3.3 Equation de Kelvin modifiée	348
F Ecoulement dans une cartouche de masque à gaz	351
F.1 Débit ventilatoire d'un opérateur au travail	351
F.2 Profil de vitesse dans une cartouche de masque à gaz	354
G Fronts de percée simulés	357
G.1 Démarche	357
G.2 Résultats	357
Résumé	363

TABLE DES MATIÈRES

Abstract

367

Introduction

1 Cadre général et objectifs

Lorsqu'un travailleur est soumis à une atmosphère polluée par des vapeurs organiques, une des possibilités pour se protéger est de s'équiper d'un masque équipé d'une cartouche de charbon actif. Ces filtres anti-gaz permettent de piéger par phénomène d'adsorption les molécules toxiques présentes dans l'atmosphère. Se pose alors la question de la durée pendant laquelle le travailleur sera protégé. Des indications peuvent être fournies à l'utilisateur mais celles-ci sont souvent déterminées dans des conditions très différentes de celles de l'utilisation. Dans le cadre de la protection respiratoire du personnel opérant dans une atmosphère chargée en composés organiques volatils, l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) souhaite fournir des informations fiables concernant le temps d'utilisation des cartouches en particulier celles de type A.

Pour ce projet, l'INRS a, en plus de son expertise dans la thématique adsorption, collaboré avec le Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP – UMR 7274 CNRS Université de Lorraine) afin d'acquérir des connaissances en vue de développer une solution pratique pour conseiller sur le temps d'utilisation d'une cartouche de masque à gaz.

L'INRS a mis en ligne une application du nom de PREMEDIA qui permet aux utilisateurs de déterminer les temps de fonctionnement des cartouches de masques à gaz. D'autres instituts nationaux proposent ce type de conseils, l'institut canadien IRSST a par exemple mis en ligne un logiciel du nom de SATURISK. Ces logiciels reposent sur l'utilisation de l'équation de Wheeler-Jonas et utilisent des corrélations, en particulier celles de Wood. Les calculs sont possibles pour une quantité importante de composés organiques volatils (COV) et pour des cartouches dont les spécificités sont présentes dans la base de données du logiciel. Les durées de vie sont calculées pour des conditions d'utilisation relativement simples : un seul composé adsorbable présent dans l'atmosphère, une humidité relative faible, une géométrie de cartouche définie à l'avance. . . De nombreux paramètres conditionnent le temps

de fonctionnement d'une cartouche : la concentration de la substance toxique dans l'atmosphère de travail, la température, le débit ventilatoire de l'utilisateur, la présence d'un ou plusieurs copolluants et enfin l'humidité relative de l'air respiré. L'équation de Wheeler-Jonas utilisée ne permet pas de tenir compte de tous ces paramètres..

L'objectif de cette thèse co-financée par l'INRS et la région Lorraine, est de développer un modèle numérique permettant de déterminer le temps de percée des cartouches de masques à gaz en prenant en compte les paramètres précédemment cités. Intégrée à l'équipe Génie des Séparations en Milieux Poreux, la grande majorité des travaux ont été réalisés au LRGP.

2 Contributions

L'équation de Wheeler-Jonas fréquemment utilisée par les préventeurs est une équation empirique que ne permet pas de prendre en compte la présence d'un copolluant et celle plus particulière de l'humidité. Pour développer un modèle qui puisse prendre en compte ces paramètres, nous avons choisi d'écrire les équations partielles de transfert de matière et de chaleur.

L'ensemble du travail a été réalisé sur des cartouches de masque à gaz de type A fournies par la société Spérian. La première étape a consisté à développer le modèle lorsqu'un seul COV est en présence. Une dizaine de COV a été choisi permettant de représenter des familles chimiques différentes couramment utilisées dans l'industrie. Les COV sélectionnés possèdent des caractéristiques physico-chimique (température d'ébullition, masse molaire, parachors, ...) variant dans une large gamme. Pour chacun de ces composés des isothermes de sorption ont été mesurées en utilisant une technique statique (gravimétrie) et une technique dynamique (mesures de fronts de percée). Les isothermes obtenues ont toutes été modélisées par des modèles classiques : l'équation de Langmuir et l'équation de Dubinin Raduschkevich. Celle-ci est fréquemment utilisée pour son caractère prédictif et une étude poussée sur son utilisation a été réalisée.

Si l'équilibre est un paramètre important pour la prédiction de temps de percée, les coefficients de transfert entre la phase gaz et la phase adsorbée le sont aussi car ils influencent la courbure du front de percée et par conséquent le temps de claquage qui correspond au temps pour lequel la concentration en sortie vaut 10% de la concentration en entrée.

Pour chaque COV, des fronts de percée expérimentaux ont été mesurés pour des

concentrations en entrée différentes sur une installation expérimentale spécifiquement conçue et réalisée au LRGP. Cette installation fonctionne avec une colonne contenant une quantité réduite (quelques grammes) de charbon permettant de représenter correctement ce qui se passe dans une cartouche réelle mais également de multiplier les mesures dans un temps acceptable. Ces fronts ont tous été représentés par un modèle basé sur les équations différentielles couplées de transfert de masse et transfert de chaleur en utilisant l'approche Linear Driving Force qui est adaptée au problème. La résolution des équations différentielles a été faite en utilisant Comsol Multiphysics. Ce travail conséquent nous a permis d'obtenir une base de données importante de constantes de transfert de masse des COV dans le charbon actif. Dans la littérature, les fronts de percée sont souvent représentés en utilisant l'équation de LeVan. Cette équation, facilement utilisable, repose sur des hypothèses fortes. Une étude complète a été menée pour prouver que cette équation était utilisable dans ce cas.

Le modèle développé dans cette thèse devant prendre en compte l'influence de l'humidité, une étude complète et similaire a été menée dans un deuxième temps sur l'eau. Des mesures d'équilibre gravimétriques et par fronts de percée ont été réalisées. Une réflexion a été menée sur le modèle d'équilibre à considérer pour comprendre et décrire correctement l'équilibre de sorption à l'interface eau-charbon actif. La caractérisation texturale de l'adsorbant (surface BET et distribution de tailles de pores) doit être prise en considération pour expliquer le phénomène de condensation capillaire dans les pores. Une réflexion menée sur le choix de l'équation de transfert a permis d'implémenter correctement le modèle numérique. Les fronts de percée ont pu être modélisés sur la gamme complète d'humidité.

L'étude s'est poursuivie avec l'étude de l'adsorption dynamique multiconstituante qui a été étudiée selon deux axes. Dans un premier temps, l'adsorption de deux COV a été étudiée à la fois sur le montage expérimental réalisé au LRGP mais également sur un montage expérimental de l'INRS utilisant des cartouches réelles. L'influence de l'humidité sur l'adsorption d'un COV de référence : le cyclohexane a également été étudiée. Dans chaque cas, des mesures d'équilibre par fronts de percée ont été réalisées.

Pour l'étude de l'adsorption COV-COV, des mesures ont été réalisées sur deux mélanges. Le premier de type COV apolaire - COV apolaire (heptane - cyclohexane) a été utilisé sur le montage expérimental de laboratoire et sur les cartouches réelles. Le second mélange étudié avec deux COV polaires : l'éthanol et l'acétone n'a été utilisé que sur les cartouches réelles. Le modèle d'équilibre utilisé reprend les données d'équilibre déterminées avec les corps purs. Le transfert de matière a été

modélisé à l'échelle du grain de charbon actif pour expliquer le transfert de matière multiconstituant. Cette démarche a permis d'extraire des constantes de diffusion de type LDF adaptée à chacune des étapes de transfert dans le lit fixe et ainsi de modéliser les fronts de percée en multiconstituant de façon totalement prédictive.

Pour l'adsorption eau-cyclohexane, les mesures expérimentales de fronts de percée sur toute la gamme d'humidité et avec des concentrations d'entrée variable en COV ont fait ressortir deux comportements différents en fonction de l'humidité relative. Un modèle a dû être proposé pour chacun des cas de figure en utilisant les données d'équilibre et de transfert déterminées respectivement avec le cyclohexane seul et l'eau seule.

3 Organisation de la thèse

La thèse comprend huit chapitres réparti dans trois parties.

La première partie de la thèse, à savoir les trois premiers chapitres, présente l'état de l'art. Le premier chapitre rassemble les travaux existants dans le domaine de la prévention pour prévoir le temps de claquage des filtres piégeant les vapeurs toxiques par adsorption. Les notions importantes pour la construction d'un modèle numérique à savoir l'équilibre d'adsorption et le transfert de matière en milieu poreux ont été étudiés en détails et sont rassemblés respectivement dans les chapitres 2 et 3. La deuxième partie présente les montages expérimentaux développés et conçus pour la thèse (dans le chapitre 4) ainsi que le modèle développé (chapitre 5). La troisième et dernière partie détaille les résultats expérimentaux obtenus. Le chapitre 6 rassemble les résultats d'équilibre et dynamique obtenus sur les 10 COV utilisés en corps purs. Le chapitre 7 compile l'ensemble des résultats pour l'eau seule. Les isothermes d'équilibre, les fronts de percée mais aussi le modèle spécifiquement développé y sont présentés. Les mesures réalisées sur les mélanges COV-COV mais aussi COV-eau ainsi que leur modélisation sont présentées dans le chapitre 8.

Le titre des chapitres sont récapitulés dans le tableau suivant :

Chapitre	Titre	Contenu
1	Adsorption pour la prévention du travailleur	Etat de l'art
2	Equilibre d'adsorption de composés organiques volatils et d'eau sur charbon actif microporeux	
3	Cinétique d'adsorption de composés organiques volatils et d'eau sur un grain de charbon actif	
4	Caractérisation de l'adsorbant, matériels et méthodes	Matériels, méthodes et modèle
5	Modélisation de l'adsorption dynamique sur lit fixe de charbon actif	
6	Fronts de percée de composés organiques volatils sur charbon actif	Résultats
7	Adsorption dynamique de l'eau sur charbon actif	
8	Adsorption dynamique multiconstituante	

Chapitre 1

Adsorption pour la prévention du travailleur

La protection des salariés travaillant dans une atmosphère chargée en Composés Organiques Volatils (COV) est assurée par l'utilisation d'appareils de protection respiratoire. Dans le cas d'un appareil filtrant, l'opérateur est protégé par un masque muni d'une ou plusieurs cartouches remplies de charbon actif. Ce type de charbon possède une structure poreuse à très haute surface spécifique qui lui permet de piéger le polluant gazeux par des phénomènes d'adsorption.

Prévoir le temps de fonctionnement optimal d'un appareil de protection respiratoire constitue un des objectifs de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS). La prédiction du temps de percée des cartouches de masques à gaz exposées à des COV en milieu sec est généralement réalisée à l'aide du modèle dynamique Wheeler Jonas [1]. Cette équation nécessite le calcul d'une constante cinétique k_v à l'aide de corrélations [2-5] et de la quantité adsorbée à l'équilibre. Bien que répandue, l'équation de Wheeler Jonas présente des inconvénients majeurs. Par exemple, elle n'est pas applicable aux mélanges de COV. Il est cependant possible de proposer des modèles d'adsorption dynamiques à plusieurs constituants où le transfert de matière est représenté avec l'approche Linear Driving Force (LDF) [6-10].

Ce chapitre présente dans un premier temps le fonctionnement et les conditions d'utilisation d'un masque à gaz. L'adsorption est ensuite développée sur le plan phénoménologique. L'équation de Wheeler Jonas ainsi que l'approche Linear Driving Force seront explicitées par la suite.

1.1 Appareils de protection respiratoire

Les appareils de protection respiratoire ont pour objectif de protéger l'utilisateur d'un risque d'inhalation d'un air pollué par des gaz, vapeurs, poussières, aérosols ou par un air appauvri en oxygène [11]. L'appareil de protection est muni d'une pièce faciale qui peut être constituée d'un demi-masque, d'un masque complet, d'un casque ou encore d'une cagoule comme présenté sur la figure 1.1.1

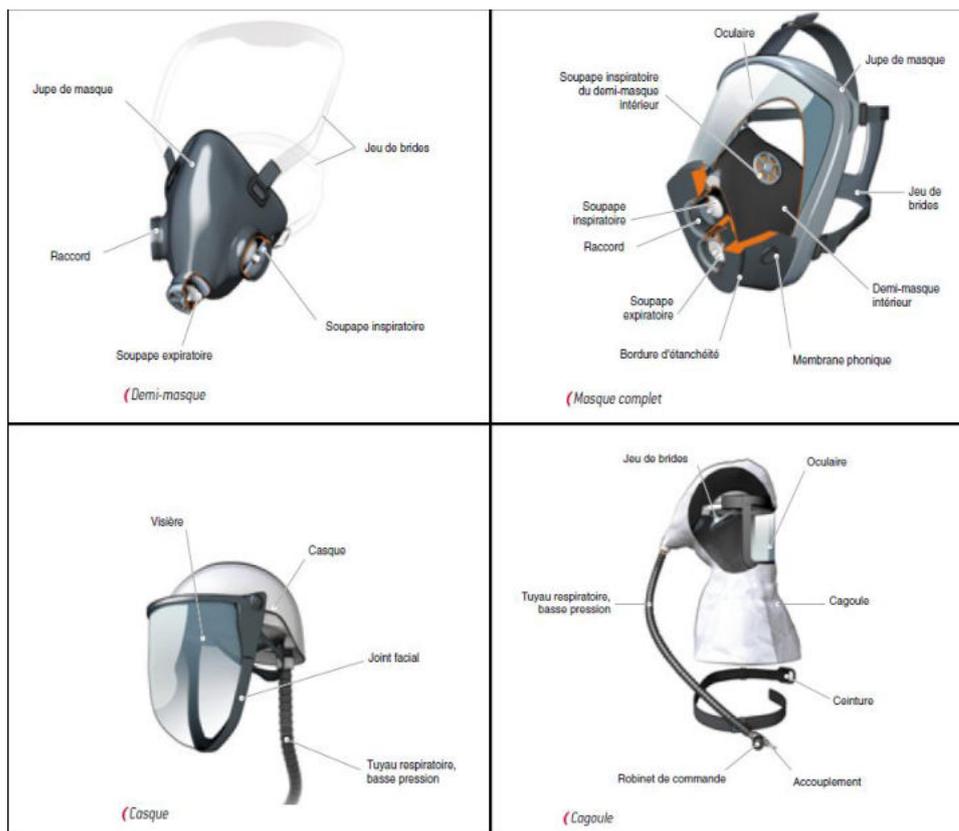


FIGURE 1.1.1 – Exemple de pièces faciales pour la protection respiratoire

Deux catégories d'appareils se distinguent : les appareils filtrants ont pour objectif d'épurer l'air ambiant tandis que les appareils isolants fournissent un apport d'air ou d'oxygène depuis une source non contaminée. Un intérêt plus particulier est porté à la première catégorie qui utilise une cartouche filtrant l'air pollué.

1.1.1 Choix d'un appareil filtrant

L'appareil filtrant a pour fonction d'épurer l'air contaminé, il peut être constitué d'un masque filtrant anti-poussières ou bien muni de filtres anti-gaz pour capter

les molécules toxiques par adsorption. Lorsque la concentration du constituant toxique dans l'air de travail dépasse soixante fois la valeur limite d'exposition professionnelle (VLE), il est nécessaire d'utiliser un appareil de protection respiratoire isolant l'utilisateur de l'air ambiant. La figure 1.1.2 récapitule la démarche à adopter pour choisir un moyen de protection adapté aux conditions d'intervention dans l'air contaminé.

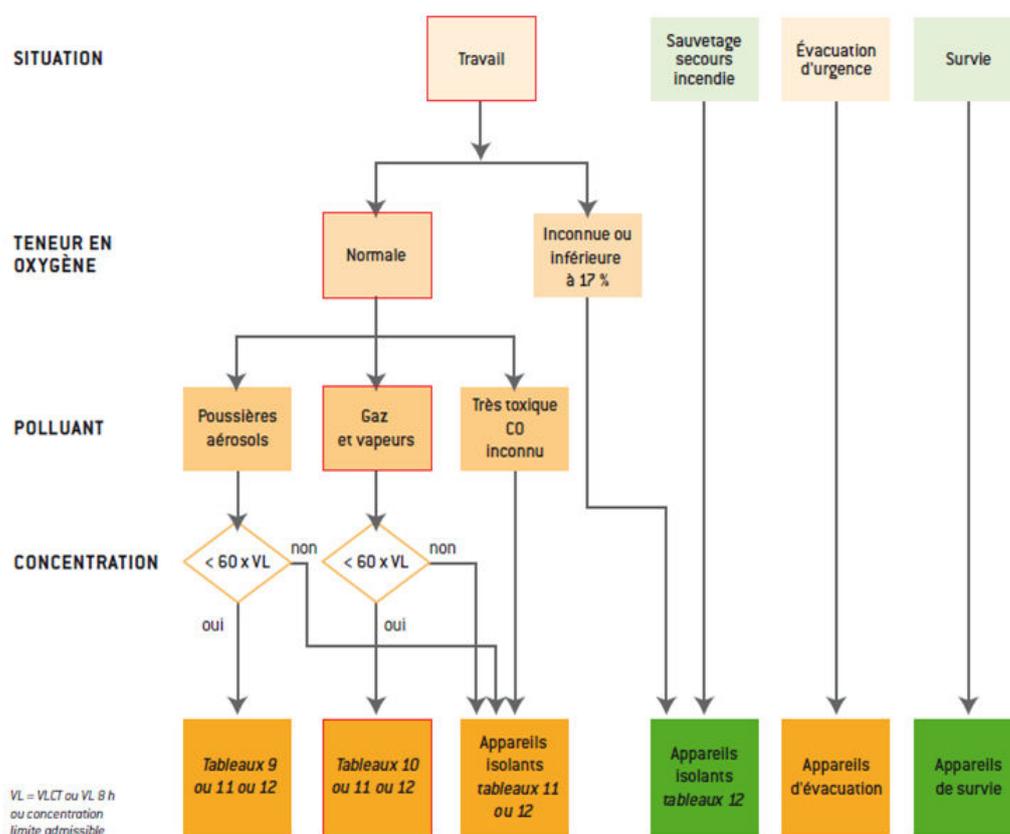


FIGURE 1.1.2 – Choix d'un appareil de protection respiratoire

1.1.2 Fonctionnement d'un filtre anti-gaz

Le filtre anti-gaz est constitué de charbon actif, un matériau à très haute surface spécifique permettant de piéger les molécules toxiques par phénomène d'adsorption.

Un filtre anti-gaz est représenté sur la figure 1.1.3.



FIGURE 1.1.3 – Schéma d'un filtre anti-gaz

Dans le cas où le filtre anti-gaz est recommandé, il convient de choisir parmi 8 classes détaillées dans la table 1.1.

Type	Couleur	Domaine d'utilisation
A	Marron	Gaz et vapeurs organiques (PE > 65°C)
B	Gris	Gaz et vapeurs inorganiques (sauf le monoxyde de carbone)
E	Jaune	Dioxyde de soufre et autres gaz et vapeurs acides
K	Vert	Ammoniac et dérivés organiques aminés
HgP3	Rouge + Blanc	Vapeur de mercure
NOP3	Bleu + Blanc	Oxydes d'azote
AX	Marron	Gaz et vapeurs organiques (PE < 65°C)
SX	Violet	Composés spécifiques désignés par le fabricant

Tableau 1.1 – Catégories des filtres anti-gaz

Dans le cas des vapeurs ou gaz organiques c'est à dire pour les cartouches de type A et AX, les molécules toxiques sont piégées par physisorption.

Pour les filtres de catégorie B, E, K, NO ou encore Hg, c'est le phénomène de chimisorption qui permet de capturer les molécules à risques.

Dans cette situation le charbon actif est dopé par ajout de groupements réactifs interagissant avec la molécule spécifique à capturer. En dehors des types AX et SX, les filtres anti-gaz possèdent une classe associée à leur capacité de piégeage du

polluant. Ainsi un filtre anti-gaz de classe 1 est une cartouche possédant une faible capacité. La classe 2 est associée aux cartouches de capacité moyenne tandis que la classe 3 désigne une cartouche à forte capacité.

En fonction de la concentration de polluant dans l'atmosphère, le choix de la pièce faciale ainsi que le type de ventilation (libre ou assistée) est détaillé table 1.2.

Concentration ne dépassant pas	Appareils classés par degré de protection croissante
5 x VLEP	casque ou cagoule à ventilation assistée de classe TH1 et filtres anti-gaz de classe 1,2 ou 3
10 x VLEP	demi-masque filtrant à usage unique avec filtres anti-gaz de classe 1,2 ou 3
	demi-masque avec filtres anti-gaz de classe 1,2 ou 3
	masque ou demi masque à ventilation assistée de classe TM1 et filtres anti-gaz de classe 1,2 ou 3
20 x VLEP	casque ou cagoule à ventilation assistée de classe TH2 et filtres anti-gaz de classe 1, 2 ou 3
	masque ou demi masque à ventilation assistée de classe TM2 et filtres anti-gaz de classe 1,2 ou 3
	masque complet et filtres anti-gaz de classe 1,2 ou 3
40 x VLEP	casque ou cagoule à ventilation assistée de classe TH3 et filtres anti-gaz de classe 1, 2 ou 3
40 x VLEP ou 60 x VLEP	masque complet à ventilation assistée de classe TM3 et filtres anti-gaz de classe 1,2 ou 3

Tableau 1.2 – Choix d'un appareil filtrant anti-gaz

1.1.3 Temps de claquage d'un filtre anti-gaz

La capacité d'adsorption du charbon actif étant limitée, la cartouche de masque à gaz possède un temps de service qui va dépendre des conditions d'utilisation de la protection respiratoire. Le profil de concentration du polluant en aval du filtre anti-gaz en fonction du temps est appelé courbe de percée. Une courbe de percée type est représentée sur la figure 1.1.4. A saturation le filtre anti-gaz laisse totalement passer l'air pollué, il n'est alors plus d'aucune utilité. Le temps de claquage est défini comme le temps au bout duquel la concentration de polluant dans l'air filtré dépasse une certaine concentration critique, en général un dixième de la concentration d'entrée. Celui-ci dépend de nombreux paramètres comme le débit ventilatoire de l'utilisateur, l'humidité dans l'air, la concentration et le type de polluant présent dans l'air, la température ou encore la présence de copolluants.

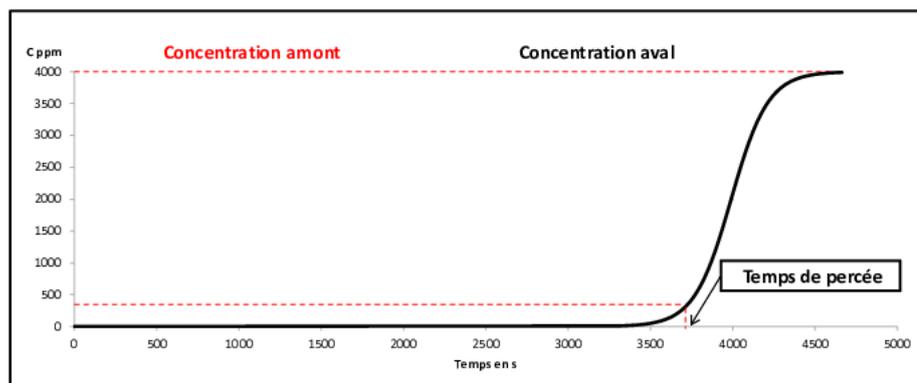


FIGURE 1.1.4 – Courbe de percée type

Des temps de claquages minimums pour les filtres-anti gaz peuvent être transmis aux utilisateurs à titre indicatif. Il s'agit de temps minimums requis par la norme française NF EN 14387 + A1 pour les fabricants de cartouches. Les temps et conditions opératoires sont explicitées pour les filtres anti-gaz de type A et AX en ventilation libre dans la table 1.3.

Filtre	Gaz d'essai	C_{amont} (ppm)	Temps minimal de claquage (min)
A1	Cyclohexane	1000	70
A2	Cyclohexane	5000	35
A3	Cyclohexane	8000	65
AX	Diméthyléther	500	50
AX	Isobutane	2500	50

Tableau 1.3 – Temps minimums requis par la norme française NF EN 14387 + A1

Ces temps de percée sont mesurés pour un débit de passage constant de 30 L/min à 20°C à 70% d'humidité relative. En ventilation assistée, les temps minimums sont récapitulés dans la table 1.4.

Filtre	Gaz d'essai	C amont (ppm)	Temps minimal de claquage (min)
A1	Cyclohexane	500	70
A2	Cyclohexane	100	70
A3	Cyclohexane	5000	35

Tableau 1.4 – Temps minimums requis pour les appareils à ventilation assistée par la norme NF EN 14387+A1

1.1.4 Détermination expérimentale du temps de claquage d'un filtre anti-gaz

La plupart des tests réalisés par les préventeurs des différents pays pour déterminer les temps de claquage des filtres anti-gaz sont effectués à débit d'air constant compris entre 20 et 40 L/min. La table 1.5 précise quelques conditions opératoires.

Organisme	Pays	Débit ventilatoire	Température	Humidité Relative
		(L/min)	(°C)	(%)
NIOSH [12]	Etats-Unis	33,7-37	23-25	45-89
IRSST [13]	Canada	24-36	25	40
INRS [14]	France	30	20	0-65
JNIOH [15]	Japon	30	20-25	30-70

Tableau 1.5 – Conditions expérimentales de tests de claquage réalisés par différents organismes préventeurs

La connaissance de la quantité adsorbée à l'équilibre du composé organique volatil sur le charbon actif contenu dans la cartouche est une donnée indispensable à la détermination du temps de percée du filtre anti-gaz. De nombreux travaux expérimentaux ont permis de constituer une base de données de fronts de percée [16-19] pour différentes cartouches et différents constituants à différentes concentrations, seuls ou en mélanges. Ces données ont permis de valider un modèle d'équilibre d'adsorption prédictif : l'équation de Dubinin-Raduskevitch [20-21]. Expérimentalement, les organismes préventeurs réalisent généralement des manipulations permettant d'accéder non pas au temps stoechiométrique mais au temps de percée à 10%, c'est-à-dire le temps permettant d'atteindre en sortie de cartouche une concentration égale à un dixième de la concentration d'entrée. Comme indiqué précédemment, les cartouches de masques à gaz permettent de capturer les polluants grâce au phénomène d'adsorption.

1.2 Phénomène d'adsorption

L'adsorption d'une molécule à la surface d'un solide est la conséquence d'une interaction de type Van der Waals. De nature attractive, ces interactions sont responsables du phénomène de physisorption. Dans une molécule, chaque atome possède un nuage électronique dont la densité est variable. Cette disparité électronique engendre dans la molécule la création ponctuelle de charges partielles elles-mêmes à l'origine de moments dipolaires transitoires. Bien que fluctuante, l'interaction de ces moments dipolaires conduit à une attraction permanente que London [22] a caractérisée sous la forme d'une énergie potentielle d'interaction :

$$E_{LONDON} = -\frac{3}{2} \frac{h v_1 v_2}{v_1 + v_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (1.2.1)$$

h	Constante Planck en $m^2 kg s^{-1}$
v_i	Fréquence des oscillations des électrons de l'atome i en Hz
α_i	Polarisabilité de la molécule en $C^2 m^2 J^{-1}$
ϵ_0	Permittivité du vide en $m^{-3} kg^{-1} s^4 A^2$
r	Distance séparant le centre des molécules en m

Il existe également deux autres forces d'origine dipolaire dont l'énergie est globalement inférieure à l'énergie citée ci-dessus : il s'agit de l'énergie potentielle de Debye et de l'énergie potentielle de Keesom. La première quantifie l'énergie engendrée par la polarisation mutuelle de deux molécules tandis que la seconde caractérise l'interaction directe entre les deux moments dipolaires chacun étant propre à une molécule :

$$E_{DEBYE} = -\frac{\alpha_1 \alpha_2 \kappa_1^2 \kappa_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (1.2.2)$$

κ_i	Moment dipolaire en $C.m$
------------	---------------------------

$$E_{KEESOM} = -\frac{2}{3k_B T} \frac{\kappa_1^2 \kappa_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (1.2.3)$$

k_B	Constante de Boltzmann en $m^2 kg s^{-2} K^{-1}$
T	Température en K

Les interactions moléculaires sont de type attractif, l'énergie potentielle entre deux molécules varie en $\frac{1}{r^6}$. Ainsi les molécules se rapprochent puis se repoussent lorsqu'elles entrent en contact. Lennard-Jones ajoute intuitivement un terme répulsif en $\frac{1}{r^{12}}$ pour caractériser l'énergie potentielle globale du système :

$$E_{LENNARD-JONES} = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}} \quad (1.2.4)$$

A grande distance inter-molécule cette énergie est nulle, à très faible distance le terme répulsif l'emporte sur le terme attractif. Il existe une position d'équilibre en r_0 pour laquelle l'énergie est minimale. Le paramètre a est la somme des trois termes cités plus haut, le paramètre b est choisi de façon à obtenir une valeur de r_0 convenable : 3 à 4 10^{-10} m. L'interaction entre deux molécules est faible, en revanche l'interaction entre une molécule et un solide correspond à une somme d'interactions entre la molécule et les molécules du solide constituant la surface à proximité de la molécule. Ce minimum de potentiel est de l'ordre de quelques

kJ mol^{-1} , il constitue une grandeur qu'on appelle énergie d'adsorption. L'état physisorbé de la molécule par rapport au solide correspond à la distance pour laquelle la molécule est stable. A titre d'illustration, l'énergie potentielle de Lennard-Jones est représentée sur la figure 1.2.1.

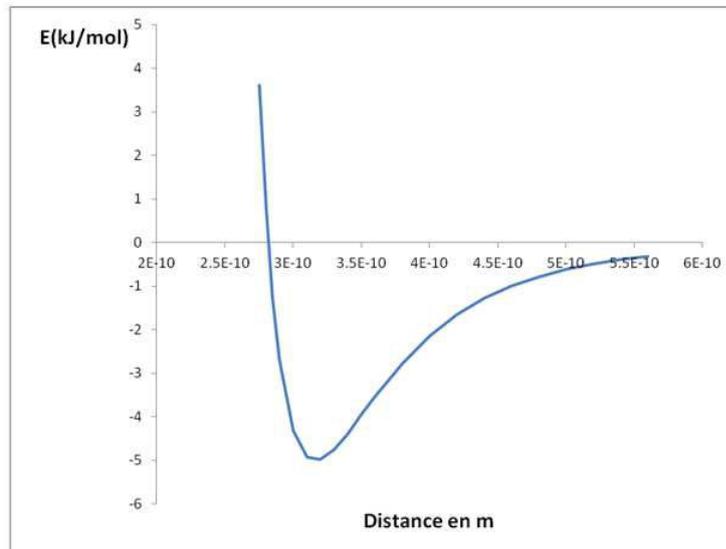


FIGURE 1.2.1 – Energie potentielle de Lennard-Jones

Une molécule sera préférentiellement physisorbée à proximité d'un solide doté d'une surface spécifique importante. Ainsi la géométrie du solide est un facteur qui conditionne sa capacité d'adsorption. Les énergies mises en jeu au cours d'une réaction de physisorption peuvent valoir jusqu'à 50 kJ mol^{-1} . On parle de chimisorption lorsqu'une liaison chimique se forme entre le solide et la molécule adsorbée, il s'agit d'une véritable réaction chimique dans laquelle l'énergie dégagée peut valoir quelques centaines de kJ mol^{-1} . L'étude menée se concentre sur la physisorption qui, contrairement à la chimisorption, est réversible.

1.3 Matériaux adsorbants

Bien que le phénomène d'adsorption soit susceptible de se manifester à la surface de n'importe quel solide inerte vis à vis des molécules d'adsorbat, ce phénomène

n'est considérable qu'à condition que le solide possède une structure poreuse développée et par conséquent une surface spécifique importante. La surface spécifique d'un adsorbant dépasse généralement les $200 \text{ m}^2/\text{g}$ et excède rarement les $2000 \text{ m}^2/\text{g}$. Cependant, le choix d'un bon adsorbant n'est pas uniquement lié à la valeur de sa surface spécifique mais également à sa capacité d'adsorption vis à vis d'un adsorbat et à sa cinétique. La capacité d'adsorption d'un adsorbant pour un adsorbat va dépendre de la température et de la pression du système, de la concentration en adsorbat, de la présence d'autres constituants susceptibles de s'adsorber. Une première partie revient sur quelques définitions inhérentes à la structure poreuse d'un adsorbant. Sont présentés par la suite les adsorbants les plus utilisés dont le charbon actif, objet de la présente étude.

1.3.1 Structure poreuse d'un adsorbant

La surface spécifique élevée de l'adsorbant est la conséquence d'une structure poreuse microscopique. Dans la classification IUPAC [23], les pores sont divisés en trois catégories :

- Les macropores ont un diamètre supérieur à 50 nm. Ce sont des pores de grandes tailles pour lesquels la surface peut être assimilée à une surface plane.
- Les mésopores ont un diamètre compris entre 2 nm et 50 nm. Il s'agit de pores intermédiaires où l'adsorption multicouche peut être envisagée et où la notion de confinement peut être favorable au phénomène de condensation capillaire surtout pour les mésopores les plus fins. Le phénomène d'hystérèse observé par manométrie d'adsorption à l'azote à 77K sur un adsorbant met en évidence la présence de ces mésopores.
- Les micropores ont un diamètre inférieur à 2 nm. A cette échelle une molécule d'adsorbat est soumise aux champs de force des deux parois du pore. L'interaction est par conséquent plus forte qu'à la surface d'un mésopore ou d'un macropore comme représentée sur la figure 1.3.1. Parmi les micropores sont distingués les supermicropores dont le diamètre est compris entre 0,7 nm et 2 nm et les ultramicropores dont la taille est inférieure à 0,7 nm.

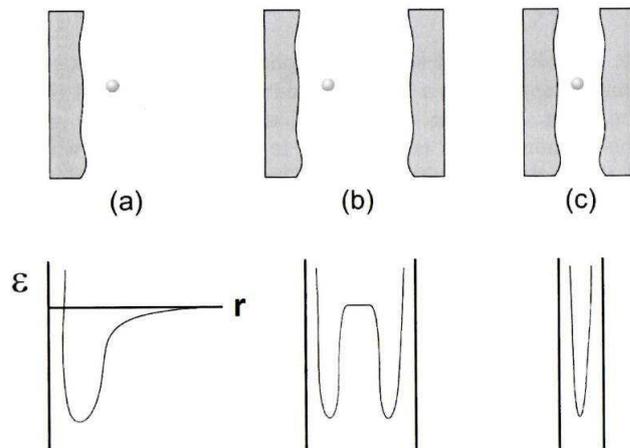


FIGURE 1.3.1 – Potentiel de Lennard Jones ε en fonction de la distance r à la paroi pour
 (a) Un macropore
 (b) Un mésopore
 (c) Un micropore
 D'après [24]

1.3.2 Les adsorbants

Les adsorbants les plus répandus dans le domaine de la physisorption de gaz sont les zéolithes, le gel de silice, l'alumine activée, les nanotubes de carbone, les Metal Organic Frameworks (MOF) et enfin les charbons actifs.

Zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates microporeux de formule globale $(AlO_2M, nSiO_2)$ où M est souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Les zéolithes peuvent être utilisées comme adsorbants ou catalyseurs. En tant qu'adsorbant, elles disposent d'une surface spécifique comprise en 100 et 800 m^2/g et permettent par tamisage de retenir préférentiellement un adsorbat. Ses applications sont assez vastes : déshumidification de l'air, séparation oxygène / azote, traitement des vapeurs de COV, séparation d'hydrocarbures, purification du dihydrogène, purification et ou désulfuration du gaz naturel ...

Gels de silice

Le gel de silice est un hydroxyde de silicium synthétique $Si(OH)_4$ amorphe. Deux grandes familles se distinguent : les gels de silice macroporeux et les microporeux. Ces écarts de texture poreuse sont liés aux méthodes de préparation employées pour les synthétiser. Vues leurs propriétés hydrophiles, les gels de silice sont utilisés pour des opérations de séchage au même titre que les alumines activées. Les gels de silice sont également utilisés comme phase stationnaire pour la chromatographie. La surface spécifique des gels macroporeux varient entre 300 et 400 m^2/g . Pour les gels microporeux, la surface spécifique varie plutôt entre 600 et 800 m^2/g .

Alumines activées

L'alumine activée généralement à 1000°C est principalement utilisée pour ses propriétés hydrophiles permettant de sécher des gaz ou des liquides. Sa surface spécifique avoisine les 300 - 400 m^2/g . Il s'agit d'une forme déshydratée de l'hydroxyde d'aluminium III. En phase liquide cet adsorbant permet de piéger des composés organiques volatils présent dans l'eau comme les hydrocarbures chlorés. L'alumine activée est également connue pour purifier l'air ambiant de l'eau et du dioxyde de carbone. Elle est dans ce cas utilisée dans un procédé dans lequel la régénération se fait en élevant la température ou en abaissant la pression (Temperature Swing Adsorption ou Pressure Swing Adsorption). La société Air liquide l'utilise par exemple pour prétraiter l'air avant séparation cryogénique.

Nanotubes de carbones

Les nanotubes de carbone sont une forme allotropique du carbone appartenant à la famille des fullerènes. Ce sont les premiers produits issus de la nanotechnologie en vue d'une application industrielle. Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés mécaniques et électroniques très intéressantes. L'isotherme à marches dite de type VI, caractéristique de l'adsorption sur une surface uniforme, est généralement observée lorsque le nanotube est mis en contact avec un adsorbat tel que le diazote ou l'argon. L'adsorption se fait alors couche après couche ce qui explique l'isotherme à marches. Une des principales application en développement est le stockage du dihydrogène.

Metal-Organic Frameworks (MOF)

Les MOF sont des adsorbants hybrides organiques-inorganiques récents constitués de centres métalliques reliés entre eux par des ligands organiques. Les pro-

priétés des MOF sont très variées du fait qu'il existe une gamme extrêmement étendue de structures cristallines. Si ces matériaux semblent prometteurs dans des applications industrielles comme la séparation ou le stockage, ces adsorbants ont généralement pour inconvénient de présenter un domaine de stabilité en température et en pression assez restreint.

Des études de vieillissement doivent encore être menées afin de vérifier de la tenue mécanique du MOF. L'humidité de l'air ou la présence de composés soufrés peut également engendrer une dégradation du matériau [25].

Pour des procédés d'adsorption en lit fixe, un autre aspect à prendre en considération est la perte de charge. En effet les MOF se présentent souvent sous la forme de poudres ou de billes fines [26]. Depuis quelques années, certains MOF existent sous la forme de grains (billes ou pellets).

De récentes études s'intéressent également aux performances de membranes imprégnées de MOF pour la séparation des gaz [27]. Les MOF en poudres coulés dans des polymères pourraient, par exemple, nettement améliorer la sélectivité des membranes.

Charbons actifs

Le charbon actif est issu de matériaux naturels dont la structure biologique est à l'origine d'une distribution de pores aléatoire (macropores, mésopores et micropores). L'activation du charbon se fait au dioxyde de carbone ou à la vapeur d'eau à haute température, elle permet d'augmenter la porosité du matériau qui devient adapté aux problématiques d'adsorption. Son utilisation date de l'Antiquité et ses applications concernent la dépollution de l'eau et de l'air. Contrairement au graphite, le charbon actif possède une structure de cristaux aléatoire, les espaces entre ces cristaux sont parfois assimilés à des pores cylindriques tortueux. La surface spécifique d'un charbon varie entre 600 et 1500 m^2/g , la surface occupée par les micropores représente généralement plus de 95% de la surface totale du solide, le volume des micropores varie entre 0,15 et 0,70 cm^3/g . Le charbon actif se présente sous la forme d'une poudre ou bien sous la forme de granulés. Les granulés sont couramment utilisés dans les filtres à air. Il est possible de régénérer le charbon actif soit en le chauffant soit en le mettant sous vide.

Vu le faible coût du charbon actif, il est particulièrement utilisé dans l'industrie. En phase liquide il peut permettre de traiter des effluents ou de décolorer des liquides. En phase gaz il peut désodoriser, capturer le dioxyde de carbone, retenir des COV.

1.3.3 Structure du charbon actif

Le charbon actif est principalement formé d'atomes de carbone. Pour comprendre le comportement d'un solide constitué de carbone, il est important de connaître son état d'hybridation. Dans l'approche orbitale, l'atome de carbone dont le numéro atomique est de 6, possède 3 grandes formes d'orbitales hybridées : sp^3 , sp^2 et sp . Ces différentes hybridations sont à l'origine des trois structures naturelles à base de carbone : le diamant, le graphite et les carbynes. Par conséquent, il existe différentes formes cristallines à base de carbone, on parle de huit variétés allotropiques, les trois naturelles précédemment citées plus le carbone amorphe et quatre formes artificielles à savoir 3 types de fullerènes et les nanotubes de carbone. La figure 1.3.2 présente les huit variétés allotropiques évoquées précédemment.

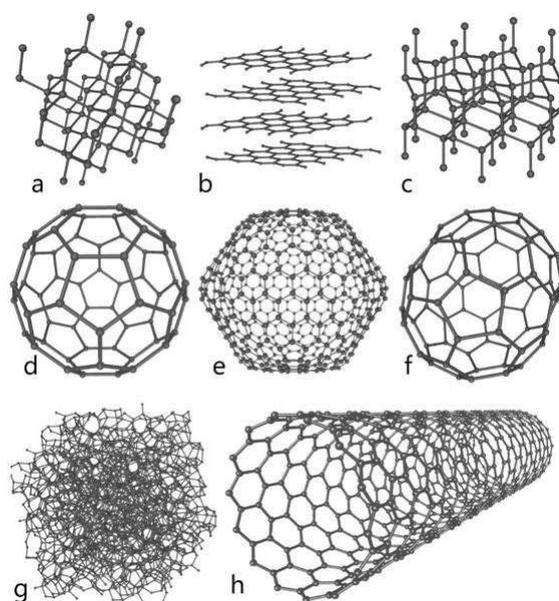


FIGURE 1.3.2 – Variétés allotropiques du carbone

a) Diamant, b) Graphite, c) Lonsdaléite, d) Fullerène C60, e) Fullerène C540, f) Fullerène C70, g) Carbone amorphe, h) Nanotube de carbone

Si le charbon actif est un solide majoritairement constitué d'atomes de carbone sp^2 , il n'est pas exclu de considérer les deux autres formes hybridées minoritaires. C'est le cas pour la plupart des solides carbonés qu'on appelle parfois « carbon

alloys ». Le charbon actif est une forme de graphite turbostratique : il est constitué d'un mélange de formes intermédiaires entre le graphite hexagonal et le carbone amorphe. Il est vu comme un assemblage de couches parallèles dont l'orientation est aléatoire. Pour comprendre sa structure il convient de revenir sur la notion de carbone graphitique, de carbone graphitisable et enfin sur la notion d'orientation.

Solide carboné graphitique

Tous les solides carbonés présentant un intérêt pour l'industrie peuvent se localiser sur le diagramme ternaire d'hybridation de la figure 1.3.3, ces matériaux sont parfois appelés « engineering carbons ». Pour autant, ils ne sont pas tous graphitiques. Un solide carboné graphitique adopte une structure proche du graphite, il possède une disposition en 3D avec des feuillets de graphène parallèles les uns aux autres. Un solide carboné non graphitique peut posséder localement cette structure sur une BSU, une « Basic Structural Unit » c'est à dire une structure planaire locale constituée au maximum de 20 liaisons graphitiques entre atomes de carbone. Ces structures BSU possèdent généralement la même orientation LMO : local molecular orientation. Ainsi le charbon actif possède des BSU caractéristiques du graphite mais pas de manière continue ni orientée uniformément à grande échelle : il s'agit davantage d'un matériau aléatoire. Cet aspect aléatoire est d'ailleurs propice au développement d'une très haute surface spécifique.

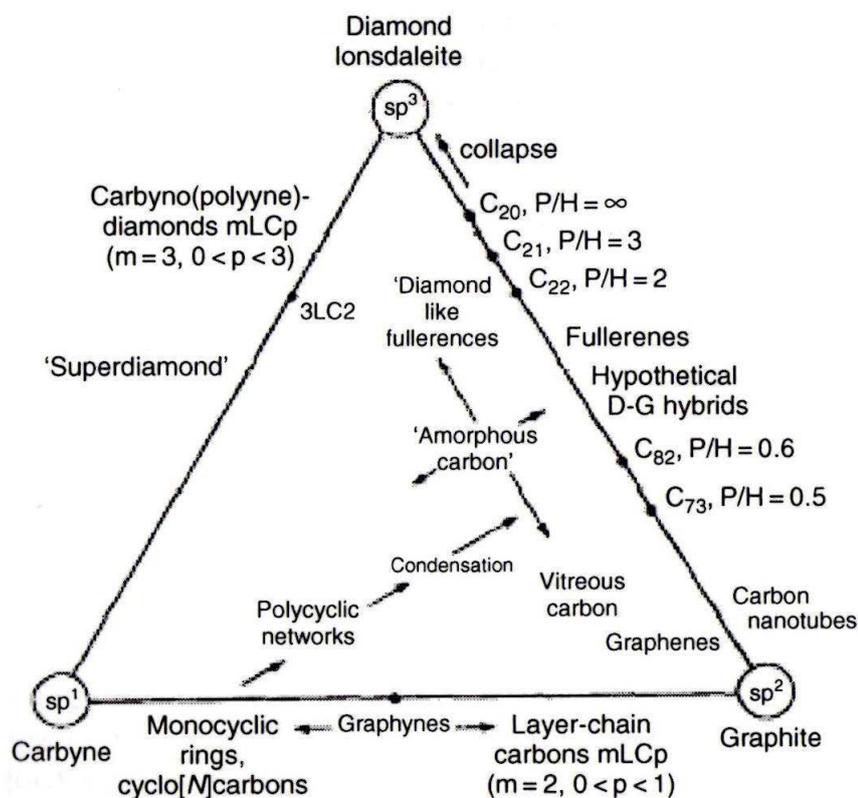


FIGURE 1.3.3 – Diagramme ternaire des solides carbonés D'après [28]

Solide carboné graphitisable

D'après Franklin, un solide carboné qui n'est pas graphitique peut le devenir après traitement à haute température (2273K). Pour ces matériaux, on parle de solide graphitisable. Ce réarrangement est possible car ce type de matériau possède une structure prégraphitique comme illustré sur la figure 1.3.4.

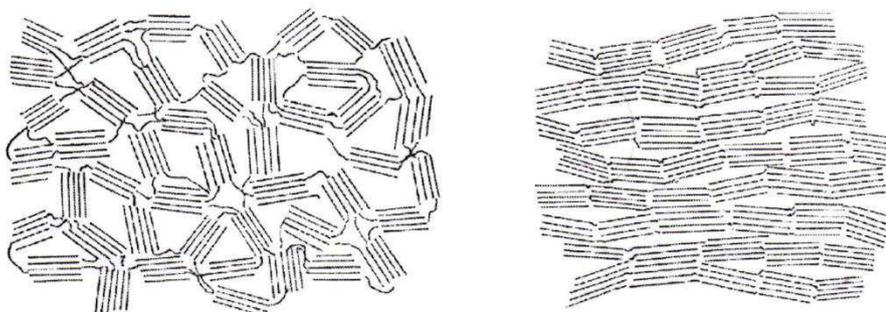


FIGURE 1.3.4 – Schéma d'un matériau carboné graphitisable (droite) et d'un non graphitisable (gauche)

Pour les solides carbonés non graphitisables, un traitement thermique ne permet pas d'obtenir une structure graphitique. C'est le cas du charbon actif par exemple. Selon IUPAC, un matériau carboné non graphitique est en fait un solide qui ne se transforme pas en graphite après un simple traitement thermique à 3300K à pression atmosphérique ou sous vide. Pour autant, le charbon actif est doté de BSU dont l'orientation peut être structurée.

Structure des BSU

Grâce à la microscopie électronique à transmission (TEM), il est possible de caractériser la texture des matériaux carbonés. C'est ce qui a permis d'observer les BSU parfois dotés d'une LMO. La diffraction aux rayons X reste cependant la technique idéale pour déterminer la structure des matériaux carbonés. Le recours à ces méthodes a permis de déterminer les arrangements géométriques possibles des BSU : sphère, cylindre ou quasi sphère. Ces structures sont illustrées dans la figure 1.3.5

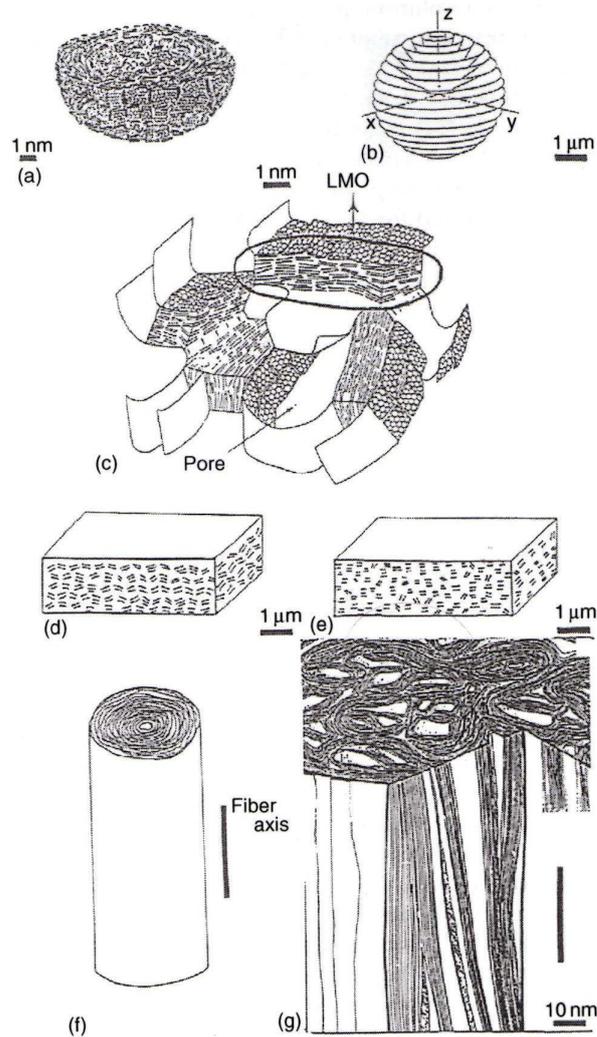


FIGURE 1.3.5 – Arrangements possibles des BSU :

- a) et b) Symétrie sphérique
 - [a) texture concentrique, b) texture radiale]
 - c), d) et e) : Symétrie quasi sphérique
 - [c) feuille de papier froissée, d) : structure lamellaire avec LMO infinie]
 - [e) Structure lamellaire avec orientation statistique]
 - f) Symétrie cylindrique
 - g) Symétrie quasi cylindrique
- d'après [29]

Orientation texturale des BSU

L'orientation texturale des BSU peut être planaire, axiale ou concentrique. La figure 1.3.6 représente ces différentes orientations. Le charbon actif ayant une structure aléatoire, on peut parler d'une combinaison de ces différentes structures.

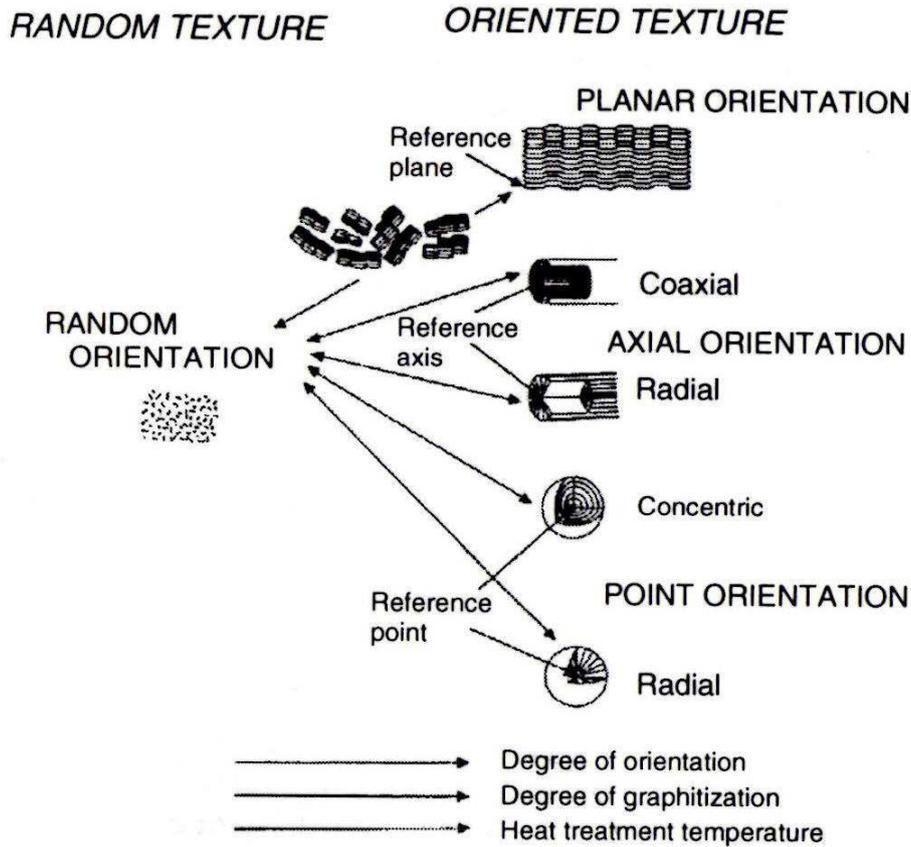


FIGURE 1.3.6 – Types d'orientation des BSU des matériaux carbonés

Cette structure aléatoire prend différentes formes en fonction du solide étudié. Pour le charbon actif, le modèle de Franklin (figure 1.3.4) est une première approche, elle est parfois complétée par le ruban de Jenkins mais le modèle qui sera réutilisé dans la plupart des manuscrits pour décrire le charbon actif est celui d'Oberlin et al [30] qui décrit une feuille de papier froissée comme illustrée par la figure 1.3.7.

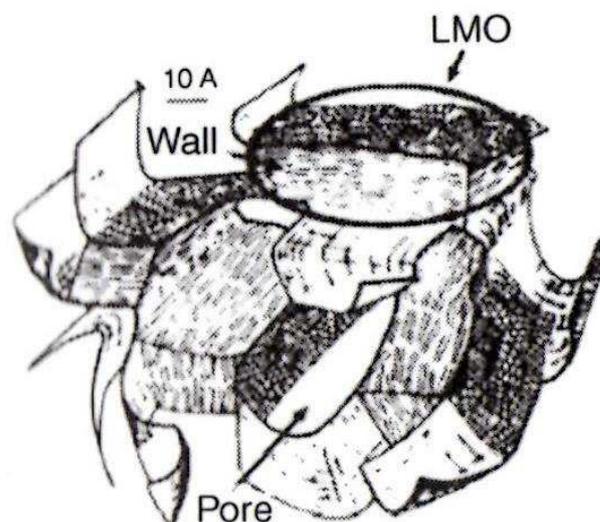


FIGURE 1.3.7 – Modèle d'Oberlin : texture nanoporeuse de solides carbonés non graphitisables à orientation aléatoire

Cette dernière figure montre clairement la structure en feuillets orientés aléatoirement et la formation d'un pore entre deux LMO, ce pore présente une forme de fente. De fait lorsqu'il est question de déterminer la distribution de la taille des pores d'un charbon actif, les pores sont généralement supposés en forme de fentes.

1.4 Isothermes d'adsorption

Des informations importantes sur le mécanisme de recouvrement de surface ou de remplissage peuvent être tirées par l'analyse visuelle du tracé d'une isotherme d'adsorption. Il est possible de distinguer 6 types d'isothermes d'adsorption comme illustré sur la figure 1.4.1 à l'aide de la classification IUPAC.

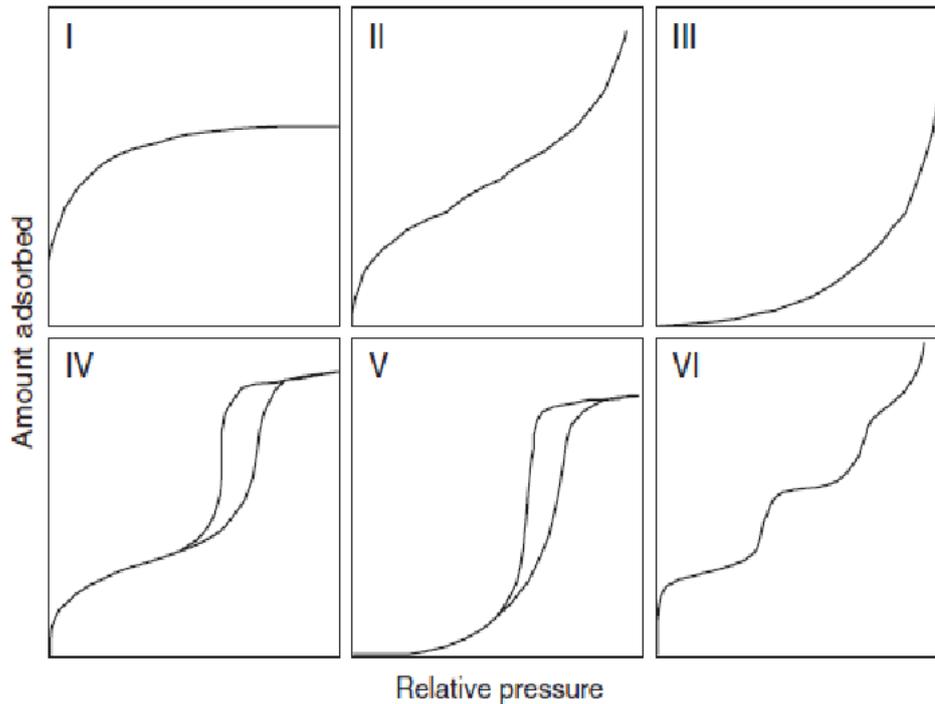


FIGURE 1.4.1 – Isothermes de la classification IUPAC

Isotherme de type I

Elle décrit un phénomène d'adsorption réversible monocouche qui se caractérise visuellement par la formation d'un plateau sur un large domaine de pression. Cette isotherme est caractéristique d'une forte interaction entre l'adsorbant et la première couche d'adsorbat. Cette forte interaction s'explique souvent, dans le cas de la physisorption, par la structure microporeuse de l'adsorbant. Aux très faibles pressions, la courbure de l'isotherme dépend alors de cette structure. Dans le cas où les pores de l'adsorbant ont une dimension proche de la taille de la molécule de sorbat, il est question d'un remplissage primaire de micropores, l'isotherme est très raide et il s'agit d'une isotherme de type Ia. Dans le cas d'une isotherme de type Ib, les micropores sont plus larges que la taille des molécules permettant un mécanisme de remplissage aux faibles pressions qui s'écarte d'un remplissage idéal monocouche. De fait la courbure de l'isotherme de type Ib est moins raide aux faibles pressions.

Isotherme de type II

L'isotherme d'adsorption de type II décrit la formation d'une première couche d'adsorbat à la surface de l'adsorbant aux faibles pressions puis la formation d'une multicouche qui est caractéristique d'un adsorbant possédant une importante surface externe. L'adsorbant peut être non poreux, macroporeux ou encore mésoporeux. Ce phénomène n'exclut pas non plus l'existence d'une microporosité mais celle-ci ne permet pas à elle seule d'expliquer le développement du film adsorbé multicouche aux pressions intermédiaires. Elle conditionne cependant la taille et la raideur de l'isotherme aux très faibles pressions comme pour une isotherme de type I. L'isotherme de type II concerne généralement les adsorbants possédant une structure hétérogène comme les agrégats de poudres de ciment ou d'argile. Une autre particularité de cette isotherme est l'absence de plateau aux fortes pressions. Lorsque l'adsorption multicouche est réversible, il est question d'une isotherme de type IIa. Le type IIb est caractérisé par un phénomène de condensation aux fortes pressions qui se traduit par une boucle d'hystérèse de type H3 précisé dans la partie suivante.

Isotherme de type III

Elle décrit une faible interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat et une forte interaction adsorbat-adsorbat. Par conséquent il y a adsorption multicouche avant la formation complète de la monocouche à la surface de l'adsorbant. Ce phénomène implique une adsorption sélective sur des sites actifs présents à la surface de l'adsorbant autour desquels les molécules de sorbats s'accumulent ce qui mène à la formation de clusters. C'est cette particularité qui explique la forme convexe de l'isotherme. C'est le type d'équilibre rencontré lorsqu'il est question d'étudier l'adsorption de l'eau sur une surface de graphite ou sur du charbon actif mésoporeux ou macroporeux.

Isotherme de type IV

L'isotherme de type IV ressemble en tous points à un type II aux faibles pressions. Il est cependant important de constater la formation d'un palier aux plus fortes pressions qu'on apparente à un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. Si ces mésopores sont dotés d'une structure cylindrique uniforme, ce qui est rarement le cas, il est possible de parler d'un phénomène d'adsorption complètement réversible. Dans cette situation la montée en quantité adsorbée pour atteindre le pallier est verticale, il s'agit d'une isotherme de type IVc. Le type IVa et IVb sont respectivement des isothermes dotées d'une boucle d'hystérèse de type

H1 et de type H2.

Isotherme de type V

L'isotherme de type V caractérise un équilibre d'adsorption de faible interaction aux faibles pressions. Aux plus fortes pressions, la formation d'un palier est constatée, il s'agit d'un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores.

Isotherme de type VI

Dans le cas d'une isotherme de type VI, les molécules de sorbats s'adsorbent couche après couche sur la surface de l'adsorbant qui est parfaitement uniforme. Ce mécanisme de recouvrement couche par couche se traduit par la formation de paliers successifs. Ce comportement est observable par exemple pour l'adsorption d'une molécule sonde (Krypton à 110K ou Xénon à 77,3K) sur les nanotubes de carbone ou du méthane sur du graphite.

1.5 Boucles d'hystérèses

Les boucles d'hystérèses apparaissent souvent dans le cas de l'adsorption multicouche, ce phénomène est généralement associé à la condensation capillaire au sein de l'adsorbant. La thermodynamique atteste que la quantité adsorbée à l'équilibre est réversible et contrôlée par le potentiel chimique. Cette hypothèse est valable dans le cas de l'adsorption monocouche.

Cependant, pour l'adsorption multicouche en milieu confiné, le chemin emprunté par la branche d'adsorption diffère souvent du chemin emprunté par la branche de désorption. Cette différence met en évidence un phénomène irréversible : la condensation capillaire dans les mésopores. Il devient alors nécessaire pour décrire correctement le phénomène mesuré de distinguer un film multicouche physisorbé réversible autour de l'adsorbant et la phase condensée. Cette démarche diffère de l'approche thermodynamique de Gibbs qui assimile la quantité d'adsorbat à une seule phase soumise à un champ de force imposé par l'adsorbant.

De nombreux types de boucles d'hystérèse ont été explicitées dans la littérature. Les quatre principales, répertoriées dans la classification IUPAC, sont présentées ici et illustrées avec la figure 1.5.1. Les différences constatées entre la branche d'adsorption-condensation et celle de l'évaporation-désorption sont conditionnées par la texture de l'adsorbant à savoir sa distribution de taille de pores, la géométrie des pores et leurs connectivité.

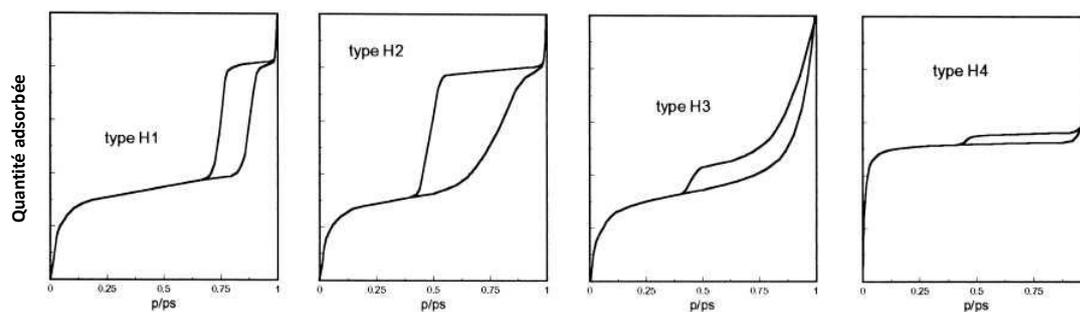


FIGURE 1.5.1 – Les 4 types de boucles d’hystérèse de la classification IUPAC

Boucle de type H1

Dans le cas d’une boucle de type H1, l’adsorbant possède généralement une structure mésoporeuse constituée de cylindres homogènes ou bien d’une agglomération uniforme de sphères compactes. C’est le cas par exemple de la silice mésoporeuse MCM-41 [31] qui possède une structure tubulaire uniforme.

Boucle de type H2

Les hystérèses de type H2 sont caractéristiques des adsorbants possédant une texture poreuse désordonnée à savoir une distribution de taille des pores hétérogène, une géométrie des pores irrégulière et un réseau complexe de connexion entre les pores. Les gels d’oxydes inorganiques présentent généralement ce type de comportement.

Boucle de type H3

La boucle de type H3 ne présente pas de palier contrairement aux autres types de boucles. Elle est caractéristique d’un phénomène de condensation capillaire mésoporeux voire macroporeux aux fortes pressions dans un matériau adsorbant constitué de pores en forme de fentes. L’adsorbant peut aussi être doté d’une structure d’agrégats de particules lamellaires.

Boucle de type H4

L’hystérèse de type H4 est également caractéristique d’un matériau adsorbant possédant une structure poreuse en forme de fente. Cependant, la boucle H4 se distingue aisément de la boucle H3 car elle présente un palier aux fortes pressions. Dans ce cas, l’adsorbant est essentiellement constitué de micropores, ce type de boucle d’hystérèse est d’ailleurs observé sur la plupart des charbon actifs.

Pour décrire le phénomène d'hystérèse, il convient de distinguer dans l'approche thermodynamique, la phase adsorbée à savoir le film d'adsorbant d'épaisseur t soumis au champ de force de l'adsorbant et la phase condensée. Nous verrons dans le chapitre 2 qu'à partir d'un exemple de géométrie d'adsorbant simple (cylindre) qu'il est possible de montrer que la condensation-évaporation n'est pas un processus réversible.

1.6 Modèle dynamique utilisé par les préventeurs : l'équation de Wheeler Jonas

Dans le domaine de la protection respiratoire, les préventeurs du travail procèdent classiquement à la modélisation dynamique de l'adsorption de composés organiques volatils (COV) sur charbon actif en utilisant le modèle de Wheeler Jonas [1-5] pour déterminer le temps de percée des cartouches de masques à gaz. Cette équation à deux paramètres décrit des fronts de percée d'adsorption monoconstituant symétriques et nécessite la connaissance préalable de l'équilibre d'adsorption entre le charbon actif et le composé à l'étude (isotherme de type I) mais également le calcul d'une constante cinétique k_v [2-5]. La plupart des organismes préventeurs [32-34] reprennent les travaux de Wood [16-21] pour accéder à l'équilibre d'adsorption de manière prédictive à partir de l'équation de Dubinin-Raduskevitch. Ces travaux nécessitent de connaître le volume microporeux de l'adsorbant et l'équilibre d'adsorption sur un produit de référence : le benzène ou le cyclohexane. Bien que répandue, l'équation de Wheeler Jonas présente des inconvénients majeurs. Elle ne peut pas représenter des fronts de percée monoconstituant dissymétriques. En outre elle est difficilement applicable aux mélanges de COV [35-36]. De même, en présence d'humidité dans l'air ambiant, elle ne permet pas de décrire l'adsorption de l'eau sur le charbon actif. Enfin cette approche suppose un débit de COV aspiré à l'entrée de la cartouche constant et ne prend pas en considération les cycles respiratoires de l'utilisateur.

L'utilisation de cette équation est de fait pratique mais ne permet pas d'approcher exactement le phénomène. Elle permet d'exprimer le temps de claquage selon la relation :

$$t_b = \frac{W W_e}{C_0 \dot{V}} - \frac{W_e \rho}{C_0 k_v} \ln \left(\frac{C_0 - C_X}{C_X} \right) \quad (1.6.1)$$

t_b Temps de claquage de la cartouche en *secondes*

W Masse du charbon adsorbant en *g*

W_e Capacité d'adsorption à l'équilibre en $g.g^{-1}$

\dot{V}	Débit volumique en $cm^3 min^{-1}$
ρ	Densité du lit en $g cm^{-3}$
k_v	Constante cinétique d'adsorption d'ordre 1 en min^{-1}
C_0	Concentration gazeuse d'entrée en $g cm^{-3}$
C_X	Concentration gazeuse de claquage en sortie en $g cm^{-3}$

Le premier terme de l'équation $\frac{W W_e}{C_0 \dot{V}}$ correspond au temps stochiométrique à savoir au temps de percée d'un front de type choc tandis que le terme de droite $-\frac{W_e \rho}{C_0 k_v} \ln \left(\frac{C_0 - C_X}{C_X} \right)$ est à l'origine de la dispersion du front de percée. Ainsi la courbe de claquage d'une cartouche exposée à un COV avec une faible constante cinétique d'adsorption s'éloigne de manière importante du modèle de front de type choc. De fait, la constante k_v a un impact sur la valeur du temps de percée calculé.

Le calcul de la constante k_v est réalisé via des corrélations. Une équation récente a été formulée par Lodewyckx et Wood [4] :

$$k_v = 800 \beta^{0.33} v_L^{0.75} d_p^{-1.5} \sqrt{\frac{W_e}{M_W}} \quad (1.6.2)$$

β	Coefficient d'affinité (-)
v_L	Vitesse linéaire du gaz à travers le lit en $cm s^{-1}$
d_p	Diamètre moyen d'une particule de charbon en cm
W_e	Capacité du charbon à l'équilibre en $g.g^{-1}$
M_W	Masse molaire du polluant en $g mol^{-1}$

Le coefficient d'affinité, également utilisé pour l'équation de Dubinin-Raduskevitch, peut se calculer à l'aide de corrélations. La valeur de la quantité adsorbée à l'équilibre conditionne le temps stochiométrique et par conséquent le temps de percée calculé par le modèle de Wheeler-Jonas. La corrélation utilisée actuellement pour calculer k_v à l'INRS est celle formulée par Wu [5] :

$$k_v = 8355 + 400 v_F - 6385 d_p - 74.6 D_{iel} \quad (1.6.3)$$

v_F	Vitesse en fût vide en $cm s^{-1}$
d_p	Diamètre moyen des particules de charbon en mm
D_{iel}	Constante diélectrique du solvant en $m^{-3} kg^{-1} s^4 A^2$

Certains auteurs ont proposé des modèles plus complexes pour corréliser k_v [37-38] en présence d'humidité dans l'air respiré ou pour tenir compte des cycles respiratoires de l'utilisateur [39]. Ces approches présentent malgré tout des limites notamment dans le cas de l'adsorption multiconstituante. Ces limites imposent pour pouvoir

prédire les temps de claquage des cartouches de masque à gaz de développer un modèle basé sur des bilans de matière et sur l'approche Linear Driving Force. Avant de développer un tel modèle et afin de comprendre qualitativement la dynamique des fronts d'adsorption, nous allons expliciter le comportement d'une cartouche lorsque cette dernière est soumise à un polluant en nous basant sur la théorie de l'équilibre monoconstituant.

1.7 Théorie de l'équilibre monoconstituant

1.7.1 Profil de concentration et front de percée

Le front de percée est l'image par la symétrie d'axe normal à $[O,z)$ du profil de concentration dans la colonne. Ce même profil est obtenu en étudiant la variation de concentration $C(z)$ à un temps t et à une abscisse z telle que $0 < z < L$ dans la colonne de longueur L . Dès lors il devient opportun de s'intéresser à la propagation du front de concentration d'adsorbat dans le lit fixe. L'étude du profil de concentration se fait selon que l'isotherme est linéaire ou non.

1.7.2 Propagation d'un profil de concentration : cas d'une isotherme linéaire

La propagation d'un profil de concentration dans le lit fixe s'étudie à travers l'expression de la vitesse de propagation notée u_C . Dans le cas d'un écoulement piston idéal, l'équation de conservation de la matière s'écrit, à condition de représenter la colonne en 1 dimension :

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_{app} \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (1.7.1)$$

ε Porosité du lit fixe en m^3/m^3

ρ_{app} Masse volumique apparente ou masse volumique du lit fixe en kg/m^3

u Vitesse en fût vide en m/s

Cette équation s'écrit également :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_{app}}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} + u_i \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (1.7.2)$$

u_i Vitesse interstitielle en m/s

En considérant que le système est à l'équilibre instantanément :

$$\left(\frac{\partial q}{\partial t}\right)_z = \left(\frac{\partial q_e}{\partial t}\right)_z = \frac{\partial q_e}{\partial C} \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_z \quad (1.7.3)$$

q_e Quantité adsorbée à l'équilibre en mol/kg

q Quantité adsorbée en mol/kg

Cela n'est possible qu'en supposant que de très petites quantités de matières sont mises en jeu. En cela la théorie de l'équilibre ne permet pas d'étudier un front de percée étalé par la cinétique. L'équation 1.7.4 s'écrit à présent :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_z + \frac{u_i}{\left[1 + \frac{\rho_{app}}{\varepsilon} \left(\frac{\partial q_e}{\partial C}\right)_z\right]} \left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_t = 0 \quad (1.7.4)$$

La vitesse de propagation u_C de la concentration C dans le lit s'écrit :

$$u_C = \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_C = -\frac{\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_z}{\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_z} \quad (1.7.5)$$

Soit :

$$u_C = \frac{u_i}{1 + \frac{\rho_{app}}{\varepsilon} \left(\frac{\partial q_e}{\partial C}\right)_z} \quad (1.7.6)$$

Pour un équilibre linéaire, la vitesse de propagation de la concentration est constante et égale à :

$$u_C = \frac{u_i}{1 + \frac{\rho_{app}}{\varepsilon} \frac{\Delta q_0}{\Delta C_0}} = \frac{u_i}{1 + \frac{\rho_{app}}{\varepsilon} K} \quad (1.7.7)$$

Où K est la pente du modèle d'équilibre de Henry.

Ainsi le profil de concentration dans la colonne est de type choc : la vitesse de propagation est la même pour toutes les concentrations ce qui n'engendre pas de phénomène de dispersion. Dans la réalité le profil de concentration dans la colonne est dispersé par la cinétique d'adsorption qui n'est pas instantanée. Par conséquent, dans le cas où l'équilibre d'adsorption est linéaire, le front de percée est dispersé et symétrique comme sur la figure 1.7.1 .

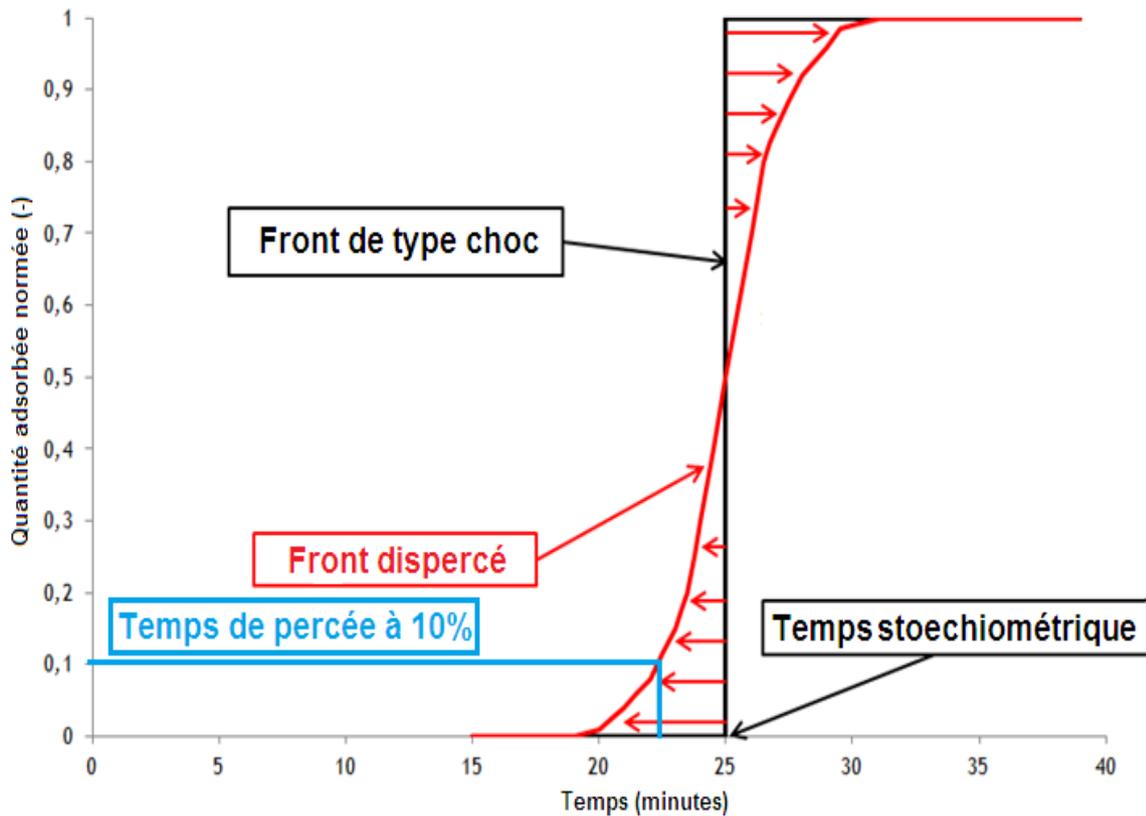


FIGURE 1.7.1 – Etalement d'un front de type choc : équilibre linéaire

Pour un équilibre linéaire, la dispersion est uniforme : le front de matière est symétrique. Ce raisonnement explique pourquoi une proportion non négligeable de fronts de percée à faibles concentrations en polluant est symétrique. Dans cette configuration, le modèle de Wheeler Jonas est suffisant pour décrire l'adsorption dynamique mais le terme k_v ne représente en aucune façon la dispersion du front.

1.7.3 Propagation d'un front de concentration : cas d'une isotherme non linéaire

Dans le cas d'une isotherme non linéaire, l'équation 1.7.6 reste valable. En supposant que le transfert de matière est instantané, la vitesse de propagation dépend de la concentration en adsorbat. Pour une isotherme dite favorable c'est à dire de type I. Le terme $\left(\frac{\partial q_e}{\partial C}\right)_z$ s'écrit en le représentant par le modèle de Langmuir $\frac{q_m K}{(1+KC)^2}$. La vitesse de propagation s'écrit alors :

$$u_C = \frac{u_i}{1 + \frac{\rho_{app}}{\varepsilon} \frac{q_m K}{(1+KC)^2}} \quad (1.7.8)$$

q_m Quantité maximale adsorbée à l'équilibre en *mol/kg* selon le modèle de Langmuir, cette quantité décrit un remplissage monocouche

K Constante d'affinité de Langmuir en m^3/mol

Ainsi, les fortes concentrations se déplacent plus vite que les faibles concentrations. Ce résultat impose la valeur de deux concentrations possibles pour une même position z . Par conséquent, le profil de concentration dans le lit est un front de type choc qui se déplace à la vitesse $\frac{u_i}{1 + \frac{\rho_{app}}{\varepsilon} \frac{\Delta q_0}{\Delta C_0}}$. Cette vitesse de propagation varie

selon $\frac{\Delta q_0}{\Delta C_0}$. Par conséquent, cette dernière est fonction de l'échelon en concentration C_0 imposé à l'entrée de la colonne d'adsorption. Pour une isotherme qui n'est pas favorable, c'est à dire de type III, le modèle BET peut permettre d'exprimer l'équilibre d'adsorption, le terme $\left(\frac{\partial q_e}{\partial C}\right)_z$ s'écrit alors :

$$\left(\frac{\partial q_e}{\partial C}\right)_z = q_s b \left(\frac{\partial}{\partial C} \left[\frac{C}{(C_{sat} - C)(C_{sat} - C + bC)} \right] \right)_z \quad (1.7.9)$$

$$\left(\frac{\partial q_e}{\partial C}\right)_z = q_s b \left[\frac{C_{sat}^2 - C^2(1-b)}{((C_{sat} - C)(C_{sat} - C + bC))^2} \right] \quad (1.7.10)$$

C_{sat} Concentration correspondant à la saturation de la monocouche en mol/m^3

q_s Quantité adsorbée à l'équilibre à saturation en mol/kg selon le modèle BET, cette quantité décrit un remplissage monocouche

b Constante d'affinité BET en m^3/mol

La vitesse de propagation s'écrit :

$$u_C = \frac{u_i}{1 + \frac{\rho_{app}}{\varepsilon} q_s b \left[\frac{C_{sat}^2 - C^2(1-b)}{((C_{sat} - C)(C_{sat} - C + bC))^2} \right]} \quad (1.7.11)$$

Ainsi pour une isotherme défavorable, les fortes concentrations se déplacent moins vite que les faibles concentrations.

1.7.4 Profil de concentration dans la colonne d'adsorption

L'intégration de l'équation 1.7.6 conduit à :

$$\begin{cases} z(t) = \frac{u_i t}{1 + \frac{\rho_{app}}{\varepsilon} K} + \beta(C) & \text{cas linéaire} \\ z(t) = \frac{u_i t}{1 + \frac{\rho_{app}}{\varepsilon} \frac{q_m K}{(1+KC)^2}} + \beta'(C) & \text{cas non linéaire type I} \\ z(t) = \frac{u_i t}{1 + \frac{\rho_{app}}{\varepsilon} q_s b \left[\frac{C_{sat}^2 - C^2(1-b)}{(C_{sat}-C)(C_{sat}-C+bC)^2} \right]} + \beta''(C) & \text{cas non linéaire type III} \end{cases} \quad (1.7.12)$$

Où $\beta(C)$, $\beta'(C)$ et $\beta''(C)$ sont des constantes d'intégrations.

Au temps initial ($t = 0$), toutes les concentrations sont nulles à l'entrée de la colonne ($z = 0$) donc $\beta(C) = \beta'(C) = \beta''(C) = 0$. En isolant $C(z, t)$ dans le système (1.7.12), celui-ci peut être écrit selon :

$$\begin{cases} C(z, t) = \{C_0 \text{ si } z \leq u_C t, 0 \text{ sinon}\} & \text{cas linéaire} \\ C(z, t) = \frac{1}{K} \left(\sqrt{\frac{q_m K}{\left[\frac{u_i t}{z} - 1 \right] \frac{\varepsilon}{\rho_{app}}}} - 1 \right) & \text{cas non linéaire type I} \\ \frac{C_{sat}^2 - C(z, t)^2(1-b)}{((C_{sat}-C(z, t))(C_{sat}-C(z, t)+bC(z, t)))^2} = \left[\frac{u_i t}{z} - 1 \right] \frac{\varepsilon}{\rho_{app}} \frac{1}{q_s b} & \text{cas non linéaire type III} \end{cases} \quad (1.7.13)$$

L'équation pour le cas non linéaire type III du système peut être résolue numériquement avec une méthode de Newton par exemple.

Ainsi pour une isotherme favorable, le front est compressif. En tenant compte des effets de la dispersion liée au transfert de matière, le profil de concentration va évoluer selon l'axe de la colonne tout d'abord en faveur des forces de dispersions jusqu'à un profil de vitesse stabilisé où les forces de compression vont compenser les forces de dispersion. Dans ce cas, la forme du front de concentration va se stabiliser.

1.7.5 Etablissement de la forme stabilisée : cas d'une isotherme favorable

Pour une isotherme favorable et lorsque la colonne est suffisamment longue, le front de concentration atteint une forme asymptotique. Ainsi l'établissement de cette forme stabilisée est fonction de la cinétique d'adsorption et de la non linéarité de l'isotherme d'adsorption. En pratique la distance d'un lit de charbon actif dans une cartouche de masque à gaz est courte. Il conviendra de vérifier numériquement l'établissement de cette forme constante aussi appelée « constant pattern ». Une possibilité est de vérifier que la vitesse de propagation u_C est la même en tout point du front de matière. Pour un temps Δt_i , la distance d_i parcourue est la même en tout point du front de matière comme illustré sur la figure 1.7.2.

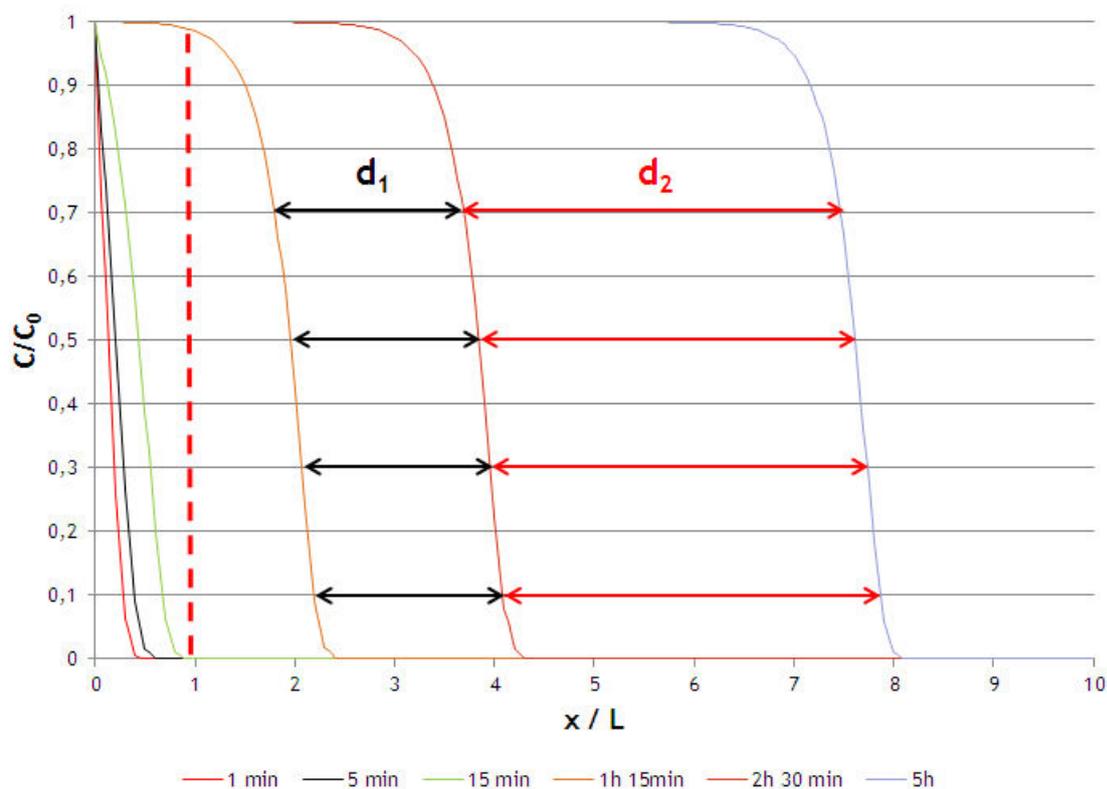


FIGURE 1.7.2 – Vérification de l'établissement du constant pattern

Une autre possibilité consiste à vérifier que la vitesse de propagation est à tout instant égale à la vitesse de propagation initiale, par conséquent que l'égalité $u_C = u_{C_0}$ est vraie, soit :

$$\frac{u_i}{1 + \frac{\rho_{app}}{\varepsilon} \frac{\Delta q}{\Delta C}} = \frac{u_i}{1 + \frac{\rho_{app}}{\varepsilon} \frac{\Delta q_0}{\Delta C_0}} \quad (1.7.14)$$

Lorsque la colonne est initialement vierge, l'égalité permettant de vérifier l'établissement du constant pattern s'écrit : $\frac{C}{C_0} = \frac{q}{q_0}$. Cette approximation est très utile car elle permet de simplifier le problème physique et d'accéder à des solutions analytiques permettant de décrire des fronts de percée ce qui répond clairement aux besoins du préventeur. La théorie de l'équilibre permet de comprendre le comportement des fronts de percée dans une colonne d'adsorbant. Cette théorie extrêmement simple pour un corps adsorbable peut être développée pour des mélanges.

1.8 Théorie de l'équilibre multiconstituant

Le même type de développement mathématique que celui utilisé pour les corps purs permet d'obtenir la vitesse de propagation du front de concentration pour un constituant i :

$$u_{C,i}(C_i, C_j) = \frac{u}{1 + \frac{\rho_{app}}{\varepsilon} \left(\frac{dq_i}{dC_i} \right)_{C_i, C_j}} \quad (1.8.1)$$

Ici l'adsorption est binaire et constituée des espèces i et j . Pour une transition de type choc, la vitesse de propagation du constituant i s'écrit ;

$$u_{C,i}(C_i, C_j) = \frac{u}{1 + \frac{\rho_{app}}{\varepsilon} \frac{\Delta q_i}{\Delta C_i}} \quad (1.8.2)$$

En adsorption multiconstituant, un front de concentration doit être cohérent : il possède une concentration constante non pas vis à vis d'une espèce mais de toutes les espèces qui s'adsorbent. Dans le cas où deux COV i et j sont dilués dans un gaz vecteur non adsorbable, le front de concentration se caractérise par une vitesse de propagation en espèce i égale à celle en j :

$$u_{C,i}(C_i, C_j) = u_{C,j}(C_i, C_j) \quad (1.8.3)$$

Soit :

$$\left(\frac{dq_i}{dC_i} \right)_{C_i, C_j} = \left(\frac{dq_j}{dC_j} \right)_{C_i, C_j} \quad (1.8.4)$$

Cette équation mène à :

$$\frac{\partial q_i}{\partial C_i} + \frac{\partial q_i}{\partial C_j} \frac{dC_j}{dC_i} = \frac{\partial q_j}{\partial C_j} + \frac{\partial q_j}{\partial C_i} \frac{dC_i}{dC_j} \quad (1.8.5)$$

Soit l'équation trinôme :

$$\frac{\partial q_j}{\partial C_i} \left(\frac{dC_i}{dC_j} \right)^2 + \left(\frac{\partial q_j}{\partial C_j} - \frac{\partial q_i}{\partial C_i} \right) \frac{dC_i}{dC_j} - \frac{\partial q_i}{\partial C_j} = 0 \quad (1.8.6)$$

Connaissant l'équilibre d'adsorption multiconstituant, il est possible de calculer le discriminant de cette équation qui est strictement positif. Il y a donc deux solutions : $\left(\frac{dC_i}{dC_j} \right)_1 < 0$ et $\left(\frac{dC_i}{dC_j} \right)_2 > 0$ et, par conséquent, il existe deux vitesses de propagation :

$$\begin{cases} u_{C,1}(C_i, C_j) = \frac{u}{1 + \frac{\rho_{app}}{\varepsilon} \left[\frac{\partial q_j}{\partial C_j} + \frac{\partial q_j}{\partial C_i} \left(\frac{dC_i}{dC_j} \right)_2 \right]} \\ u_{C,2}(C_i, C_j) = \frac{u}{1 + \frac{\rho_{app}}{\varepsilon} \left[\frac{\partial q_j}{\partial C_j} + \frac{\partial q_j}{\partial C_j} \left(\frac{dC_i}{dC_j} \right)_1 \right]} \end{cases} \quad (1.8.7)$$

Avec :

$$u_{C,1}(C_i, C_j) < u_{C,2}(C_i, C_j) \quad (1.8.8)$$

Il existe donc deux fronts de types choc dans cette situation. Si le constant pattern est établi immédiatement et que le transfert de matière est instantané, le premier front de matière sort au temps $t_1 = \frac{L}{u_{C,2}(C_i, C_j)}$, il s'agit de l'espèce qui possède l'affinité la plus faible pour l'adsorbant. Ensuite, l'espèce la plus adsorbée sort au temps $t_2 = \frac{L}{u_{C,1}(C_i, C_j)}$.

Dans le cas où deux adsorbats i et j ont à peu près la même affinité vis à vis de l'adsorbant et la même concentration dans la phase fluide, $u_{C,1} = u_{C,2}$, les espèces i et j sortent simultanément.

Nous avons introduit dans ce chapitre les généralités concernant le phénomène de physisorption et la dynamique d'adsorption sur lit fixe. La théorie de l'équilibre montre que la forme et le temps de percée des fronts de matière vont dépendre de deux phénomènes physiques. Il s'agit d'une part de l'équilibre qui aura une influence sur le temps de percée et sur la forme du front. D'autre part, la cinétique de transfert entre la phase gaz et la phase adsorbée va modifier l'allure du front. Nous allons aborder ces deux phénomènes de façon théorique dans les chapitres suivants en nous consacrant tout d'abord à l'approche thermodynamique de l'adsorption.

Bibliographie

- [1] JONAS L.A. and REHRMANN J.A., **Predictive Equations in Gas adsorption Kinetics**, *Carbon* (1973), 11, 59-64
- [2] WOOD G.O. and STAMPFER J.F., **Adsorption Rate Coefficients for Gases and Vapors on Activated Carbons**, *Carbon* (1993), 31, 195-20
- [3] ZHOU C.Y., FENG S.J., ZHOU G.Q., JIN Y.R., LIANG J.F., XU J.M., **A Simple Method for Calculating the Overall Adsorption Rate Constant in the Wheeler-Jonas Equation**, *Adsorption Science and Technology* (2011), 29, 71-82
- [4] LODEWYCKX P. and VANSANT E.F., **Estimating the overall mass transfer coefficient k_v of the Wheeler-Jonas equation: a new and simple model**, *Am. Ind. Hyg. Assoc.* (2000), 61, 501-505
- [5] WU J., CLAEISSON O., FANGMARK I. and HAMMARSTROM L.G., **A systematic investigation the Wheeler-Jonas equation for of the overall rate coefficient in adsorption on dry activated carbons**, *Carbon* (2005), 43, 481-490
- [6] GREVILLOT G., MARSTEAU S. and VALLIERES C., **A Comparison of the Wheeler-Jonas Model and the Linear Driving Force at Constant-Pattern Model for the Prediction of the Service Time of Activated Carbon Cartridges**, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* (2011), 8, 279-288
- [7] JOLY A.) and PERRARD P.), **Linear driving force models for dynamic adsorption of volatile organic compound traces by porous adsorbent beds**, *Mathematics and Computers in Simulation* (2009), 79, 3492-3499
- [8] QI N., APPEL W.S., FINN J.E. and LEVAN M.D., **Adsorption dynamics of organic compounds and water vapor in activated carbon beds**, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2006), 45, 2303-2314
- [9] LINDERS M.J.G., **Prediction of breakthrough curves of activated carbon based sorption systems**, *Ph.D. thesis of Delft University of Technology* (1999)

- [10] BROSILLON S., MANERO M.H., FOUSSARD J.N., **Mass transfer in VOC adsorption on zeolite: experimental and theoretical breakthrough curves**, *Environmental Science and Technology* (2001) 35, 3571-3575
- [11] INRS, *Ed 6106, Les appareils de protection respiratoire, choix et utilisation* (2011)
- [12] YOON Y.H., NELSON J.H., **Breakthrough time and adsorption capacity of respirator cartridges**, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* (1992), 53, 303-316
- [13] IRSST, *Rapport R-542, Mise au point et validation d'un outil de calcul de temps de service des cartouches filtrantes pour vapeurs organiques* (2008)
- [14] INRS, *Nd 2342, Outil d'estimation de la durée d'utilisation d'un adsorbant* (2011)
- [15] ABIKO H., FURUSE M. and TAKANO T., **Reduction of Adsorption Capacity of Coconut Shell Activated Carbon for Organic Vapors Due to Moisture Contents**, *Industrial Health* (2010), 48, 427-437
- [16] WOOD G.O., **Activated carbon capacities for vapors**, *Carbon* (1992), 30, 593-599
- [17] WOOD G.O., **Estimating service lives of organic vapour cartridges**, *Am. Ind. Hyg. Ass. Journal* (1994), 55, 11-15
- [18] WOOD G.O., **Model for Adsorption Capacities of Charcoal Beds I. Relative Humidity Effects**, *American Industrial Hygiene Association Journal* (1987), 48, 622-625
- [19] WOOD G.O., **Review and comparisons of D/R models of equilibrium adsorption of binary mixtures of organic vapors on activated carbons**, *Carbon* (2002), 40, 231-239
- [20] WOOD G.O., **Affinity Coefficients of the Polanyi/Dubinin Adsorption Isotherm Equations: a Review with Compilations and Correlations**, *Carbon* (2001), 39, 343-356
- [21] WOOD G.O., **Reviews of Models for Adsorption of Single Vapors, Mixtures of Vapors, and Vapors at High Humidities on Activated Carbon for Applications Including Predicting Service Lives of Organic Vapor Respirator Cartridges**, *Organization Resources Counselors, Inc. Respiratory Cartridge Testing Task Force Washington, D.C.* (2000)
- [22] LONDON F., **The general theory of molecular forces**, *Trans. Faraday Soc.* (1937), 33, 8b-26

- [23] LOWELL S., JOAN E., MARTIN A. – **Characterization of porous solids and powders**, 129 p. *Kluwer Academic Publishers* (2004)
- [24] LOWELL S., JOAN E., MARTIN A. – **Characterization of porous solids and powders**, 11 p. *Kluwer Academic Publishers* (2004)
- [25] LIU J., THALLAPALLY P.K., MCGRAIL P., BROWNA D.R., LIUA J., **Progress in adsorption-based CO₂ capture by metal–organic frameworks**, *Chem. Soc. Rev.* (2012), 41, 2308-2322
- [26] CARNE-SANCHEZ A., IMAZ I., CANO-SARABIA M. and MASPOCH D., **A spray-drying strategy for synthesis of nanoscale metal–organic frameworks and their assembly into hollow superstructures**, *Nature Chemistry* (2013), 5, 203-211
- [27] LIU Y., Ng Z., KHAN E.A., JEONG H-K., CHING C.B., LAI Z., **Synthesis of continuous MOF-5 membranes on porous alpha-alumina substrates**, *Microporous and Mesoporous Materials* (2009), 118, 296-301
- [28] BOTTANI E.J., TASCAN (J.M) – **Adsorption by Carbons**, 21 p. *Elsevier* (2008)
- [29] BOTTANI E.J., TASCAN (J.M) – **Adsorption by Carbons**, 26 p. *Elsevier* (2008)
- [30] BOTTANI E.J., TASCAN (J.M) – **Adsorption by Carbons**, 38 p. *Elsevier* (2008)
- [31] ROUQUEROL J., ROUQUEROL F. et SING K.S.W.. – **Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications**, 415-417 p. *Academic Press* (1999)
- [32] DROLET D., LEMAY F., JAIME L., **Estimer la durée de vie des cartouches pour les vapeurs organiques**, *Objectif Prévention* (2009), 32
- [33] WU J., **Modeling adsorption of organic compounds on activated carbon - A multivariate approach**, *Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Umeå University, Sweden and Swedish Defence Research Agency, Division of NBC Defence* (2004)
- [34] INRS, « **PREMEDIA, Logiciel pour la prédiction de la durée d'utilisation d'une cartouche d'APR** », <<https://premedia.inrs.fr/Premedia/jsp/Accueil.jsp>> 2014
- [35] WOOD G.O., LODEWYCKX P., **An Extended Equation for Rate Coefficients for Adsorption of Organic Vapors and Gases on Activated Carbons in Air-Purifying Respirator Cartridges**, *AIHA Journal* (2003), 64, 646-650
- [36] KHOLAFAEI H., **Indoor air contaminant removal : full-scale testing of in-duct filters**. Masters thesis (2009), Concordia University

- [37] LODEWYCKX P. and VANSANT E.F., **The influence of humidity on the overall mass transfer coefficient of the Wheeler-Jonas equation**, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* (2000), 61, 461-468
- [38] YE X., QI N., DING Y and LEVAN M.D., **Prediction of adsorption equilibrium using a modified D-R equation : pure organic compounds on BPL carbon**, *Carbon* (2003), 41, 681-686
- [39] LODEWYCKX P., WOOD G.O., RYU S.K., **The Wheeler–Jonas equation: a versatile tool for the prediction of carbon bed breakthrough times**, *Carbon* (2004), 42, 1351-1355

Chapitre 2

Equilibre d'adsorption de composés organiques volatils et d'eau sur charbon actif microporeux

Le charbon actif microporeux possède des propriétés favorables à l'adsorption de composés organiques volatils. L'interaction entre l'adsorbat et le charbon étant forte, l'équilibre est représenté par une isotherme de type I. Sa capacité d'adsorption est cependant perturbée en présence d'eau vapeur notamment aux fortes humidités : bien qu'hydrophobe, sa structure poreuse est favorable au phénomène de condensation capillaire. Les approches classiques permettant d'expliquer les phénomènes à l'interface solide-gaz sont présentées dans ce chapitre. Afin de ne pas surcharger le chapitre, l'approche classique de l'adsorption à l'interface solide-gaz explicitant brièvement les modèles d'équilibre fondamentaux issus de la thermodynamique de Gibbs est présentée en annexe A. Le modèle de Langmuir [1] sera présenté dans ce chapitre mais à partir d'une approche cinétique.

Ces modèles idéaux sont largement utilisés mais restent insuffisant car ils ne permettent pas d'envisager la modélisation de l'équilibre d'adsorption microporeuse. En effet, à l'échelle du micropore, il est préférable de décrire l'adsorption à partir d'un mécanisme de remplissage [2]. La théorie de la solution vacante [3] notée VST (Vacancy Solution Theory) permet de décrire ce phénomène pour un matériau adsorbant homogène. Dans des conditions bien spécifiques, certains modèles issus de cette théorie seront identiques à ceux proposés par l'approche de Gibbs. Cette démarche, détaillée en annexe A, montrera les limites de la thermodynamique de Gibbs qui n'est applicable à l'adsorption microporeuse que dans des cas très simplifiés.

Le charbon actif possédant une structure hétérogène, il convient également de prendre en considération cet aspect en introduisant la notion de distribution d'énergie [4]. Cette hypothèse n'étant pas considérée dans la théorie VST, il est préférable d'utiliser une approche plus adaptée à la texture du solide. La théorie du potentiel [5] et plus particulièrement l'équation de Dubinin-Raduskevitch [6] offre cette possibilité pour des charbons actifs microporeux. Cette équation a été largement utilisée notamment dans le domaine de la protection respiratoire [7-9] afin de déterminer de manière prédictive l'équilibre d'adsorption de COV vis-à-vis du charbon actif contenu dans la cartouche filtrante. Une étude sera menée en annexe C sur la pertinence de cette équation et sur ses limites.

La partie suivante sera consacrée à l'équilibre d'adsorption multiconstituant de COV.

Les modèles de mélanges tels que le modèle de Langmuir multicomposés, la théorie IAST [10] (Ideal Adsorption Solution Theory), la théorie RAST [11] (Real Adsorption Solution Theory) et la théorie du potentiel en mélange [12] seront présentés.

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la sorption de l'eau sur charbon actif. La faible interaction eau-charbon actif comparée à l'interaction entre les molécules d'eau est caractéristique d'un équilibre représenté par une isotherme de type III aux faibles pressions. En outre, en présence de micro-mésopores, il est préférable de parler d'isotherme de type V. L'espace confiné est favorable au phénomène de condensation capillaire. Pour décrire les isothermes sur toute la gamme d'humidité relative, il est nécessaire de considérer plusieurs phénomènes. Ainsi, il faut s'intéresser aux modèles d'équilibre décrivant l'adsorption multicouche et ceux expliquant la condensation capillaire. En effet, une phase condensée coexiste avec un film multicouche physisorbé.

2.1 Adsorption gaz-solide

Cette partie détaille les modèles fondamentaux permettant de décrire l'équilibre d'adsorption solide-gaz. Plusieurs visions permettent d'expliquer ce type d'équilibre. D'un point de vue thermodynamique, l'adsorbat peut être considéré comme un gaz en deux dimensions soumis au champ de force du solide supposé inerte. Cette démarche mène aux isothermes fondamentales issues de l'approche de Gibbs comme Henry, Volmer [13] ou Hill-de Boer [14]. Ce cheminement est détaillé en annexe A. Nous présentons dans la suite le modèle de Langmuir [1] à partir d'une approche cinétique.

2.1.1 Approche cinétique : isotherme de Langmuir

A l'équilibre à la surface d'un adsorbant idéal caractérisée par un taux de recouvrement θ , il y a égalité entre la vitesse d'adsorption $k_a p(1 - \theta)$ et la vitesse de désorption $k_d \theta$. Avec :

p	Pression partielle en adsorbant en Pa
k_a	Constante cinétique d'adsorption en $mol/s/Pa$
k_d	Constante cinétique de désorption en mol/s

Cette égalité n'est possible qu'avec les hypothèses suivantes :

- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées
- Un nombre fixé de molécules peut être adsorbé au niveau de sites localisés à la surface de l'adsorbant
- Chaque site peut accueillir une seule molécule, l'adsorption est dite monosite
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents : l'adsorption est dite homogène

A partir de l'égalité des vitesses, il est possible de déduire l'isotherme de Langmuir :

$$bp = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (2.1.1)$$

Avec $b = \frac{k_a}{k_d}$ en Pa^{-1} le rapport des constantes cinétiques appelé constante d'affinité ou constante de Langmuir. b s'écrit : $b = b_\infty \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$ avec Q la chaleur d'adsorption égale à l'énergie de désorption et :

$$b_\infty = \frac{\alpha}{k_{d\infty} \sqrt{2\pi MRT}} \quad (2.1.2)$$

α	Coefficient de collage issu de la théorie cinétique des gaz
$k_{d\infty}$	Constante cinétique de désorption à température infinie
M	Masse molaire du gaz en kg/mol
R	Constante des gaz parfaits en $J/K/mol$
T	Température en K

Il est possible d'exprimer le taux de remplissage en fonction de la pression partielle p selon la relation :

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{bp}{1 + bp} \quad (2.1.3)$$

q_e Quantité adsorbée à l'équilibre en mol/kg

q_m Quantité maximale adsorbée en mol/kg

Que ce soit à partir de l'approche cinétique développée ci-dessus ou bien à partir de la thermodynamique de Gibbs détaillée en annexe A, la théorie de Langmuir est un modèle idéal qui repose sur des hypothèses fortes. L'hypothèse la plus critiquée concerne l'homogénéité des sites d'adsorption. Cette théorie constitue donc un cas particulier qui correspond rarement à la réalité expérimentale. Des modèles d'équilibres d'adsorption prenant en compte l'hétérogénéité de surface des adsorbants ont été développés et sont présentés ci-dessous.

2.1.2 Modèles d'équilibres hétérogènes

Dans le cas de l'adsorption homogène, il est supposé que l'énergie d'adsorption à la surface de l'adsorbant est uniforme ce qui signifie que tous les sites d'adsorption sont énergétiquement équivalents. Ce n'est pas le cas d'un adsorbant hétérogène pour lequel l'hétérogénéité peut être décrite à partir d'une distribution d'énergie notée $F(E)$ où E est l'énergie adsorbant-adsorbat. Cette distribution décrit la répartition énergétique des sites actifs à la surface de l'adsorbant.

Il existe dans la littérature des modèles d'équilibre empiriques ou semi-empiriques qui permettent de mieux représenter les isothermes d'adsorption de matériaux non-homogènes. Hormis l'isotherme de Freundlich [15], ils ont la particularité de correspondre localement, c'est à dire pour un groupe de sites homogènes d'énergie E dont la fraction est $f(E)$, au modèle de Langmuir :

$$\theta = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{b_{\infty} p e^{E/RT}}{1 + b_{\infty} p e^{E/RT}} f(E) dE \quad (2.1.4)$$

Mise à part le modèle d'UniLan [16], ces équations peuvent être formulées selon :

$$\theta = \left[\frac{(bp)^m}{1 + (bp)^m} \right]^{1/j} \quad (2.1.5)$$

En fonction des valeurs imposées aux constantes m et j , l'expression 2.1.5 permet d'aboutir à différents modèles d'isothermes utilisés dans la communauté de l'adsorption. Ces différents modèles et les valeurs correspondantes de m et j sont regroupés dans le tableau 2.1.

L'équation de Freundlich est issue du modèle de Zeldowitch [19] qui propose à partir de l'approche de Langmuir d'exprimer la chaleur d'adsorption en fonction du taux de remplissage selon l'équation :

Isotherme	m	j	Equation
Langmuir [1]	1	1	$\theta = \frac{bp}{1+bp}$
Sips [17]	1/n	1	$\theta = \frac{(bp)^{1/n}}{1+(bp)^{1/n}}$
Toth [18]	t	t	$\theta = \frac{bp}{[1+(bp)^t]^{1/t}}$

TABLE 2.1 – Exemples d'isothermes d'adsorption hétérogène

$$Q = Q_0 + n \ln \theta \quad (2.1.6)$$

Avec Q_0 la chaleur d'adsorption une fois la monocouche formée et n une constante positive. Ce modèle n'a clairement pas de sens physique à recouvrement nul.

L'expression de la constante d'affinité de Langmuir b devient :

$$b = b_\infty \exp\left(\frac{Q_0}{RT}\right) \theta^{n/RT} \quad (2.1.7)$$

D'où l'équation d'équilibre :

$$b_\infty \exp\left(\frac{Q_0}{RT}\right) p = \frac{\theta^{-n/RT+1}}{1-\theta} \quad (2.1.8)$$

Avec un taux de remplissage au voisinage de 0,5, il est possible d'en déduire l'équation de Freundlich :

$$\theta = kp^{1/m} \quad (2.1.9)$$

Avec $k = \left(\frac{1}{2}b_\infty \exp\left(\frac{Q_0}{RT}\right)\right)^{1/m}$ et $m = -n/RT + 1$

Cette équation ne vérifie pas la loi de Henry aux basses pressions et n'admet pas d'asymptote horizontale aux fortes pressions, elle n'est utilisable qu'au large voisinage de $\theta = 0,5$.

Une nette amélioration à cette équation a été proposé par Sips, cette dernière est détaillée en annexe B.

Il est possible de citer d'autres modèles d'équilibre possédant chacune une distribution d'énergie qui lui est propre comme l'isotherme d'UniLan ou de Toth dont les propriétés sont récapitulées dans le tableau 2.2.

Isotherme	Equation	Propriétés
Freundlich	$\theta = kp^{1/m}$	Pas de limite aux fortes pressions
		Non linéaire aux basses pressions
Sips	$\theta = \frac{(bp)^{1/n}}{1+(bp)^{1/n}}$	Possède une limite aux fortes pressions
		Non linéaire aux basses pressions
Unilan	$\theta = \frac{1}{2s} \ln \left(\frac{1+\bar{b}e^s p}{1+be^{-s} p} \right)$	Possède une limite aux fortes pressions
		Linéaire aux basses pressions
Toth	$\theta = \frac{bp}{[1+(bp)^t]^{1/t}}$	Possède une limite aux fortes pressions
		Linéaire aux basses pressions

TABLE 2.2 – Propriétés d'isothermes d'adsorption hétérogène

Ainsi une famille d'isothermes issues de la théorie de Langmuir permet de considérer l'hétérogénéité énergétique à l'interface solide-gaz. Ce concept a été utilisé dans la théorie du potentiel qui permet de traiter l'adsorption microporeuse.

2.2 Adsorption microporeuse solide-gaz

Les isothermes de Gibbs tout comme le modèle de Langmuir semblent à première vue décrire un mécanisme de recouvrement en surface qui n'est pas représentatif de l'adsorption microporeuse. En réalité ce processus s'apparente à un mécanisme de remplissage en volume. De fait, il est préférable de considérer le système {adsorbant-adsorbat} comme une solution à l'aide la théorie de la solution vacante. L'équilibre d'adsorption peut être également décrit suivant un mécanisme de remplissage des micropores avec la théorie du potentiel.

2.2.1 Modèle de la solution lacunaire (Vacancy Solution Theory)

Jusqu'ici les modèles proposés ont considéré que l'adsorbat occupait une phase à part entière à la surface de l'adsorbant et se comportait comme un gaz idéal ou non idéal gouverné par les équations d'états 2D. La théorie de la solution vacante est l'une des premières approches permettant de décrire l'adsorption microporeuse homogène comme un mécanisme de remplissage.

Dans cette partie, le système adsorbant-adsorbat est assimilé à une solution dans laquelle la surface libre de l'adsorbant (phase v) joue le rôle de solvant et où l'adsorbat (phase 1) est le soluté. L'équation de Gibbs-Duhem s'écrit :

$$n_v d\mu_v + n_1 d\mu_1 - Ad\pi = 0 \quad (2.2.1)$$

n_v	Quantité de matière dans la phase lacunaire en <i>mol</i>
n_1	Quantité de matière dans la phase adsorbée en <i>mol</i>
A	Surface occupée par la phase adsorbée en m^2
μ_v	Potentiel chimique de la phase lacunaire en J/mol
μ_1	Potentiel chimique de la phase adsorbée en J/mol
π	Pression d'étalement de la phase adsorbée en Pa/m

Supposant que le potentiel chimique du solvant est indépendant de la surface occupée, $d\mu_v = 0$, l'équation 2.2.1 devient l'équation de Gibbs.

En supposant que la phase gaz est monoconstituante, l'égalité des potentiels chimiques entre la phase gaz et la solution vacante mène à :

$$\pi = -\frac{RTn_v}{A_v} \ln(\gamma_v x_v) = -\frac{RTn_v}{A_v} \ln(a_v) \quad (2.2.2)$$

A_v	Surface occupée par la phase lacunaire en m^2
a_v	Activité de la phase lacunaire
x_v	Fraction molaire de la phase lacunaire
γ_v	Coefficient d'activité de la phase lacunaire

Où l'expression de la pression d'étalement s'écrit aussi :

$$\pi = -\frac{RT\theta}{\Omega_v} \ln(a_v) \quad (2.2.3)$$

Ω_v Surface molaire occupée par la phase lacunaire en m^2/mol

$$\left(\frac{\partial \ln(a_v)}{\partial \ln p}\right)_T = -\frac{\theta}{RT\Omega_v} \left(\frac{\partial \pi}{\partial \ln p}\right)_T \quad (2.2.4)$$

En reprenant l'équation fondamentale de Gibbs,

$$\left(\frac{\partial \ln(a_v)}{\partial \ln p}\right)_T = \frac{\theta}{k_\Omega} \quad (2.2.5)$$

Où $k_\Omega = \frac{\Omega_1}{\Omega_v}$

Dans le cas où la solution est idéale soit $\gamma_v = 1$, il est possible de retrouver des isothermes fondamentales [20], quelques exemples sont explicités dans le tableau 2.2.

La théorie VSM fournit dans certaines conditions les mêmes équations d'équilibre que dans l'approche de Gibbs ce qui signifie que les modèles détaillés dans la partie 2.3 ne peuvent être consistants que dans des cas idéaux qui s'éloignent de la réalité expérimentale.

Coefficient d'activité ($k_{\Omega} = 1$)	Valeur de x_1	Expression isotherme	Nom de l'isotherme
$\ln a_0 = \ln x_0 \approx -x_1$	$x_1 \ll 1$	$bp = \theta$	Henry
$\ln a_0 = \ln x_0 \approx -\frac{x_1}{1-x_1}$	$x_1 \ll 1$	$bp = \frac{\theta}{1-\theta} e^{\frac{\theta}{1-\theta}}$	Volmer
$\ln a_0 = \ln x_0$	Pas d'hypothèse	$bp = \frac{\theta}{1-\theta}$	Langmuir

Coefficient d'activité ($k_{\Omega} \neq 1$)	Valeur de x_1	Expression isotherme
$\ln a_0 = \ln x_0 \approx -x_1$	$x_1 \ll 1$	$bp = \frac{\theta}{1+\theta(1/k_{\Omega}-1)} \exp\left(-\frac{\theta}{1/(1/k_{\Omega}-1)+\theta}\right)$
$\ln a_0 = \ln x_0 \approx -\frac{x_1}{1-x_1}$	$x_1 \ll 1$	$bp = \frac{\theta}{1-\theta} e^{\frac{\theta}{1-\theta}}$
$\ln a_0 = \ln x_0$	Pas d'hypothèse	$bp = \frac{\theta}{1-\theta} \left(1 + \frac{\theta}{k_{\Omega}(1-\theta)}\right)^{k_{\Omega}-1}$

TABLE 2.3 – Equations d'états et expression des isothermes d'adsorption avec la théorie VSM

Dans la situation où la solution n'est pas idéale, le coefficient d'activité peut être calculé avec les équations de Margules [21], Van Laar [22], Wilson [23] ou encore Flory-Huggins [24]. Ces différentes approches mènent à des modèles d'isothermes plus complexes permettant de mieux décrire l'adsorption microporeuse homogène. Jusqu'ici les modèles d'adsorption microporeuse développés ne permettent pas de prendre en considération l'aspect hétérogène du matériau adsorbant. Nous verrons dans la partie matériel et méthode que la caractérisation texturale du charbon actif à l'étude met en évidence une forte hétérogénéité de l'adsorbant. Le paragraphe suivant s'attache à montrer comment l'aspect hétérogène de l'adsorbant peut être intégré dans des modèles d'équilibres fondamentaux.

2.2.2 Théorie du potentiel

La théorie du potentiel proposée par Polanyi [5] a permis de décrire l'adsorption microporeuse en reliant le taux de remplissage à la différence de l'énergie libre de Gibbs molaire :

$$\theta = \exp\left(-\left(\frac{-\Delta G}{E}\right)^n\right) \quad (2.2.6)$$

n Paramètre compris entre 1 et 6

E Energie caractéristique adsorbant-sorbat en J/mol

Avec :

$$\Delta G = RT \ln\left(\frac{p}{p_{sat}}\right) \quad (2.2.7)$$

Cette équation s'écrit également :

$$\theta = \exp \left[- \left(\frac{RT}{\beta E_0} \ln \left(\frac{p_{sat}}{p} \right) \right)^n \right] \quad (2.2.8)$$

β	Coefficient d'affinité entre le constituant à l'étude et un constituant de référence
E_0	Energie caractéristique adsorbant-sorbat associée au constituant de référence en J/mol
p_{sat}	Pression de vapeur saturante de l'adsorbat en Pa
T	Température en K

L'équation 2.2.8 est aussi connue sous le nom de Dubinin-Astakhov [25] (DA). Une des hypothèses est que l'état de l'adsorbat est liquide dans les micropores. Lorsque n vaut 1, l'expression 2.2.8 peut s'écrire comme l'isotherme de Freundlich :

$$\theta = \left(\frac{p}{p_{sat}} \right)^{\frac{RT}{\beta E_0}} = k p^{1/m} \quad (2.2.9)$$

Lorsque n vaut 2 l'isotherme s'exprime selon :

$$\theta = \exp \left[- \left(\frac{RT}{\beta E_0} \ln \left(\frac{p_{sat}}{p} \right) \right)^2 \right] \quad (2.2.10)$$

Connu sous le nom de Dubinin-Raduskevitch [6] (DR), ce modèle d'équilibre prédictif est doté de deux paramètres calculables : le coefficient d'affinité β et la quantité maximale adsorbée. La pertinence de cette équation est discutable en milieu hétérogène et il existe des variantes à l'équation. Le modèle de DA et donc de DR présente l'inconvénient majeur de ne pas être défini en zéro. La limite quand p tend vers 0 étant 0, ces équations sont habituellement prolongées par continuité [26-27]. Aux très basses pressions, l'équation présente un point d'inflexion : l'isotherme est convexe jusqu'à la valeur critique $X_c = \frac{p_c}{p_{sat}}$ définie telle que :

$$\frac{\partial^2 q_e}{\partial p^2} (X_c) = 0 \quad (2.2.11)$$

Soit :

$$X_c = \exp \left(\frac{-1 - \sqrt{1 + 8B}}{4B} \right) \quad (2.2.12)$$

Avec $B = \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2$

Au-delà de X_c , l'isotherme est concave. Ce changement d'allure est connu pour générer des problèmes de résolutions numériques lors de la simulation des fronts d'adsorption sur lit-fixe. Certains auteurs [26-27] suggèrent l'utilisation d'un modèle de Henry sur l'intervalle de pression $[0, p_c]$.

L'équation de DA peut être vue comme l'approximation d'une équation théorique fondée sur une approche statistique. Proposée par Chen et Yang [28], cette approche permet de mieux comprendre les limites de ce modèle d'équilibre. Cette dernière est développée en annexe C.

Dubinin et Stoeckli [29] constatent que l'équation de Dubinin-Raduskevitch n'est valable que pour un adsorbant microporeux dont la structure est homogène. Vu l'équation 2.2.10 et sachant que le potentiel d'interaction, varie en fonction de la taille x des pores, Stoeckli [30] propose en 1980 une équation permettant de corréliser cette énergie en se basant sur l'adsorption du benzène ($\beta = 1$) sur charbon actif :

$$E_0 = \frac{k}{x} \quad (2.2.13)$$

Où k est une constante en $J/mol/nm$ et x la taille des pores en nm .

Il devient alors possible de traiter l'adsorption microporeuse en milieu hétérogène à partir de l'équation :

$$\theta = \int_0^\infty \exp \left[- \left(\frac{RT}{E} \ln \left(\frac{p_{sat}}{p} \right) \right)^2 \right] g(E) dE \quad (2.2.14)$$

Ici, $g(E)$ s'apparente à une distribution d'énergie au même titre de $f(E)$. Il convient néanmoins de distinguer ces deux distributions : $f(E)$ décrit une distribution pour un mécanisme de recouvrement tandis que $g(E)$ décrit un mécanisme de remplissage.

En utilisant le potentiel de Lennard-Jones, Horvath et Kawazoe (HK) [31] ont proposé d'exprimer le potentiel d'interaction dans un pore en forme de fentes en fonction de la taille L de la fente et de la distance entre l'adsorbant et l'adsorbat. Saito et Foley [32] ont également proposé une extension pour exprimer ce potentiel dans un pore de géométrie cylindrique.

Il est possible aujourd'hui de contester la pertinence du calcul du potentiel par l'approche HK dont les hypothèses ont pour conséquence de sous-estimer la taille des pores [33]. Cette dernière remarque montre que le domaine de validité de l'ap-

proche HK correspond à des tailles de pores compris entre 1 et 2 nm, domaine pour lequel l'approche ne fournit que des résultats plus ou moins satisfaisants. Le charbon actif de notre étude possédant une structure supermicroporeuse voire ultramicroporeuse, nous ne nous intéresserons pas davantage à cette approche. Nous discuterons plus particulièrement des caractéristiques inhérentes à la texture poreuse du charbon actif dans le chapitre 4.

2.2.2.1 Validité du modèle Dubinin Astakhov

Plus généralement, le modèle de DA décrit un mécanisme de remplissage qui est discuté à faible θ . Chen et Yang [28] montrent que l'équation DA n'est pas applicable à $\theta < 0,2$. Ce résultat n'est pas fondamentalement problématique lorsqu'il est question de décrire des isothermes de type I relativement raides car les mêmes auteurs montrent qu'un modèle de Henry est tout à fait compatible avec l'approche statistique à $\theta < 0,2$.

Le charbon actif étant hydrophobe, de nombreux auteurs [34-36] se sont penchés sur la possibilité d'utiliser l'équation de DA pour représenter également l'équilibre eau-charbon actif qui s'apparente à une isotherme de type V. L'équation de DA possédant un point d'inflexion, il est tout fait envisageable d'exploiter ce comportement mathématique pour représenter une isotherme de type V. Le potentiel d'interaction entre l'eau et le charbon actif étant faible, l'énergie caractéristique associée l'est également ce qui est favorable au déplacement du point d'inflexion aux fortes humidités. Cependant, lorsque $\theta < 0,2$, cette équation n'est pas valable ce qui explique la difficulté à représenter correctement le comportement eau-charbon actif à faible taux de remplissage avec ce modèle d'équilibre.

La prise en considération [37-39] des groupes fonctionnalisés à la surface du charbon actif constituant des sites actifs favorables au phénomène d'adsorption de l'eau entreprise est difficile afin d'étendre le domaine de validité de l'équation de DA.

Le modèle de DA ne respecte pas la loi de Henry aux faibles pressions c'est à dire lorsque η tend vers 0. Dans cette situation le modèle de Chen et Yang, développé en annexe C, est plus général et mène à la loi de Henry aux basses pressions :

$$\ln \left(\frac{\rho^s}{\rho^g \Lambda} \right) + \frac{\Phi}{kT} = 0 \quad (2.2.15)$$

Soit :

$$\varrho^s = \varrho^g \Lambda \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) \quad (2.2.16)$$

Avec :

ϱ^s	Densité numérique de la phase adsorbée en molécules par m^2
ϱ^g	Densité numérique de la phase fluide en molécules par m^3
Λ	Longueur d'onde thermique de de-Broglie en m
k	Constante de Boltzmann en J/K
Φ	Potentiel d'adsorption en J

De fait lorsque $\theta < 0,2$, il peut-être envisageable d'adopter comme l'ont proposé certains auteurs [26-27] un modèle de Henry.

D'un adsorbat à l'autre, en fonction des propriétés des molécules, notamment son diamètre cinétique [40], la capacité maximale adsorbée n'est pas la même. Dans un mécanisme de remplissage où l'adsorbant possède une structure poreuse dont la taille avoisine celle des molécules, il paraît logique d'obtenir un volume poreux disponible variable d'une espèce à l'autre. Ce constat permet notamment d'expliquer des différences de volumes poreux mesurés par manométrie d'adsorption avec différentes molécules sondes.

2.2.2.2 Validité de l'équation de Dubinin Raduskevitch

Bien que répandue dans le domaine de la prévention pour son aspect prédictif, il est possible de constater en utilisant l'équation de DR des écarts entre la prévision de la quantité adsorbée à l'équilibre et celle obtenue par l'expérience. Ces incertitudes sont conditionnées par le choix du calcul du coefficient d'affinité, par la valeur du volume microporeux disponible et par la distribution de la taille des pores pour aménagement de la solution proposée par Stoeckli.

Calcul du coefficient d'affinité β

Il existe plusieurs approches permettant d'accéder au calcul du coefficient d'affinité. En fonction de la méthode de calcul utilisée, la valeur de β obtenue peut varier. Ces différences ont un impact sur la courbure de l'isotherme calculée par l'équation de DR en particulier aux faibles pressions.

L'équation la plus utilisée pour déterminer le coefficient d'affinité est le rapport des volumes molaires [41] :

$$\beta = \frac{V_m}{V_{mref}} \quad (2.2.17)$$

V_m Volume molaire de la molécule considérée en phase liquide en m^3/mol
 V_{mref} Volume molaire de la molécule de référence considérée en phase liquide en m^3/mol

Dans la majorité des cas, la molécule de référence utilisée est celle du benzène dont le volume molaire vaut $8,9 \cdot 10^{-5} m^3/mol$.

Cette approche suppose qu'une molécule possédant un volume molaire faible possède une moins bonne affinité avec l'adsorbant. Bien que répandue, cette expression ne prend pas en considération la polarisabilité de l'adsorbat.

D'autres auteurs [42] préfèrent utiliser le rapport des polarisabilités pour calculer le coefficient β . L'équation de Clausius-Mossoti [43] permet de déterminer la polarisabilité électrique α , cette grandeur est relative au moment dipolaire induit \vec{p} par un champ électrique \vec{E} selon l'équation :

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (2.2.18)$$

C'est cette constante α qui est utilisée pour calculer les potentiels d'interaction de London ou de Debye. Cette grandeur s'exprime en $C^2 s^2 kg^{-1}$ dans les unités du système international. Aussi connue sous le nom d'équation de Lorentz-Lorenz, l'équation de Clausius-Mossoti permet d'accéder à la polarisabilité $\alpha = P_e$ à partir de la densité d du liquide, de l'indice de réfraction n et de la masse molaire M du produit, la polarisabilité électronique s'écrit :

$$P_e = \frac{3M\varepsilon_0 n^2 - 1}{N_a d n^2 + 2} \quad (2.2.19)$$

Où N_a est le nombre d'Avogadro et ε_0 est la permittivité du vide. La polarisabilité peut aussi s'exprimer en $C^2 m^2 J^{-1}$ ou en $J m^2 V^{-2}$. Certains auteurs parlent de polarisabilité molaire qu'ils expriment selon :

$$\frac{4\pi}{3} N_a \alpha_m = \frac{M n^2 - 1}{d n^2 + 2} \quad (2.2.20)$$

Cette fois ci, α est la polarisabilité molaire du solvant organique, son unité dans le système international est le m^3 . La relation entre ces deux grandeurs précédentes s'exprime selon :

$$\alpha_m = \frac{P_e}{4\pi\varepsilon_0} \quad (2.2.21)$$

Il est donc possible d'utiliser une des deux relations pour accéder à la valeur de β :

$$\beta = \frac{P_e}{P_{e,ref}} = \frac{\alpha_m}{\alpha_{m,ref}} \quad (2.2.22)$$

En utilisant le rapport des polarisabilités molaires, la valeur de β peut différer de 10 à 20% par rapport au calcul utilisant les volumes molaires.

Wood [44] propose dans ses travaux la corrélation suivante pour accéder à β :

$$\beta = \left(\frac{P_e}{P_{e,ref}} \right)^{0.9} \quad (2.2.23)$$

La démarche consiste à corriger la méthode des polarisabilités pour obtenir un coefficient d'affinité plus proche de 1.

Le coefficient d'affinité peut également être calculé à partir du rapport des parachors [45] :

$$\beta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{ref}} \quad (2.2.24)$$

Où $\Gamma = V_m \gamma^{1/4}$

V_m Volume molaire de l'adsorbat en m^3/mol

γ Tension superficielle liquide-gaz de l'adsorbat en N/m

Les parachors des corps purs peuvent être calculés par la méthode de contribution des groupes à condition de supposer l'état des constituants étudiés sous la forme de gaz parfaits.

Comparaisons des méthodes de calcul, incertitude sur la quantité adsorbée à l'équilibre théorique

Le coefficient d'affinité β a été déterminé pour divers COV et l'eau en utilisant les différentes relations ci-dessus énumérées. La table 2.4 récapitule les résultats obtenus et met en évidence les écarts entre les méthodes.

2.2 Adsorption microporeuse solide-gaz

Produit	β	β	β	β	Ecart max obtenu (%)
	Volume molaire	Polarisabilité	Parachors	Wood	
Benzène (référence)	1	1	1	1	0
Cyclohexane	1.25	1.08	1.21	1.08	14
Acétonitrile	0.58	0.41	0.58	0.45	29
Heptane	1.66	1.33	1.52	1.29	20
MEK	1.01	0.80	0.96	0.81	21
MIBK	1.41	1.16	1.35	1.14	18
1-Chloropentane	1.37	1.16	1.30	1.14	15
2-Chloroisobutane	1.24	1.02	-	1.02	18
Dichlorométhane	0.74	0.64	0.73	0.67	14
Ethanol	0.66	0.49	0.62	0.53	26
Acétone	0.84	0.62	0.80	0.65	26
Eau	0.2	0.14	0.26	0.17	30

TABLE 2.4 – Calcul des coefficients d’affinité en fonction de différentes méthodes

D’une méthode à l’autre, la valeur obtenue de β peut varier de 15 à 30% en choisissant comme référence le benzène. Il est possible de quantifier à partir d’un calcul d’incertitude l’erreur engendrée sur la quantité adsorbée à l’équilibre. Pour une mesure statique d’équilibre à température et pression fixée, l’incertitude relative sur la quantité sorbée s’écrit :

$$\frac{\Delta q}{q} = 2 \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \ln^2 \left(\frac{p}{p_{sat}} \right) \frac{\Delta \beta}{\beta} \quad (2.2.25)$$

Le calcul a été réalisé pour une valeur E_0 de 15000 J/mol à une température de 25 °C et pour trois valeurs de pression partielle de 100, 1000 et 4000 ppm. Les écarts obtenus sont récapitulés dans le tableau suivant.

$E_0 = 15000\text{J} / \text{mol}$	Ecart β	p_{sat}	Ecart q_e (%)	Ecart q_e (%)	Ecart q_e (%)
Produit	(%)	Pa	P = 100 ppm	P = 1000 ppm	P = 4000 ppm
Cyclohexane	14	13009	25	12	6
Acétonitrile	29	12158	237	108	54
Heptane	20	6123	16	7	3
MEK	21	12367	57	26	13
MIBK	18	2630	15	5	2
1-Chloropentane	15	4289	16	6	2
Chloroisobutane	18	40252	44	23	14
Dichlorométhane	14	57719	104	56	34
Ethanol	26	7906	145	62	29
Acétone	26	30657	129	66	38

TABLE 2.5 – Ecart obtenu sur la quantité adsorbée à l'équilibre

Ce calcul met en évidence des erreurs très importantes pour les constituants possédant un faible coefficient d'affinité tels que l'acétonitrile, le dichlorométhane, l'éthanol et l'acétone. Ce résultat montre que le choix du calcul du coefficient d'affinité influence grandement la quantité adsorbée à l'équilibre notamment aux faibles pressions. Dès lors, l'usage du modèle de DR est discutable par manque de précision sur la valeur de β plus particulièrement aux très faibles pressions et pour les produits possédants un faible coefficient d'affinité.

Comparaison avec les résultats de Wood

Les travaux de Wood [46] sur le calcul du coefficient d'affinité β par des corrélations mettent en évidence des écarts allant jusqu'à 20% entre la prévision et l'expérience (Wood) comme il est possible de le constater au sur la figure 2.2.1

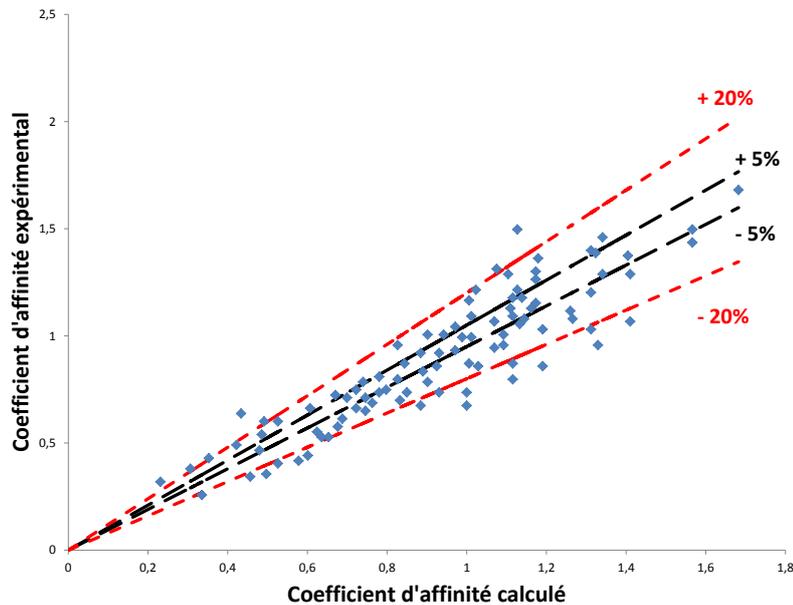


FIGURE 2.2.1 – Comparaison entre le coefficient d'affinité estimé* et le coefficient d'affinité expérimental

*Figure 4 [46], coefficient d'affinité calculé avec la corrélation des volumes molaires

Sur cette figure, le coefficient d'affinité expérimental a été calculé à partir de l'équilibre d'adsorption mesuré par la méthode des fronts de percée.

Sur certains produits, il y a moins de 5% d'écart mais dans la plupart des cas cet écart est compris entre 5 et 20%. Ces résultats apparaissent à première vue encourageant pour le préventeur du travail qui s' imagine pouvoir mettre en place un modèle dynamique simple de type Wheeler Jonas en utilisant l'approche de Wood reprenant l'équation DR pour prévoir l'équilibre. Nous avons repris les écarts du coefficient à partir des calculs précédents pour certains produits utilisés dans notre étude : acétone, heptane, éthanol et dichlorométhane.

Produit	Charbon actif	E_0	β	Ecart β	p_{sat}	Citation
Unité	-	J / mol	-	%	Pa	-
Acétone	Carbon mol sieve	9774	0.85	26	30657	46
Acétone	CAL AC	13210	0.72	26	30657	35
Acétone	BPL	15480	0.66	26	30657	36
Acétone	BPL	15500	0.81	26	30657	48
Acétone	BPL	19400	0.81	26	30657	48
Heptane	BPL	27860	1.18	20	6123	36-38
Dichlorométhane	BPL	14430	0.61	14	57719	39
Ethanol	BPL	11210	0.47	26	7906	40
Ethanol	BPL	12840	0.54	26	7906	36

TABLE 2.6 – Données de Wood [46]

Il est possible ensuite de calculer les écarts engendrés sur la quantité adsorbée à l'équilibre à 100 et 1000 ppm à 25°C à pression atmosphérique.

Produit	E_0	β	Ecart β	p_{sat}	Ecart q_e (%)	Ecart q_e (%)
Unité	J / mol	-	%	Pa	P = 100 ppm	P = 1000 ppm
Acétone	9774	0.85	26	30657	297	151
Acétone	13210	0.72	26	30657	227	115
Acétone	15480	0.66	26	30657	196	100
Acétone	15500	0.81	26	30657	130	66
Acétone	19400	0.81	26	30657	83	42
Heptane	27860	1.18	20	6123	9	4
Dichlorométhane	14430	0.61	14	57719	160	89
Ethanol	11210	0.47	26	7906	510	218
Ethanol	12840	0.54	26	7906	294	126

TABLE 2.7 – Ecart obtenu avec la quantité adsorbée

Ces calculs mettent en évidence à nouveau une forte incertitude relative sur le calcul de la quantité adsorbée. Il devient nécessaire de choisir, si elle existe, la bonne méthode de calcul du coefficient d'affinité ou tout du moins celle qui permet de ne pas surestimer la quantité adsorbée à l'équilibre. Vu les résultats expérimentaux de Wood représentés dans la figure 2.2.1, il est tout de même notable de constater que les méthodes actuelles ne permettent pas encore de fournir une précision suffisante pour bien apprécier la quantité adsorbée à l'équilibre pour certains produits et plus particulièrement aux faibles concentrations.

Dans l'annexe D l'aspect prédictif du modèle de DR est discuté à partir d'une analyse des résultats publiés par l'IRSST [47]. Ces résultats montrent que l'aspect prédictif du modèle de Dubinin-Raduskevitch, notamment dans le domaine de la prévention, réside dans le choix de la méthode de calcul du coefficient d'affinité. La méthode étant variable d'un auteur à l'autre, il n'est pas possible de fournir une valeur précise de la quantité adsorbée à l'équilibre sans faire de manipulations. Le choix de la corrélation des polarisabilités semble sous-estimer dans la plupart des cas la quantité adsorbée à l'équilibre ce qui peut être satisfaisant pour un organisme préventeur. Pour améliorer la prédiction, il pourrait être judicieux d'utiliser une molécule de référence par famille d'espèces chimiques. Le recours à une corrélation de type volume molaire pour le calcul du coefficient d'affinité pourrait être ensuite adapté.

Cette démarche permettrait de nettement mieux estimer la quantité adsorbée à l'équilibre.

2.3 Equilibre d'adsorption multiconstituant

L'utilisation de la thermodynamique pour la description de l'équilibre d'adsorption multiconstituant constitue une démarche adaptée à condition de considérer la phase adsorbée comme un mélange à part entière au même titre qu'une solution. La connaissance au préalable de l'équilibre d'adsorption pour chacun des constituants seuls sur l'adsorbant s'avère indispensable. Une discussion est ensuite à mener sur l'idéalité ou la non idéalité de cette solution. Dans le cas d'une solution idéale, la théorie IAS [10] est applicable au mélange pour calculer les équilibres. Dans le cas contraire, il convient de calculer des coefficients d'activité permettant de prendre en considération la non idéalité de la solution à partir de la théorie RAST [11]. Une première partie présente à l'aide d'une approche cinétique l'équation de Langmuir étendue aux mélanges [48]. La thermodynamique de l'adsorption multiconstituant est ensuite développée. Une dernière partie est consacrée à la théorie du potentiel multiconstituant.

2.3.1 Equation de Langmuir étendue aux mélanges : approche cinétique

Cette partie reprend les notations utilisées lors de la partie 2.1.1. L'équilibre multiconstituant à la surface d'un adsorbant idéal est caractérisé par les taux de recouvrement de chaque espèce θ_i , la vitesse d'adsorption de l'espèce i $k_{ai} p_i (1 - \sum_{j=1}^N \theta_j)$ est égale à la vitesse de désorption de la même espèce $k_{di} \theta_i$:

$$k_{ai} p_i \left(1 - \sum_{j=1}^N \theta_j\right) = k_{di} \theta_i \quad (2.3.1)$$

Cette égalité n'est possible qu'avec les hypothèses suivantes :

- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées
- Un nombre fixé de molécules peut être adsorbé au niveau de sites localisés à la surface de l'adsorbant
- Chaque site peut accueillir une seule molécule
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents

Ces hypothèses permettent d'assurer que la vitesse de désorption du constituant i est notamment indépendante des constituants j . A partir de l'égalité 2.3.1, il est possible d'écrire :

$$b_i p_i \left(1 - \sum_{j=1}^N \theta_j\right) = \theta_i \quad (2.3.2)$$

Avec $b_i = \frac{k_{ai}}{k_{di}}$ soit le rapport des constantes cinétiques. En posant $\theta_T = \sum_{j=1}^N \theta_j$, l'équation 2.3.2 s'écrit :

$$b_i p_i (1 - \theta_T) = \theta_i \quad (2.3.3)$$

D'où l'expression :

$$\theta_T = \sum_{j=1}^N b_j p_j (1 - \theta_T) \quad (2.3.4)$$

Soit :

$$\theta_T = \frac{\sum_{j=1}^N b_j p_j}{1 + \sum_{j=1}^N b_j p_j} \quad (2.3.5)$$

$$1 - \theta_T = \frac{1}{1 + \sum_{j=1}^N b_j p_j} = \frac{\theta_i}{b_i p_i} \quad (2.3.6)$$

D'où :

$$\theta_i = \frac{b_i p_i}{1 + \sum_{j=1}^N b_j p_j} \quad (2.3.7)$$

Cette équation permettant de calculer le taux de recouvrement de l'espèce i en fonction des paramètres b_i des isothermes de corps purs est connue sous le nom d'équation de Langmuir généralisée aux mélanges.

2.3.2 Thermodynamique de l'adsorption multiconstituant

L'expression de l'énergie Gibbs molaire d'une phase adsorbée possédant N constituants s'exprime selon l'équation :

$$g(T, P, x_i) - \sum_1^N x_i g_i^0(T, P) = \sum_1^N x_i (\mu_i(T, P) - \mu_i^0(T)) \quad (2.3.8)$$

g	Energie de Gibbs molaire du mélange en J/mol
x_i	Fraction molaire de l'espèce i dans le mélange
g_i^0	Energie de Gibbs molaire de l'espèce i seule égale au potentiel chimique de l'espèce i seule μ_i^0 dans les conditions (T, P) identiques au mélange en J/mol
μ_i	Potentiel chimique de l'espèce i dans le mélange en J/mol
μ_i^0	Potentiel chimique de l'espèce i seule en J/mol

Dans le cas d'un mélange, l'expression du potentiel chimique de l'espèce i s'exprime selon :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln\left(\frac{f_i}{P}\right) = \mu_i^0(T) + RT \ln\left(\frac{f_i^0}{P}\right) + RT \ln(x_i \gamma_i) \quad (2.3.9)$$

Avec P la pression standard égale à 1 bar. a_i est l'activité du constituant i dans la solution et f_i le coefficient de fugacité du constituant i. L'activité du constituant i peut s'écrire : $a_i = x_i \gamma_i$ avec x_i la fraction molaire du constituant i dans le mélange et γ_i le coefficient d'activité du constituant i dans la solution. Il est possible d'en déduire :

$$\frac{G(T, P, n_i)}{\sum_1^N n_i} - \sum_1^N x_i g_i^0(T, P) = g(T, P, x_i) - \sum_1^N x_i g_i^0(T, P) = RT \sum_1^N x_i \ln(x_i \gamma_i) \quad (2.3.10)$$

G	Energie de Gibbs du mélange en J
n_i	Quantité de matière du constituant i dans la phase adsorbée en mol

Il est possible d'exprimer l'énergie de Gibbs en fonction de la pression d'étalement :

$$\frac{-A\pi(T, P)}{\sum_1^N n_i} + \sum_1^N x_i \mu_i(T, P) = \sum_1^N x_i g_i^0(T, P) + RT \sum_1^N x_i \ln(x_i \gamma_i) \quad (2.3.11)$$

A Surface occupée par la phase adsorbée en m^2

π Pression d'étalement de la phase adsorbée en $J.m^{-2}$

$$\frac{-A\pi(T, P)}{n_T} + \sum_1^N x_i (\mu_i^0(T) - g_i^0(T, P)) = RT \sum_1^N x_i \ln \left(\frac{x_i \gamma_i P f_i^0}{f_i} \right) \quad (2.3.12)$$

Avec :

n_T Quantité de matière de la phase adsorbée

μ_i Potentiel chimique de l'espèce i seule dans les conditions (T, P) identiques au mélange.

Or l'énergie de Gibbs molaire de l'espèce i peut s'écrire selon la relation :

$$g_i^0(T, P) = \frac{-A\pi_i^0(T, P)}{n_i^0} + \mu_i^0(T) \quad (2.3.13)$$

n_i^0 Quantité de matière de l'espèce i seule dans les conditions (T, P) identiques au mélange

π_i^0 Pression d'étalement de l'espèce i dans la phase adsorbée seule dans les conditions (T, P) identiques au mélange

A_i^0 Surface occupée par la phase adsorbée de l'espèce i seule dans les conditions (T, P) identiques au mélange

$$\frac{-A\pi(T, P)}{n_T} + \sum_1^N x_i \frac{A\pi_i^0(T, P)}{n_i^0} = RT \sum_1^N x_i \ln \left(\frac{x_i \gamma_i f_i^0}{f_i} \right) \quad (2.3.14)$$

Soit :

$$\frac{-A\pi(T, P)}{n_T} = RT \sum_1^N x_i \left[\ln \left(\frac{x_i \gamma_i f_i^0}{f_i} \right) - \frac{A\pi_i^0(T, P)}{n_i^0 RT} \right] \quad (2.3.15)$$

En introduisant z_i comme suit :

$$z_i = - \frac{A\pi_i^0(T, P) - A\pi(T, P)}{n_i^0 RT} \quad (2.3.16)$$

Il est devient possible d'écrire :

$$\frac{-A\pi(T, P)}{n_T} = RT \sum_1^N x_i \left[\ln \left(\frac{x_i \gamma_i f_i^0}{f_i} \right) + z_i - \frac{A\pi(T, P)}{n_i^0 RT} \right] \quad (2.3.17)$$

D'où l'équation :

$$A\pi(T, P) \left(-\frac{1}{n_T} + \sum_1^N \frac{x_i}{n_i^0} \right) = RT \sum_1^N x_i \ln \left(\frac{x_i \gamma_i f_i^0 e^{z_i}}{f_i} \right) \quad (2.3.18)$$

Une solution possible consiste à supposer que les deux termes sont nuls :

$$\frac{1}{n_T} = \sum_1^N \frac{x_i}{n_i^0} \quad (2.3.19)$$

Soit pour un kilo d'adsorbant :

$$\frac{1}{q_T} = \sum_1^N \frac{x_i}{q_i^0} \quad (2.3.20)$$

$$x_i \gamma_i f_i^0 e^{z_i} = x_i \gamma_i p_i^0(\pi) e^{z_i} = f_i \quad (2.3.21)$$

A l'équilibre le coefficient de fugacité dans la phase gaz est égal au coefficient de fugacité dans la phase adsorbée :

$$f_i = P y_i = p_i^0(\pi) x_i \gamma_i e^{z_i} \quad (2.3.22)$$

Ainsi le calcul de de la fraction molaire de l'espèce i n'est possible qu'après avoir déterminée la pression d'étalement et le coefficient d'activité du constituant i .

La pression d'étalement du constituant i à l'état de référence à savoir lorsqu'il est seul est supposée égale à la pression d'étalement du mélange, de fait il est possible d'écrire :

$$f_i = P y_i = p_i^0(\pi) x_i \gamma_i \quad (2.3.23)$$

2.3.3 Théorie IAS

Dans le cas de la théorie de la solution idéale adsorbée, les coefficients d'activité γ_i des constituants sont tous égaux à 1. La fraction molaire adsorbée du constituant i s'écrit alors :

$$x_i = \frac{P y_i}{p_i^0(\pi)} \quad (2.3.24)$$

Calcul des fractions molaires

A l'équilibre la pression d'étalement est la même pour tous les constituants, les fractions molaires sont déterminées en égalant les pressions d'étalement réduites :

$$\frac{\pi A}{RT} = \int_0^{p_i^0} \frac{q_i}{p_i} dp_i \quad (2.3.25)$$

Où q_i est la quantité adsorbée à l'équilibre du constituant i seul. Ce calcul intégral nécessite la connaissance préalable de l'isotherme d'adsorption mononstituante par chaque espèce i .

Calcul des quantités adsorbées de chacun des constituants

Le calcul de la quantité adsorbée à l'équilibre q_i^m du constituant i en mélange s'exprime selon la relation :

$$q_i^m = q_T x_i \quad (2.3.26)$$

Avec $q_T = \sum q_i^m$

Compte tenu de l'équation 2.3.24, la relation entre la quantité maximale adsorbée et la quantité adsorbée q_i^0 de l'espèce i seule dans les conditions (T, P) identiques au mélange s'écrit :

$$\frac{1}{q_T} = \sum_i \frac{x_i}{q_i^0} \quad (2.3.27)$$

Sachant que $q_i^0 = q(p_i^0)$ et $p_i^0 = \frac{P y_i}{x_i}$

Pour un mélange de deux espèces i et j dont l'équilibre monoconstituant a été approchée avec le modèle de Langmuir, l'égalité des pressions réduites mènent à :

$$\frac{\pi A}{RT} = \int_0^{p_i^0} \frac{q_i}{p_i} dp_i = \int_0^{p_j^0} \frac{q_j}{p_j} dp_j \quad (2.3.28)$$

Soit l'égalité :

$$q_{mi} \ln(1 + K_i P_i^0) = q_{mj} \ln(1 + K_j P_j^0) \quad (2.3.29)$$

Avec : K_i constante de Langmuir du constituant i , $p_i^0 = \frac{y_i P}{x_i}$ et $p_j^0 = \frac{y_j P}{1-x_i}$

Pour accéder aux quantités adsorbées à l'équilibre, il convient de résoudre l'équation $f(x_i) = 0$ avec $f(x_i) = q_{mi} \ln(1 + K_i \frac{y_i P}{x_i}) - q_{mj} \ln(1 + K_j \frac{y_j P}{1-x_i})$

2.3.4 Théorie RAST

Dans le cas de la théorie RAST (Real Adsorption Solution Theory), la phase adsorbée est assimilée à une solution non idéale. Les interactions entre les constituants sont prises en considération par le biais des coefficients d'activité. Le calcul

de la quantité adsorbée par l'approche RAST se distingue de la méthode précédente par le calcul des coefficients d'activité. La fraction molaire adsorbée du constituant i s'écrit alors :

$$x_i = \frac{Py_i}{\gamma_i p_i^0(\pi)} \quad (2.3.30)$$

Calcul des coefficients d'activité

Il existe différentes corrélations permettant de déterminer les coefficients d'activité des N constituants. Ces coefficients d'activité sont des fonctions des fractions molaires x_i . La méthode de calcul des coefficients d'activité la plus répandue est celle de Wilson [23] qui permet d'exprimer les N coefficients d'activité avec N variables x_i et N^2 paramètres Λ_{ij} :

$$\ln(\gamma_i) = 1 - \ln\left(\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij}\right) - \sum_{k=1}^N \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{kj}} \quad (2.3.31)$$

Où $\Lambda_{ii} = 1$ pour tout i

Calcul de la quantité maximale adsorbée

L'équation 1.5.17 obtenue dans la partie thermodynamique des mélanges doit être vérifiée :

$$A\pi(T, P) \left(-\frac{1}{n_T} + \sum_1^N \frac{x_i}{n_i^0}\right) = RT \sum_1^N x_i \ln\left(\frac{x_i \gamma_i f_i^0}{f_i}\right) \quad (2.3.32)$$

En différenciant à température constante :

$$d\left(\frac{A\pi}{RT}(P)\right) \left(-\frac{1}{n_T} + \sum_1^N \frac{x_i}{n_i^0}\right) = \sum_1^N x_i d(\ln(\gamma_i)) \quad (2.3.33)$$

D'où :

$$-\frac{1}{n_T} + \sum_1^N \frac{x_i}{n_i^0} = \sum_1^N x_i \left(\frac{\partial(\ln(\gamma_i))}{\partial\left(\frac{A\pi}{RT}\right)}\right)_x \quad (2.3.34)$$

Soit, pour un kilo d'adsorbant :

$$\frac{1}{q_T} = \sum_1^N \frac{x_i}{q_i^0} - \sum_1^N x_i \left(\frac{\partial(\ln(\gamma_i))}{\partial\left(\frac{A\pi}{RT}\right)}\right)_x \quad (2.3.35)$$

Calcul des quantités adsorbées de chacun des constituants

La quantité adsorbée à l'équilibre q_i^m du constituant i en mélange s'exprime selon la relation :

$$q_i^m = q_T x_i \quad (2.3.36)$$

Avec $q_T = \sum q_i^m$. Le calcul des fractions molaires s'effectue avec la méthode utilisée dans le cas de la théorie IAS à savoir l'égalisation des pressions réduites.

2.3.5 Théorie du potentiel

La théorie du potentiel mononstituante a été étendue à des systèmes multi-constituants [12]. L'hypothèse forte de cette approche est de supposer que les interactions latérales entre les molécules d'espèces différentes sont négligeables. Cette théorie est applicable uniquement pour des constituants non-miscibles. Connaissant l'adsorption monoconstituante des espèces avec le modèle de DA et compte tenu de l'hypothèse formulée, les paramètres n et E_0 ne sont pas affectés par la présence des autres espèces. Il existe en revanche une compétition au niveau du volume occupé par les différents constituants :

$$V_i^d = V_i^0 - \sum_{j \neq i} V_j \quad (2.3.37)$$

V_i^d Volume disponible pour l'espèce i en présence des autres constituants

V_i^0 Volume disponible pour l'espèce i seule

Le volume occupé par l'espèce i s'exprime selon l'équation :

$$V_i = \left(V_i^0 - \sum_{j \neq i} V_j \right) \exp \left[- \left(\frac{RT \ln \left(\frac{p_{sat,i}}{p_i} \right)}{\beta E_{0,i}} \right)^{n_i} \right] \quad (2.3.38)$$

Soit :

$$V_i = \frac{\left(V_i^0 - \sum_j V_j \right) \exp \left[- \left(\frac{RT \ln \left(\frac{p_{sat,i}}{p_i} \right)}{\beta E_{0,i}} \right)^{n_i} \right]}{\left(1 - \exp \left[- \left(\frac{RT \ln \left(\frac{p_{sat,i}}{p_i} \right)}{\beta E_{0,i}} \right)^{n_i} \right] \right)} \quad (2.3.39)$$

En sommant les n volumes, il est possible d'accéder au volume total occupé et par conséquent à la quantité adsorbée à l'équilibre :

$$\sum_j V_j = \sum_j \left[\frac{V_j^0 \exp \left[- \left(\frac{RT \ln \left(\frac{p_{sat,j}}{p_j} \right) \right)^{n_j}}{\beta E_{0,j}} \right]}{\left(1 - \exp \left[- \left(\frac{RT \ln \left(\frac{p_{sat,j}}{p_j} \right) \right)^{n_j} \right]} \right)} \right] \left[1 + \frac{\sum_j \exp \left[- \left(\frac{RT \ln \left(\frac{p_{sat,j}}{p_j} \right) \right)^{n_j}}{\beta E_{0,j}} \right]}{\left(1 - \exp \left[- \left(\frac{RT \ln \left(\frac{p_{sat,i}}{p_i} \right) \right)^{n_i} \right]} \right)} \right]^{-1} \quad (2.3.40)$$

Ce calcul permet d'aboutir à la quantité adsorbée à l'équilibre.

Différentes approches multiconstituantes viennent d'être présentées ce qui clôt la partie adsorption de COV sur charbon actif.

2.4 Sorption de l'eau sur charbon actif microporeux

De nombreux modèles d'équilibres ont été développés pour caractériser l'adsorption entre un charbon actif microporeux et l'eau [49-51]. De nature hydrophobe et plutôt proche de la structure du graphite, cet adsorbant possède à faible pression une faible affinité avec l'eau. Par conséquent la sorption de l'eau sur charbon actif est caractérisée par une isotherme de type II, III, IV ou V.

Pour certains auteurs [52-53], le charbon posséderait une faible proportion de sites actifs sur lesquelles il y aurait quasi-chimisorption des molécules d'eau. A plus forte pression en adsorbat, du fait de la liaison hydrogène, il y aurait formation et croissance de clusters d'eau autour des sites actifs occupés jusqu'au phénomène de condensation capillaire dans les micropores. Les auteurs [54-55] parlent généralement de la clusterisation de l'adsorbat autour des sites actifs hydrophiles puis de la condensation capillaire de l'eau dans les micropores. Cette description s'apparente à un équilibre de type IV.

Pour comprendre les allures des isothermes de type II, III, IV et V observés dans la littérature, il convient d'insister sur les trois mécanismes opérant à l'interface entre l'adsorbant et l'eau.

- 1- L'interaction entre l'eau et la surface du charbon conditionne la formation d'une monocouche physisorbée voire chimisorbée à l'interface [52-53]. Cette interaction est liée à la présence de sites actifs hydrophiles fonctionnalisés à la surface du charbon. Dans le cas idéal du graphite, il n'y a pas d'adsorption aux faibles pressions [56].

- 2- Vient ensuite l'interaction sorbat-sorbat qui conditionne la formation ou non d'une multicouche à l'interface. Dans le cas de l'eau, les liaisons hydrogène-hydrogène étant fortes, il s'en suit aux pressions croissantes le développement d'un film adsorbé multicouche.
- 3- La structure microporeuse du charbon actif engendrant un confinement de la phase adsorbée, il se produit aux fortes pressions un phénomène de condensation capillaire dans les micropores représenté par l'équation de Kelvin modifiée [57].

De fait, plusieurs situations peuvent être distinguées :

- 1- En milieu non confiné, l'adsorption de l'eau sur un charbon actif doté d'une surface riche en sites actifs hydrophiles suit une isotherme de type II.
- 2- En milieu confiné, l'eau finit par condenser aux fortes pressions, il s'agit d'une isotherme de type IV.
- 3- En milieu non confiné, l'adsorption de l'eau sur un charbon actif doté d'une surface pauvre en sites actifs hydrophiles suit une isotherme de type III.
- 4- En milieu confiné, l'eau finit par condenser aux fortes pressions, on parle d'une isotherme de type V.

Il est possible de représenter les isothermes de type II et III à partir de la même équation BET à condition d'allouer une valeur importante à la constante d'affinité C_{BET} pour décrire un mécanisme de type II et une faible valeur à cette même constante d'affinité pour décrire une isotherme de type III.

Cette constante d'affinité, liée au potentiel de Lennard Jones [58], pourrait être calculée à condition d'avoir la constante BET de la surface plane et la distribution de taille des micropores de l'adsorbant. Il paraît cependant difficile d'y accéder de manière totalement prédictive.

Pour des charbons plus hydrophobes, il est possible avec le modèle de Dubinin-Astakhov (DA) [59] de déterminer une énergie d'interaction à partir de la chimie de surface de l'adsorbant, approche inconsistante aux très basses pressions.

2.4.1 Théorie du potentiel : approche de Dubinin-Astakhov

La théorie du potentiel proposée par Polanyi a permis de relier dans un adsorbant microporeux la quantité adsorbée au potentiel chimique selon l'équation :

$$\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = -\frac{RT}{\beta E_0} \ln\left(\frac{p_{sat}}{p}\right)^n \quad (2.4.1)$$

L'approche suppose que la phase adsorbée possède une densité homogène et égale à la densité de la phase liquide. Pour un fluide de Lennard Jones, la densité de la phase adsorbée est pourtant hétérogène même dans un nanopore de géométrie simple comme une fente [60]. Le charbon actif étant qui plus est un milieu hétérogène constitué de nanopores en fentes, il convient de prendre des précautions lorsque l'on utilise la théorie du remplissage.

Dans l'équation de Dubinin Raduskevitch, l'énergie E_0 a donc une signification microscopique à condition de travailler avec un adsorbant à structure homogène. Ce n'est pas toujours le cas pour un charbon actif dont l'activation a été réalisée à très haute température [61]. Pour le cas d'un adsorbant à structure microporeuse bimodale, la solution la plus adaptée peut consister à employer le modèle de Dubinin Stoekli [29] qui permet de décrire des isothermes de type II ou IV sans inconvénient :

$$q_e = q_{e1} + q_{e2} = q_{1,m} \exp\left[-\frac{RT}{E_1} \ln\left(\frac{p_{sat}}{p}\right)^2\right] + q_{2,m} \exp\left[-\frac{RT}{E_2} \ln\left(\frac{p_{sat}}{p}\right)^2\right] \quad (2.4.2)$$

q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre en <i>mol/kg</i>
q_{ei}	Quantité adsorbée à l'équilibre associée à la i ème distribution du modèle bimodal en <i>mol/kg</i>
$q_{i,m}$	Quantité maximale adsorbée associée à la i ème distribution du modèle bimodal en <i>mol/kg</i>
E_i	Energie caractéristique associée à la i ème distribution du modèle bimodal en <i>J/mol</i>

Pour des charbons actifs plus hétérogènes, il est préférable d'utiliser l'équation de Dubinin Astakhov décrite précédemment. Bien que cette équation soit souvent reprise pour étudier le cas de l'eau, il paraît assez difficile d'utiliser cette approche sans constater des écarts importants avec l'expérience aux faibles pressions, particulièrement lorsque le charbon à l'étude présente une proportion non négligeable de sites actifs hydrophiles.

2.4.2 Approche BET

La théorie BET [62] (Brunauer, Emmet et Teller) propose une équation d'équilibre prévoyant l'adsorption d'un nombre infini de couches sur une surface idéale.

Cette approche statistique est fondée sur les mêmes hypothèses que la théorie développée par Langmuir à savoir :

- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées
- La surface est énergétiquement homogène

Supposons le recouvrement d'une surface représenté par le schéma ci-dessous.

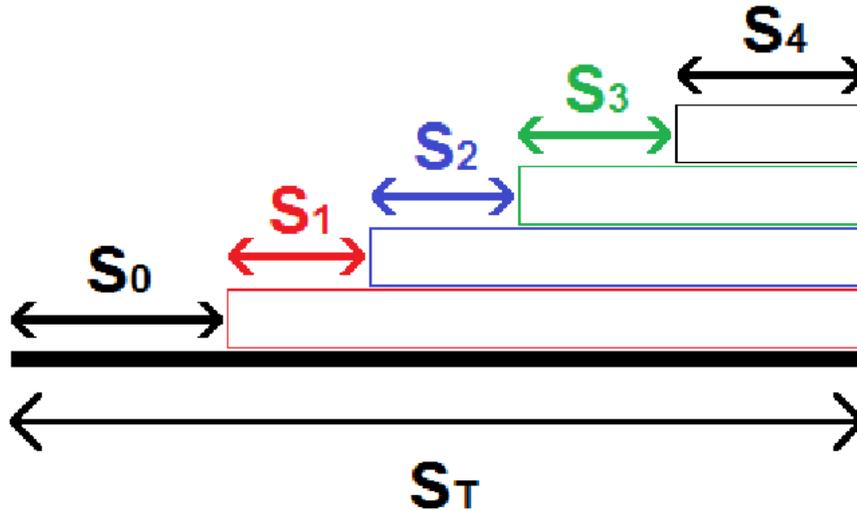


FIGURE 2.4.1 – Recouvrement multicouche d'une surface plane

Il est alors possible d'exprimer à température constante l'égalité entre la vitesse d'adsorption à la surface S_i avec la vitesse de désorption à la surface S_{i+1} :

$$k_{a_{i+1}} p S_i = k_{d_{i+1}} S_{i+1} \exp\left(\frac{-E_{i+1}}{RT}\right) \quad (2.4.3)$$

- S_j Surface non recouverte de la couche adsorbée numéro j en m^2
- k_{a_j} Constante de vitesse d'adsorption à la surface S_j
- k_{d_j} Constante de vitesse de désorption à la surface S_j
- E_{i+1} Energie d'interaction entre la couche i et la couche i+1 qui est supposée supérieure à la chaleur de vaporisation pour $i=0$. Cette énergie est égale à la chaleur de vaporisation E_V pour $i>0$.

Où la surface totale est :

$$S_T = \sum_{i=0}^{\infty} S_i \quad (2.4.4)$$

Et le volume adsorbé par couche est :

$$V_i = iV_m \frac{S_i}{S_T} \quad (2.4.5)$$

Le taux de remplissage peut donc être exprimé selon l'équation :

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i S_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} \quad (2.4.6)$$

Il est supposé que les rapports des constantes cinétiques sont égaux à partir de la deuxième couche :

$$\frac{k_{d_i}}{k_{a_i}} = g \quad (2.4.7)$$

Sachant que la surface de la première couche vaut :

$$S_1 = \frac{k_{a_1}}{k_{d_1}} p S_0 \exp\left(\frac{E_1}{RT}\right) \quad (2.4.8)$$

Il est possible d'exprimer la surface de n'importe quelle couche :

$$S_i = \frac{k_{a_1}}{k_{d_1}} s_0 g \left(\frac{p}{g} \exp\left(\frac{E_V}{RT}\right)\right)^i \exp\left(\frac{E_1}{RT} - \frac{E_V}{RT}\right) \quad (2.4.9)$$

L'expression du taux de remplissage devient :

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{C \sum_{i=1}^{\infty} i x^i}{1 + C \sum_{i=1}^{\infty} x^i} \quad (2.4.10)$$

Avec $x = \frac{p}{g} \exp\left(\frac{E_V}{RT}\right)$ et $C = \frac{k_{a_1}}{k_{d_1}} g \exp\left(\frac{E_1}{RT} - \frac{E_V}{RT}\right)$ de fait $C = \frac{k_{a_1}}{k_{d_1}} \frac{k_{d_i}}{k_{a_i}} \exp\left(\frac{E_1}{RT} - \frac{E_V}{RT}\right) = \frac{b_1}{b_i}$ Or :

$$\sum_{i=1}^{\infty} i x^i = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (2.4.11)$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{1-x} \quad (2.4.12)$$

On obtient l'équation BET pour un nombre de couches infinies :

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)} \quad (2.4.13)$$

Cette équation n'est utilisable que si x est relié à la pression d'adsorbat dans la phase gazeuse. Le taux de remplissage tendant vers l'infini pour $x = 1$, ce résultat est associé au phénomène de saturation par conséquent x peut être assimilé

à p/p_{sat} . Un des inconvénients de la théorie BET est l'hypothèse selon laquelle l'énergie d'interaction entre deux couches de sorbat est égale à la chaleur de vaporisation. Cela signifierait que l'état liquide apparaît dès la formation de la deuxième couche. D'autre part, cette approche suppose que la surface libre de chaque couche est identique. En réalité la surface disponible diminue avec le nombre de couches. De fait la validité de l'équation BET s'étend sur un domaine de p/p_{sat} compris entre 0,05 et 0,35. Anderson [63] propose deux améliorations permettant de remédier à ce manque de concision. Ces dernières sont précisées en annexe E avec, en complément, la théorie Frenkel-Halsey-Hill qui permet d'introduire la méthode t .

2.4.3 Condensation capillaire

Jusqu'ici les modèles présentés ne permettent que de décrire les isothermes de type I, II et III. Les types IV et V nécessitent de prendre en considération, en plus de l'adsorption multicouche, un autre phénomène : la condensation capillaire. L'approche de Cohan [64] combinée aux équations de Young-Laplace [65] permettra d'énoncer l'équation de Kelvin modifiée qui sera utilisée pour coupler adsorption et condensation. Cette partie est développée en annexe E. Nous nous intéressons plus particulièrement dans la suite au modèle de Celestini [66] afin d'étendre le domaine d'applicabilité de l'équation de Kelvin. S'en suit une discussion sur les limites d'utilisation de ce modèle.

Equation de Kelvin modifiée

Pour un pore indéformable à température constante, les potentiels chimiques de la phase gazeuse (g) et de la phase adsorbée (a) sont reliés par la relation suivante

$$d\mu_g = -d\mu_a \quad (2.4.14)$$

En prenant en compte le fait qu'aux pressions proches de la saturation, les potentiels chimiques des phases gaz et adsorbée sont au voisinage du potentiel de référence et en tenant compte de la géométrie du système, il est possible d'aboutir aux équations :

$$\begin{cases} \ln\left(\frac{P_0}{P_g}\right) = \frac{-2\gamma}{(R-t)\left(\frac{1}{V_{m,a}} - \frac{1}{V_{m,g}}\right)k_bT} & (Hémisphérique) \\ \ln\left(\frac{P_0}{P_g}\right) = \frac{-\gamma}{(R-t)\left(\frac{1}{V_{m,a}} - \frac{1}{V_{m,g}}\right)k_bT} & (Cylindrique) \end{cases} \quad (2.4.15)$$

$R - t$	Rayon de la phase condensée en m
k_b	Constante de Boltzmann en J/K

Dans l'équation de Kelvin modifiée, la prise en considération de l'épaisseur du film adsorbé permet de préciser la condensation capillaire à l'échelle du mésopore. Cette épaisseur de film va jouer un rôle déterminant dans la condensation capillaire et dépend de l'interaction adsorbant-adsorbé non prise en compte dans cette approche. Certains auteurs [67-68] ont tenté de formuler l'épaisseur du film adsorbé à partir d'isothermes de matériaux non poreux. Cette méthode basée des isothermes standards permet de proposer des modèles de films valables pour des mésopores larges mais ne prend pas en considération l'influence du confinement pour des micro- mésopores.

L'épaisseur du film adsorbé peut être déterminée à partir de l'équation BET comme proposé par Do [58]. Saam et Cole [69] ont par ailleurs développé une approche thermodynamique du film adsorbé fondée sur le potentiel de Lennard Jones qui possède une solution analytique dans le cas d'un mésopore cylindrique.

Pourtant, l'équation de Kelvin modifiée n'est pas applicable à l'échelle du micropore dans lequel la tension superficielle s'effondre.

Ainsi la limite d'applicabilité de l'équation de Kelvin s'explique par l'instabilité de la tension superficielle à 2 nm . Le modèle de Celestini [66] propose une approche permettant d'exprimer la tension superficielle en milieu confiné. Dans cette approche, le système cylindrique est constitué de trois phases (adsorbée, liquide et gaz) et de deux interfaces. Un terme d'énergie couplage des deux interfaces est pris en considération, il dépend notamment de la longueur de couplage ξ en m

Pour une pression au voisinage de la pression de vapeur saturante, le phénomène de condensation capillaire s'écrit selon l'équation :

$$\ln\left(\frac{P_m}{P_0}\right) = -\gamma_{lg}/\left(\left(\frac{1}{V_{m,l}} - \frac{1}{V_{m,g}}\right)RT\right)(1 + \xi/(R_p - \xi)) \quad (2.4.16)$$

P_m	Pression de condensation capillaire de l'eau en Pa
P_0	Pression de vapeur saturante de l'eau en Pa
γ_{lg}	Tension superficielle liquide-gaz en N/m
$V_{m,l}$	Volume molaire de l'eau liquide en m^3/mol
$V_{m,g}$	Volume molaire de l'eau gazeuse en m^3/mol

R Constante des gaz parfaits en $J/K/mol$

R_p Rayon du pore en m

Il s'agit de l'équation de Kelvin généralisée issue du modèle de Cohan. Il est possible d'y associer une tension à l'interface liquide gaz de confinement selon l'équation :

$$\gamma_{lgconf} = \gamma_{lg}(1 + \xi/(R_p - \xi)) \quad (2.4.17)$$

Ce qui est proche de l'équation de Tolman [70] :

$$\gamma_{lgconf} = \gamma_{lg}(1 + \delta/R_p) \quad (2.4.18)$$

Où δ est la longueur de Tolman à savoir une fraction du diamètre de la molécule de sorbat à l'étude. Cette amélioration permet d'étendre le domaine de validité de l'équation de Kelvin modifiée.

L'adsorption de l'eau sur charbon actif ainsi que le phénomène de condensation capillaire viennent d'être présentés. Ces deux aspects vont nous permettre d'introduire le modèle de Do.

2.4.4 Modèle de Do : sorption de l'eau et structure de l'adsorbant

La possibilité d'exploiter la distribution de la taille des pores de l'adsorbant microporeux pour expliquer les mécanismes de sorption de l'eau est étudiée dans cette section. Pour les comprendre, le phénomène de condensation capillaire a été introduit afin d'accéder au volume condensé.

L'intérêt de cette première partie est d'explicitier l'épaisseur t du film adsorbé à partir de l'équation BET. De nombreuses études portées sur des matériaux non poreux ont permis de proposer des expressions de t [67-68] D.D.Do [58] propose d'accéder à l'épaisseur du film adsorbé t à partir de l'équation BET :

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{t}{t_m} = \frac{C_{BET} x}{(1-x)(1-x+C_{BET}x)} \quad (2.4.19)$$

C_{BET} Constante BET

x Rapport $p/psat$

t_m Epaisseur d'une couche d'adsorbant en m

q_m Quantité adsorbée monocouche en mol/kg

En milieu confiné, l'expression du taux de remplissage est donnée par l'équation suivante où p_{cond} est la pression de condensation capillaire :

$$\theta(x, r) = \begin{cases} \frac{t_m}{r - \frac{\sigma_{ss}}{2}} \frac{C_{BET} x}{(1-x)(1+(C_{BET}-1)x)} & \text{si } x < \frac{p_{cond}}{p_{sat}} \\ 1 & \text{si } x \geq \frac{p_{cond}}{p_{sat}} \end{cases} \quad (2.4.20)$$

Où σ_{ss} est l'épaisseur d'un plan de graphène

Connaissant la distribution de la taille des pores $f(r)$, Do [58] propose d'exprimer le volume sorbé selon :

$$V(x) = \int_{\sigma_{ss}/2}^{r_{Kc}} \theta(x, r) f(r) dr + \int_{r_{Kc}}^{r_K} f(r) dr \quad (2.4.21)$$

Dans cette formulation le terme de gauche correspond à la matière condensée et le terme de droite à la quantité physisorbée. Pourtant, l'équation de Kelvin n'a de consistance que si le rayon des pores est supérieur à 2 nm. Au niveau des ultramicropores, une à deux couches d'eau maximum occupent l'espace poreux : les propriétés de l'adsorbant ne sont pas comparables en tous points aux propriétés de l'eau liquide.

2.4.5 Limites de l'équation BET en milieu confiné

L'équation BET a été développée [62] en 1938 pour caractériser l'adsorption sur une surface plane et sans limite de couches d'adsorbant possible. L'adsorbant considéré étant hétérogène, la constante BET utilisée est jusque-là effective et obtenue expérimentalement à partir d'autres mesures d'isothermes à différentes températures. Ainsi, le modèle BET n'a pas de consistance en milieu confiné où les hypothèses formulées ne sont pas applicables.

Bottani et Tascon [71] confirment ce résultat en proposant un modèle pour les charbons actifs qui considère le potentiel d'adsorption d'une molécule sur un plan en graphite sous l'influence du potentiel des autres plans de graphites voisins.

Selon Do [58], l'énergie d'interaction est plus importante dans un pore de taille voisine de la taille de la molécule. A cette échelle, une même molécule de sorbat est en interaction avec deux parois ce qui explique un puits de potentiel plus important.

De fait la constante d'affinité BET est beaucoup plus importante que celle considérée sur une surface plane aux faibles pressions. Sans correction de la constante BET, il y a sous-estimation de la quantité physisorbée dans les ultramicropores

soit en dessous de 0,7 nm. Cette variation d'énergie est cependant locale comme le montre Do à travers la figure 2.4.3.

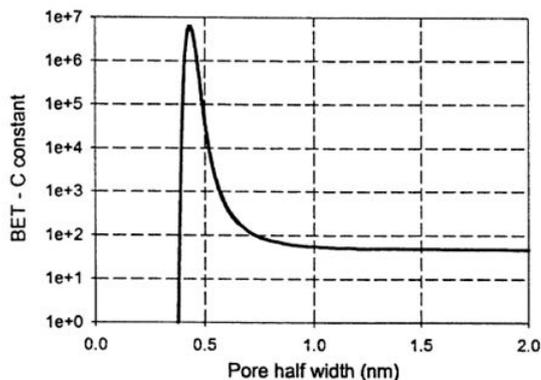


Figure 2.4.2 – Variation de la constante BET locale caractérisant l'interaction benzène-charbon en fonction de la taille des micropores [58]

L'approche adoptée met en évidence les limites du modèle de Do. Finalement, deux paramètres conditionnent le modèle : C_{BET} et r_{KC} qui décrivent l'affinité eau charbon actif aux très basses pressions et pour le second un rayon critique de condensation capillaire. Ainsi ce modèle comporte deux paramètres dont r_{KC} pour lequel il n'est pas envisageable de proposer un calcul prédictif le charbon actif étant un matériau hétérogène.

2.5 Conclusion partielle

Nous avons parcouru dans cette partie les modèles d'équilibre pour l'adsorption de composés organiques volatils monoconstituante et multiconstituante. La théorie du potentiel a été discutée et plus particulièrement l'équation de Dubinin-Raduskevitch qui est largement reprise par les organismes préventeurs pour déterminer de manière prédictive les temps de claquages des filtres anti-gaz à partir de l'équation de Wheeler-Jonas. La qualité de l'approche prédictive repose sur la détermination du volume microporeux disponible pour chaque constituant mais également sur le choix du coefficient d'affinité.

En présence de mélanges de COV, l'adsorption peut-être également envisagée avec la théorie du potentiel. Nous avons également présenté des théories fondées sur la thermodynamique des mélanges comme l'approche IAS ou la théorie RAST dont

l'inconvénient principal réside dans le calcul de coefficients d'affinité qui ne sont pas accessibles à priori.

Concernant l'adsorption de l'eau sur charbon actif, nous avons détaillé les modèles existants dans la littérature. D'autres modèles sont détaillés en annexe E. La sorption de l'eau peut-être vue comme le couplage du phénomène d'adsorption multicouche avec le phénomène de condensation capillaire.

Il existe quelques modèles permettant de prendre en considération l'influence de l'humidité sur la performance d'une cartouche de masque à gaz. A ce jour, ces approches ne permettent pas d'expliquer la coadsorption de manière classique à savoir à partir des données caractérisant les équilibres monoconstituants.

Bibliographie

- [1] LANGMUIR I., *J. Am. Chem. Soc* (1918), 40, 1361
- [2] STOEKLI H.F. and HOURIET J.Ph., **The Dubinin theory of micropore filling and the adsorption of simple molecules by active carbons over a large range of temperature**, *Carbon* (1976), 14, 253–256
- [3] SUWANAYUEN S. and DANNER R.P., *AIChE J.* (1980), 26, 68
- [4] DO D.D., NGUYEN C. and DO H.D., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* (2001), 187–188, 51–71
- [5] POLANYI M., **The Potential Theory of Adsorption**, *Science* (1963), 141.3585, 1010-1013
- [6] DUBININ M.M. and RADUSHKEVICH L.V., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* (1947), 55, 327
- [7] IRSST, *Rapport R-542*, **Mise au point et validation d'un outil de calcul de temps de service des cartouches filtrantes pour vapeurs organiques** (2008)
- [8] WOOD G.O., **Estimating service lives of organic vapour cartridges**, *Am. Ind. Hyg. Ass. Journal* (1994), 55, 11-15
- [9] YOON Y.H., NELSON J.H., **Breakthrough time and adsorption capacity of respirator cartridges**, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* (1992), 53, 303-316
- [10] MYERS A.L., PRAUSNITZ J.M., *AIChE J.* (1965), 11, 121–127
- [11] COSTA E., SOTELO J.L., CALLEJA G. and MATRON C., *AIChE J.* (1981), 27, 5
- [12] DOONG S.J., YANG R.T., **A simple potential theory model for predicting mixed-gas adsorption**, *Industrial & Engineering Chemistry Research* (1988), 27, 630-635
- [13] VOLMER M., *Physik. Chem.* (1925), 115, 253
- [14] HILL T.H., **Statistical Mechanics of Multimolecular Adsorption II. Localized and Mobile Adsorption and Absorption**, *J. Chem. Phys.* (1946), 14, 441

- [15] FREUNDLICH H.M.F., **Uber die adsorption in losungen**, *Z Phys Chem.* (1906), 57, 385-470
- [16] HONIGH J.M. and REYERSON L.H, *J Physics Chemistry* (1952), 56-140
- [17] SIPS R., *J. Chem. Phys.* (1948), 16, 490-495
- [18] TOTH J. – **Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis**, in: Surfactant Science Series, Dekker, New York (2002)
- [19] ZELDOWITSCH J.B., *Ada Physicochim. USSR* (1935), 961
- [20] KOTER S., TERZYK A., **Two-dimensional gas and vacancy solution approaches in the thermodynamic description of adsorption equilibrium**, *Journal of Colloid and Interface Science* (2005), 282, 335-339
- [21] GLESSNER A.J. and MYERS A.L., *Chem.Eng. Prog. Symp. Ser.* (1969), 65, 73
- [22] VAN LAAR J.J, **On the shape of the plaitpoint curve for mixtures of normal substances**, *Proc. Kon. Acad. Amsterdam*, (1905), 33-48
- [23] WILSON G.M., *J. Am. Chem. Soc.* (1964), 86, 127
- [24] FLORY P.J., **Thermodynamics of High Polymer Solutions**, *Journal of Chemical Physics* (1941), 9, 660
- [25] DUBININ M.M. and ASTAKHOV V.A., *Adv. Chem. Series* (1970), 102, 69
- [26] MAHLE J.J., **A Henry's law limit for the DR and DA equations**, *Carbon* (1997), 35, 432-435
- [27] SUNDARAM N. and YANG R.T., **Incorporating Henry's law in the Dubinin isotherm**, *Carbon* (1998), 36, 305-306
- [28] CHEN S. G. and YANG R. T., **Theoretical Basis for the Potential Theory Adsorption Isotherms. The Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov Equations** *Langmuir* (1994), 10, 4244-4249
- [29] DO D.D. – **Adsorption Analysis : Equilibria and Kinetics**, 172 p. Imperial College Press (1999)
- [30] DUBININ M.M. and STOEKLI H.F., *J. Colloid Interface Science* (1980), 75, 34
- [31] HORVATH G. and KAWAZOE K., *J. Chem. Engineer. Jap* (1983), 15, 470-475
- [32] SAITO A. and FOLEY H. C., *AICHE Journal* (1991) 37, 429-436
- [33] KRUK M., JARONIEC M. and CHOMA J., **Critical discussion of simple adsorption methods used to evaluate the micropore size distribution**, *Adsorption* (1997), 3, 209-219

- [34] SULLIVAN P.D., STONE B.R., HASHISHO Z. and ROOD M., **Water adsorption with hysteresis effect onto microporous activated carbon fabrics**, *Adsorption* (2007), 13, 173-189
- [35] BARTON S.S, EVANS M.J.B and al, The adsorption of water vapor by porous carbon, *Carbon* (1991), 29, 1099-1105
- [36] STOECKLI F, JAKUBOV T. and LAVANCHY A., **Water adsorption in active carbons described by the Dubinin–Astakhov equation**, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* (1994), 90, 783-786
- [37] STOECKLI F., HUGI-CLEARY D. and CENTENO T.A., **The characterisation of solids by adsorption and immersion techniques and by AFM/STM**, *Journal of the European Ceramic Society* (1998), 18, 1177-1185
- [38] FURMANIAK S., TERZYK A., GAUDEN P.A., HARRIS P.J.F and KOWALCZYK P., **The influence of carbon surface oxygen groups on Dubinin–Astakhov equation parameters calculated from CO₂ adsorption isotherm**, *J. Phys.: Condens. Matter* (2010), 22
- [39] FURMANIAK S., TERZYK A., GAUDEN P.A., HARRIS P.J.F and KOWALCZYK P., *J. Phys.: Condens. Matter* (2009), 21, 315
- [40] LASHAKI M.J., FAYAZ M., NIKNADDAF S. and HASHISHO Z., **Effect of the adsorbate kinetic diameter on the accuracy of the Dubinin–Radushkevich equation for modeling adsorption of organic vapors on activated carbon**, *Journal of Hazardous Materials* (2012), 241–242, 154–163
- [41] HUBER U., STOECKLI F. and HOURIET J.P., **A generalization of the Dubinin–Radushkevich equation for the filling of heterogeneous micropore systems in strongly activated carbons**, *Journal of Colloid and Interface Science* (1978), 67, 195-203
- [42] DUBININ M. M., **The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces.**, *Chem. Rev.* (1960), 60, 235-241
- [43] NISER, « **Clausius-Mossotti relation** », http://www.niser.ac.in/~sbasak/p201/11_02_09.pdf, 2009
- [44] WOOD G.O., **Affinity Coefficients of the Polanyi/Dubinin Adsorption Isotherm Equations: a Review with Compilations and Correlations**, *Carbon* (2001), 39, 343-356
- [45] WOOD G.O., **Estimating service lives of organic vapour cartridges**, *Am. Ind. Hyg. Ass. Journal* (1994), 55, 11-15

- [46] WU J., STROMQVIST M., CLAEISSON O., FANGMARK I.E. and HAMMARSTROM L-G., **A systematic approach for modelling the affinity coefficient in the Dubinin–Radushkevich equation**, *Carbon* (2002), 40, 2587-2596
- [47] IRSST, Rapport R-542, **Mise au point et validation d'un outil de calcul de temps de service des cartouches filtrantes pour vapeurs organiques** (2008)
- [48] DO D.D. – **Adsorption Analysis : Equilibria and Kinetics**, Imperial College Press, 213
- [49] DUBININ M.M and SERPINSKI V.V., **Isotherm equation for water vapor adsorption by microporous carbonaceous adsorbents**, *Carbon* (1981), 19, 402-403
- [50] DO D.D. and DO H.D., **A model for water adsorption in activated carbon**, *Carbon* (2000), 38, 767-773
- [51] TALU O. and FRANCIS M., *AIChE J.* (1996), 42, 809-819
- [52] SLASLI A.M., FORGE M., STOECKLI F. and SEATON N.A., **Water adsorption by activated carbons in relation to their microporous structure**, *Carbon* (2003), 41, 479-486
- [53] SLASLI A.M., JORGE M., STOECKLI F. and N.A SEATON, **Modelling of water adsorption by activated carbons: effects of microporous structure and oxygen content**, *Carbon* (2004), 42, 1947-1952
- [54] MC CALLUM C. L., BANDOSZ T.J., MC GROTHOR S.C., MULLER E.A. and GUBBINS K.E., **A Molecular Model for Adsorption of Water on Activated Carbon, Comparison of Simulation and Experiment**, *Langmuir* (1999), 15, 533-544
- [55] MULLER E.A., RULL L.F, VEGA L.F. and GUBBINS K.E., **Adsorption of Water on Activated Carbons. A Molecular Simulation Study**, *J. Phys. Chem.* (1996), 100, 1189-1196
- [56] ULBERG D.E. and GUBBINS K.E., **Water adsorption in microporous graphitic carbons**, *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* (1995), 84, 1139-1153
- [57] THOMSON W. T., *Phil. Mag.*, (1871), 42, 448
- [58] DO D.D., NGUYEN C. and DO H.D., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* (2001), 187-188, 51-71
- [59] DASTGHEIB S.A. and KARANFIL T.J., **The effect of the physical and chemical characteristics of activated carbons on the adsorption energy and affinity coefficient of Dubinin equation**, *Colloid Interface Sci.* (2005), 292, 312-21

- [60] HOANG H. and GALLIERO G., *J. Chem. Phys.* (2012), 136
- [61] BOTTANI E.J., TASCONE (J.M) – **Adsorption by Carbons**, 21 p. Elsevier (2008)
- [62] BRUNAUER S., EMMETT P.H. and TELLET E., *J. Am. Chem. Soc.* (1938), 60, 309
- [63] ANDERSON R.B., *J. Am. Chem. Soc.* (1946), 68, 686
- [64] COHAN L. H., *J. Am. Chem. Soc.* (1938), 60, 433
- [65] YOUNG T., *Phil. Trans. R. Soc.* (1805), 95, 65
- [66] CELESTINI F., *Phys. Lett. A.* (1997), 28, 84
- [67] LIPPENS B.C. and BOER J.H., *J. of Catal.* (1965), 4, 319-323
- [68] HARKINS W.D. and JURA G., *J. Chem. Phys.* (1943), 11, 431
- [69] COLE M.W. and SAAM W.F., *Phy. Rev. Lett.* (1974), 32, 985
- [70] TOLMAN R.C., *J. Chem. Phys.* (1949), 17, 333
- [71] BOTTANI E.J., TASCONE J.M – **Adsorption by Carbons**, 21 p. Elsevier (2008)

Chapitre 3

Cinétique d'adsorption de composés organiques volatils et de l'eau sur un grain de charbon actif

Cette partie est consacrée à la description du transfert de matière des molécules d'adsorbat par diffusion en milieu poreux. Cette étape constitue un élément indispensable à la modélisation de l'adsorption dynamique sur lit fixe d'adsorbant. Pour comprendre comment modéliser le déplacement des molécules d'adsorbat dans un grain d'adsorbant, il s'avère nécessaire dans un premier temps d'introduire les processus responsables du transport en milieu poreux. Une attention particulière est ensuite portée sur les deux mécanismes gouvernant le transfert de matière à l'échelle du grain à savoir la diffusion externe et la diffusion interne au grain de charbon actif. Une fois ces considérations entreprises, nous nous intéresserons à la modélisation de la cinétique d'adsorption dans une particule homogène où l'équilibre d'adsorption peut être linéaire ou non linéaire. Nous présenterons enfin quelques pistes permettant de calculer des diffusivités apparentes pour modéliser la cinétique d'adsorption multiconstituante.

3.1 Mécanismes responsables du transfert de matière des molécules d'adsorbat

La théorie expliquant le transfert de matière par diffusion est fondée sur le formalisme de Maxwell-Stefan. Il est possible de simplifier ce formalisme au point de l'utiliser dans le cas particulier où la loi de Fick est applicable. L'approche Linear Driving Force à laquelle il est fait allusion dans le chapitre 1 est une simplification de la loi de Fick dans un contexte précis. L'intérêt premier de simplifier les lois

de transfert en proposant des approches moins complexes est d'être en mesure de fournir des solutions analytiques à des systèmes d'équations différentielles faisant intervenir, dans cette situation, le transfert de matière par diffusion.

La palette de solutions analytiques proposée par Crank [1] à partir de la loi de Fick, valable selon certaines hypothèses, permet par exemple de déterminer expérimentalement la diffusivité apparente d'un adsorbant dans un grain d'adsorbant. L'accès à cette diffusivité permet par la suite d'évaluer la sélectivité d'un procédé de séparation, de modéliser des systèmes d'adsorption dynamiques et de dimensionner des procédés.

Il est cependant indispensable de bien connaître les hypothèses formulées au cours de ces simplifications afin de saisir les limites des différentes approches. C'est la raison pour laquelle nous allons nous intéresser aux équations de Maxwell-Stefan puis aux conditions dans lesquelles la loi de Fick peut s'appliquer. Cette démarche permettra également d'introduire la notion de diffusivité qui, nous le verrons, peut être associée à plusieurs mécanismes de transfert en milieu poreux.

3.1.1 Approche de Maxwell-Stefan

Dans l'approche de MS, la diffusion binaire d'un mélange gazeux idéal est le phénomène correspondant aux déplacements des molécules de type 1 par collisions avec les molécules de type 2 dans l'espace à pression totale P constante et à température T constante. Dans l'hypothèse où les collisions sont élastiques et où la vitesse de déplacement des molécules est constante, les équations de Maxwell-Stéfán sont applicables :

$$\vec{d}_1 = \frac{1}{P} \vec{\nabla} p_1 = \nabla \vec{y}_1 = -\frac{y_1 y_2 (\vec{u}_1 - \vec{u}_2)}{\tilde{D}_{12}} \quad (3.1.1)$$

$$\vec{d}_2 = \frac{1}{P} \vec{\nabla} p_2 = \nabla \vec{y}_2 = -\frac{y_1 y_2 (\vec{u}_2 - \vec{u}_1)}{\tilde{D}_{21}} \quad (3.1.2)$$

y_i	Fraction molaire gazeuse du constituant i
p_i	Pression partielle gazeuse du constituant i en Pa
u_i	Vitesse moléculaire du constituant i en $m s^{-1}$
\tilde{D}_{ij}	Coefficient d'échange de Maxwell-Stéfán parfois appelé diffusivité binaire, il est supposé que $i \neq j$, en effet en première approche \tilde{D}_{ii} n'a pas de sens physique.

La conservation des moments cinétiques des molécules qui diffusent implique que la matrice $\left[\tilde{D}_{ij} \right]_{i,j}$ est symétrique.

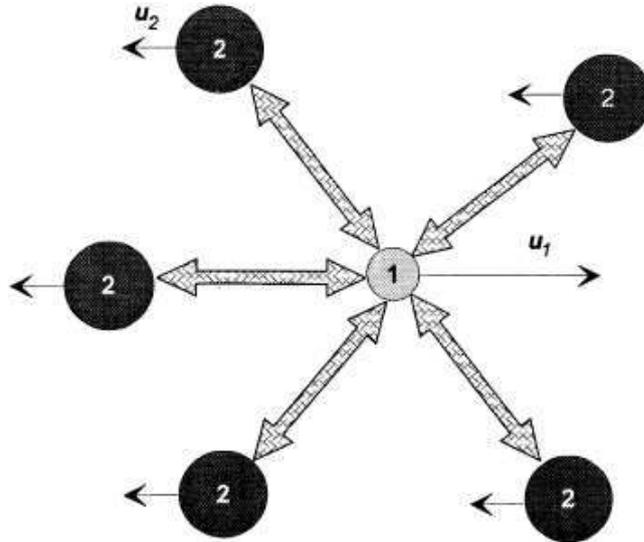


FIGURE 3.1.1 – Représentation des interactions entre deux types de molécules dans un mélange binaire, d'après [2]

Ici la grandeur d correspond à la force motrice, elle est proportionnelle au gradient de pression dans le cas d'un mélange gazeux idéal. Pour les fluides non idéaux, la force motrice est préférablement décrite selon l'équation :

$$\vec{d}_i = \frac{y_i}{RT} \vec{\nabla} \mu_i \quad (3.1.3)$$

Dans cette approche la diffusivité binaire dépend des espèces 1 et 2 mais pas de leur composition. Elle peut cependant dépendre de la pression totale et de la température.

3.1.2 Première loi de Fick

En régime purement diffusif, il est possible de considérer que le flux de matière en $mol\ m^{-2}\ s^{-1}$ de l'espèce i se réduit au flux de matière par diffusion. Cette grandeur s'exprime selon l'équation : $\vec{J}_i = C_T y_i \vec{u}_i$ où \vec{u}_i est le vecteur vitesse moléculaire

comme indiqué sur la figure 3.1.1 et $C_T = \frac{P}{RT}$ pour un gaz parfait, l'équation de Maxwell-Stefan s'écrit alors :

$$\vec{\nabla} y_1 = -\frac{(\vec{J}_1 - \vec{J}_2)}{C_T D_{12}} \quad (3.1.4)$$

Où D_{12} est la diffusivité de Fick en m^2/s

Dans le cas où le constituant 2 constitue un milieu stagnant, le flux du composé 2 J_2 est supposé nul, l'expression du flux du constituant 1 devient :

$$\vec{J}_1 = -D_{12} C_T \vec{\nabla} y_1 \quad (3.1.5)$$

Cette équation est la première loi de Fick. Dans cette relation le flux de matière n'est pas proportionnel au gradient de la concentration noté $C_1 = y_1 C_T$ mais directement proportionnel à la concentration totale C_T . Dans le cas d'un processus de diffusion non isotherme, l'équation 3.1.5 s'écrit :

$$\vec{\nabla} (C_T y_1) = \left(C_T + y_1 \frac{\partial C_T}{\partial y_1} \right) \vec{\nabla} y_1 + y_1 \frac{\partial C_T}{\partial T} \vec{\nabla} T \quad (3.1.6)$$

Cette dernière équation permet de prendre en compte des profils de température hétérogènes et des variations de volumes molaires en fonction de la composition.

3.1.3 Relations entre la loi de Fick et l'équation de MS dans un gaz non idéal multiconstituant

Dans un mélange non idéal isotherme et isobare, la force motrice du constituant i s'exprime selon $\vec{d}_i = \frac{y_i}{RT} \vec{\nabla} \mu_i$. Soit d'après Taylor et Krishna [2] :

$$\vec{d}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n-1} \Gamma_{ij} \vec{\nabla} y_j \quad (3.1.7)$$

Avec Γ_{ij} le facteur thermodynamique qui s'exprime pour un mélange de gaz non idéal selon :

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + y_i \left(\frac{\partial \ln \phi_i}{\partial y_j} \right)_{T, P, y_k} \quad (3.1.8)$$

Ici, δ_{ij} est l'indice de Kronecker, ϕ_i est le coefficient de fugacité du gaz i . Pour un mélange non idéal liquide, l'équation s'écrit :

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + y_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial y_j} \right)_{T, P, y_k} \quad (3.1.9)$$

Avec γ_i coefficient d'activité du constituant i .

Par conséquent, en exprimant successivement la loi de Fick multiconstituant et l'équation de MS comme suit :

$$(\vec{J}) = -C_T [D] (\vec{\nabla} y) \quad [\text{équations Fick}] \quad (3.1.10)$$

$$(\vec{J}) = -C_T [B]^{-1} [\Gamma] (\vec{\nabla} y) \quad [\text{équations MS}] \quad (3.1.11)$$

Il est possible d'exprimer la relation suivante :

$$[D] = [B]^{-1} [\Gamma] \quad (3.1.12)$$

Avec :

$$B_{ii} = \frac{y_i}{\tilde{D}_{in}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{y_k}{\tilde{D}_{ik}} \quad (3.1.13)$$

Dans cette relation, le calcul des termes non diagonaux s'expriment selon :

$$B_{ij} = -y_i \left(\frac{1}{\tilde{D}_{ij}} - \frac{1}{\tilde{D}_{in}} \right) \quad (3.1.14)$$

L'équation 3.1.14 montre que les coefficients de diffusion de Fick dépendent de la composition du système, que la matrice $[D]$ n'est pas symétrique. Il est même possible d'avoir des diffusivités négatives. Ce n'est pas le cas de $[\tilde{D}_{ij}]_{i,j}$ qui est symétrique et positive.

Pour un système binaire idéal, l'équation de Fick et l'équation de MS sont équivalentes. En effet, la matrice $[B]$ devient diagonale et $[B]^{-1} = [\tilde{D}]$ et $[\Gamma] = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = I_2$ d'où $[D] = [\tilde{D}]$

Il est possible de définir un coefficient d'autoéchange \tilde{D}_{ii} qui décrit le déplacement d'une molécule d'adsorbat dans un système à l'équilibre avec le solide.

3.1.4 Modèle de Darken

Nous avons présenté dans la section précédente les deux grands mécanismes permettant de modéliser le transfert de matière. Dans le cas particulier de la diffusion de surface d'un constituant dans des conditions isothermes, la loi de Fick pourra

être utilisée à condition que l'équilibre d'adsorption soit linéaire. Autrement, la diffusivité de surface risque de varier avec la courbure de l'isotherme. Darken propose une correction de la diffusivité à l'aide d'un facteur thermodynamique :

$$\vec{J} = -C_T D_S \frac{\partial \ln P_i}{\partial \ln q_i} \vec{\nabla} y \text{ [équation de Darken]} \quad (3.1.15)$$

Ici D_S est la diffusivité de surface à taux de remplissage nul.

Dans notre étude, nous utiliserons une simplification de la loi de Fick, il s'agit de l'approche Linear Driving Force. Cette approche est très largement reprise pour décrire la diffusion de COV dans le charbon actif.

Pour l'eau, nous aurons également recours à la loi LDF. Cette démarche nous permettra essentiellement d'avoir des données scientifiques que nous pourrions comparer aux résultats existants dans la littérature. Nous utiliserons ensuite le modèle de Darken pour expliquer la barrière de diffusion existant au point d'inflexion de l'isotherme de type V.

L'approche de MS sera utilisée pour modéliser la codiffusion de deux adsorbats dans un grain de charbon actif. Cette approche sera comparée à la loi LDF afin de comprendre comment et pourquoi cette dernière, largement reprise pour modéliser le transport dans les procédés en cycle, est performante. L'approche de MS nous permettra, à partir des données relatives à la diffusion de constituants seuls, de prévoir la codiffusion de deux COV en mélange.

Nous allons dans la suite de ce chapitre supposer que le fluide gazeux est idéal, binaire et composé d'un constituant 1 diffusant dans un milieu stagnant formé par le constituant 2. De fait la première loi de Fick et l'équation de MS sont équivalentes dans des conditions isothermes.

3.2 Mécanismes de diffusion

Les processus diffusifs responsables du transfert de matière en milieu poreux sont au nombre de quatre. La diffusion moléculaire, la diffusion de Knudsen et la diffusion de Poiseuille constituent un ensemble de trois des mécanismes développés par Graham [3] en 1863 et vérifiés expérimentalement par Knudt et Warburg en 1875 [4]. La diffusion de surface est un mécanisme plus complexe conceptualisé au vingtième siècle.

La figure 3.2.1 illustre les mécanismes de diffusion. Pour expliquer simplement

ces processus, nous allons considérer que le transport de molécules d'adsorbat se produit dans un adsorbant assimilé à un capillaire cylindrique.

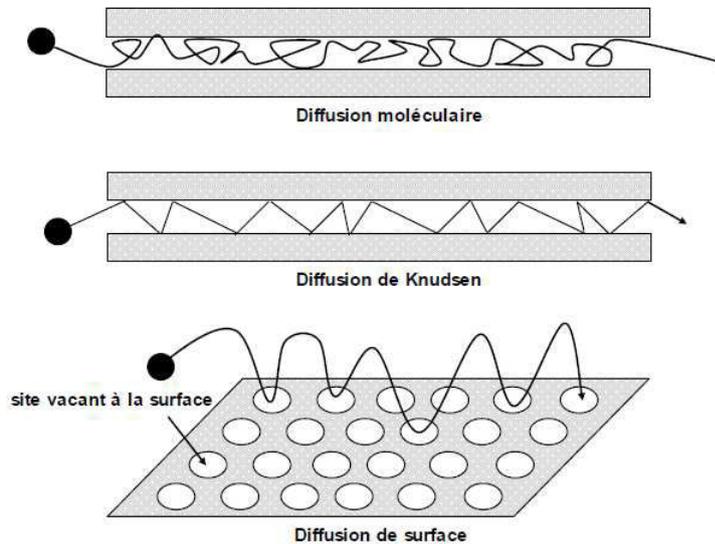


Figure 3.2.1 – Représentation des mécanismes de diffusion

3.2.1 Diffusion moléculaire

Lorsque le diamètre du capillaire est de dimension très importante, les effets de chocs des molécules d'adsorbat à la paroi sont négligeables devant les collisions intermoléculaires. Ces collisions ont lieu soit entre les molécules d'adsorbat, soit entre les molécules d'adsorbat et les molécules d'un gaz inerte. Par conséquent, à pression atmosphérique et lorsque le libre parcours moyen de la molécule engendré par le mouvement brownien est négligeable devant le diamètre du capillaire, la diffusion moléculaire est le mécanisme de transport responsable du transfert de matière.

L'équation de Chapman-Enskog [5] est généralement utilisée pour accéder à la diffusivité moléculaire binaire de molécules apolaires. Cette diffusivité moléculaire en milieu gaz est rarement inférieure à $10^{-6} m^2 s^{-1}$ à pression atmosphérique et à température ambiante.

En revanche, à très faible pression totale, les chocs à la paroi ne sont plus négligeables devant les collisions entre les molécules du fluide, il devient alors nécessaire de prendre en considération la diffusion de Knudsen.

3.2.2 Diffusion de Knudsen

Ce processus devient dominant lorsque le libre parcours moyen de la molécule est supérieur au diamètre du capillaire. La diffusivité de Knudsen est généralement plus lente que la diffusivité moléculaire, sauf dans le cas où la pression totale est très faible. L'équation proposée par Smith [6] permet de calculer cette diffusivité. A température ambiante, elle peut valoir entre 10^{-5} et $10^{-8} m^2 s^{-1}$. Aux fortes pressions, d'autres mécanismes sont responsables du transfert de matière.

3.2.3 Diffusion de Poiseuille

Dans cette situation le transport est imposé par un gradient de pression totale entre l'entrée et la sortie du capillaire. Supposant que l'écoulement du fluide dans le capillaire est laminaire, le profil de vitesse dans le cylindre lisse est parabolique. La diffusivité de Poiseuille est inversement proportionnelle à la viscosité du fluide. Plus la pression augmente et plus la diffusion de Poiseuille prend une part importante dans le transfert de matière des molécules d'adsorbat dans le capillaire. Les diffusions de Poiseuille et de Knudsen peuvent être du même ordre de grandeur à basse pression. Dans les micropores d'un adsorbant tel que le charbon actif, les ordres de grandeurs observés pour la diffusivité de Poiseuille sont largement inférieurs à $10^{-8} m^2 s^{-1}$. Dans cette configuration, un tout autre mécanisme permet d'expliquer la propagation de la matière à l'échelle de la molécule : la diffusion de surface.

3.2.4 Diffusion de surface

Nettement plus complexe, le transfert de matière à l'échelle des micropores s'opère par le déplacement des molécules du fluide soumises au potentiel de Lennard-Jones imposé par l'adsorbant. Les molécules d'adsorbat se déplacent dans le matériau nanoporeux de sites actifs en sites actifs en effectuant des « sauts ». Il s'agit d'un processus activé qui suit la loi d'Arrhenius. Sachant que plus de 95% de la surface spécifique des charbons actifs est microporeuse, la compréhension du phénomène s'avère essentielle pour expliquer la cinétique d'adsorption sur lit fixe de charbon actif. La diffusivité de surface est inférieure à $10^{-8} m^2 s^{-1}$ et peut même atteindre $10^{-15} m^2 s^{-1}$.

Dans le cas de matériaux nanostructurés, la diffusivité de surface peut-être calculée par simulation moléculaire. La diffusion de surface peut être conceptualisée à l'équilibre à partir de l'équation d'Einstein dans le cadre de la simulation moléculaire, cependant son calcul nécessite des ressources numériques importantes et la connaissance de l'équilibre adsorbant-adsorbat.

Pour un matériau hétérogène, la mesure expérimentale permet d'accéder à une diffusivité effective. Cette mesure expérimentale peut être un front de percée ou la méthode Zéro Length Column. Par exemple, le recours au modèle Linear Driving Force et à l'ajustement de la valeur k_{LDF} permet, lorsque la diffusion de surface est le phénomène limitant, d'accéder à cette grandeur. Cette approche sera développée dans le chapitre 5

Jusqu'ici, la diffusion moléculaire et la diffusion de Knudsen ont pu être appliquées à partir du modèle Fickien sans trop s'écarter de l'approche de MS puisque nous avons supposé un mécanisme de diffusion binaire au sein d'un fluide idéal d'un constituant 1 dans un milieu stagnant 2.

Travaillant à pression constante et atmosphérique, la diffusion de Poiseuille est négligée dans cette partie. Lorsque l'isotherme est linéaire, la diffusion de surface peut être mise en équation sur un problème 1D selon [7] :

$$J_{S1} = - (1 - \varepsilon) D_S \rho K \frac{\partial C_1}{\partial x} \quad (3.2.1)$$

Où D_S est la diffusivité de surface à taux de remplissage nul, K est la constante de Henry, ε est la porosité du lit, C_1 est la concentration de l'espèce 1 dans la phase gaz et ρ est la masse volumique de l'adsorbant.

Cette équation est valable à condition de respecter les hypothèses suivantes :

- 1- Le problème est isotherme et isobare
- 2- Le constituant 1 diffuse dans un milieu stagnant 2
- 3- L'équilibre d'adsorption est linéaire
- 4- Le fluide est idéal

L'hypothèse 1 est discutable dans la mesure où l'adsorption à la surface du solide est exothermique mais dans l'application visée, nous montrerons que les polluants dilués dans l'air n'engendrent pas une élévation de température significative dans le lit fixe.

L'équation 3.2.1 est limitée aux faibles concentrations en adsorbat pour lesquelles le modèle de Henry est applicable, ce qui n'est pas le cas avec des isothermes de type I ou V.

Comment tenir compte de l'équilibre d'adsorption et quelle équation utiliser pour calculer la diffusion de surface ? Comment tenir compte des effets de la température ? Pour répondre à ces questions, il est nécessaire de choisir une équation de transfert conforme au formalisme de Maxwell-Stéfan.

Influence de la température

La diffusion de surface est un processus activé, la diffusivité de surface s'exprime selon :

$$D_S = D_{S\infty} \exp(-E_S/RT) \quad (3.2.2)$$

$D_{S\infty}$ Diffusion de surface à température infinie en m^2/s

E_S Energie d'activation du processus de diffusion de surface en J/mol

T Température en K

Dans le cas d'un équilibre d'adsorption linéaire, dans un cas non-isotherme, l'équation 3.2.1 s'écrit :

$$J_{S1} = -(1 - \varepsilon) D_{S\infty} K_{\infty} \exp((-E_S - \Delta H) / RT) \rho \frac{\partial C_1}{\partial x} \quad (3.2.3)$$

K_{∞} Constante de Henry à température infinie en m^3/mol

ΔH Enthalpie d'adsorption en J/mol

Le retour à l'approche de MS a permis de mettre en évidence la nécessité de considérer une relation de proportionnalité entre la force motrice et le gradient de potentiel chimique. L'équations de MS n'est pas adaptable à des surfaces hétérogènes. En effet la structure du matériau a une influence significative sur le transfert de matière. Cette remarque étant faite, nous nous concentrons dans la suite sur le processus de diffusion à l'échelle d'un grain de charbon actif de l'ordre de 1 mm de diamètre.

3.3 Processus de diffusion sur un grain de charbon actif

Deux processus de diffusion sont distingués : la diffusion externe et la diffusion interne au grain d'adsorbant.

Lorsque la vitesse interstitielle dans un lit fixe de charbon actif est suffisante, le mécanisme de diffusion limitant est la diffusion interne. La diffusion de la matière peut pourtant être dépendante de la diffusion externe dans certains cas d'adsorption dynamique. Dans ces situations, la surface externe occupe généralement une proportion non négligeable de la surface spécifique de l'adsorbant. Ainsi lorsque la diffusion externe au grain de charbon actif est impactante sur la cinétique d'adsorption, un film externe au grain constitue une interface entre la concentration dans la phase gazeuse et la concentration à la surface du grain.

3.3.1 Constante de transfert de masse externe

Le transfert de matière dans un grain d'adsorbant supposé sphérique est souvent étudié au niveau du film externe à partir d'un modèle de diffusion linéaire [8] :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_e (C_S - C) \quad (3.3.1)$$

k_e	Constante de transfert externe en s^{-1}
C_S	Concentration de l'adsorbant à la surface du solide en mol/m^3
C	Concentration de l'adsorbant dans le mélange gazeux en mol/m^3

La constante de transfert externe au grain peut s'exprimer selon la relation [9] :

$$k_e = \rho k_f a_p \quad (3.3.2)$$

Avec :

k_f	Coefficient de transfert dans la couche limite en m/s
a_p	Surface spécifique en m^2/kg
k_e	Constante de transfert externe au grain (film) en s^{-1}
ρ	Masse volumique réelle de l'adsorbant en kg/m^3

Le coefficient de transfert dans la couche limite k_f peut être exprimé à partir du nombre de Sherwood selon la corrélation proposée par Petrovic et Thodos [10] qui s'applique pour un domaine de Reynolds compris entre 3 et 2000 :

$$Sh = \frac{2 R_p k_f}{D_{mol}} = \frac{0,357}{\varepsilon} Re^{0,64} Sc^{0,33} \quad (3.3.3)$$

D_{mol}	Diffusivité moléculaire en m^2/s
Re	Nombre de Reynolds
Sc	Nombre de Schmidt

R_p Rayon du grain en m
 ε Porosité du lit fixe en m^3/m^3

La diffusivité moléculaire du polluant dans l'azote est calculée à partir de l'équation de Chapman-Enskog [5] :

$$D_{mol} = 0.00158 \frac{T^{3/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} \quad (3.3.4)$$

D_{mol} Diffusivité moléculaire en cm^2/s
 T Température en K
 M_A Masse molaire du constituant A en g/mol
 M_B Masse molaire du constituant B en g/mol
 P Pression en atm
 σ_{AB} Diamètre de collision de Lennard-Jones en *angstroms*
 Ω_{AB} Intégrale de diffusion de collision fonction de T , de k_B la constante de Boltzmann et ε
 ε Constante de force de Lennard-Jones en J/mol

Le calcul de l'intégrale de collision est effectué selon la relation de Neufeld [11] :

$$\Omega_{AB} = \frac{A}{T^{*E}} + \frac{B}{\exp(FT^*)} + \frac{C}{\exp(GT^*)} + \frac{D}{\exp(HT^*)} \quad (3.3.5)$$

[A ; B ; C ; D ; E ; F ; G ; H] =
 [1,06036 ; 0,193 ; 1,03587 ; 1,76474 ; 0,1561 ; 0,47635 ; 1,52996 ; 3,89411]

Avec :

$$T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon_{AB}} \quad (3.3.6)$$

Où :

$$\frac{\varepsilon_{AB}}{k_B} = \sqrt{\frac{\varepsilon_A \varepsilon_B}{k_B k_B}} \quad (3.3.7)$$

Il est possible d'accéder au paramètre de Lennard Jones ε à l'aide de l'approximation [12] :

$$\frac{\varepsilon}{k_B} \approx 0.77 T_C \quad (3.3.8)$$

T_C Température critique du fluide en K

3.3.2 Constante de transfert de masse interne

Sircar [13] a montré que l'approche Linear Driving Force (LDF) fonctionne dans le cas d'un grain sphérique isolé. Le modèle cinétique de premier ordre va être utilisé pour décrire le transfert de matière interne au grain :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_{LDF} (q_e(C) - \bar{q}(t)) \quad (3.3.9)$$

\bar{q} Quantité adsorbée au temps t en mol/kg moyenne sur une particule
 $q_e(C)$ Quantité adsorbée à l'équilibre en mol/kg à la concentration C en mol/m^3 dans la phase gaz

Pour une particule d'adsorbant sphérique de rayon R dans laquelle un constituant diffuse dans un milieu stagnant à pression constante et à température constante, la deuxième loi de Fick s'écrit :

$$\left(\frac{\partial q(r, t)}{\partial t} \right)_r = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left(\frac{\partial q(r, t)}{\partial r} \right) \right]_{t \downarrow t} \quad (3.3.10)$$

Dans cette approche, D est la diffusivité apparente, elle est supposée constante et égale à la diffusivité D_0 . Dans le domaine où la loi de Henry est applicable, il devient alors possible de s'affranchir du facteur thermodynamique Γ .

La quantité adsorbée moyenne d'une particule au temps t s'écrit :

$$\bar{q}(t) = \frac{3}{R^2} \int_0^R r^2 q(r, t) dr \quad (3.3.11)$$

D'où la solution analytique de l'équation 3.3.10 :

$$\frac{\bar{q}(t) - \bar{q}(0)}{\bar{q}(\infty) - \bar{q}(0)} = f(t) = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{(n\pi)^2} \exp\left(\frac{-D_0 (n\pi)^2 t}{R^2}\right) \quad (3.3.12)$$

R Rayon du grain en m

Cette solution est supposée égale à celle fournie avec la loi linear driving force :

$$\frac{\bar{q}(t) - \bar{q}(0)}{\bar{q}(\infty) - \bar{q}(0)} = f(t) = 1 - \exp(-k_{LDF}t) \quad (3.3.13)$$

On obtient ainsi une expression de la constante k_{LDF} :

$$\exp(-k_{LDF}t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{(n\pi)^2} \exp\left(\frac{-D_0 (n\pi)^2 t}{R^2}\right) \quad (3.3.14)$$

Cette expression est souvent approximée selon l'équation :

$$k_{LDF} = \frac{15 D_0}{R^2} \quad (3.3.15)$$

Approximation valable si :

$$\frac{D_0 t}{R^2} \geq 0,1 \quad (3.3.16)$$

Pour notre étude, nous avons considéré que la diffusivité dans le matériau adsorbant hétérogène est constante et égale à la diffusivité effective notée D_e . La constante de transfert de masse s'exprime selon l'équation :

$$k_{LDF} = \frac{15 D_e}{R^2} \quad (3.3.17)$$

Avec la condition :

$$\frac{D_e t}{R^2} \geq 0,1 \quad (3.3.18)$$

L'expression de la diffusivité effective est liée à la structure poreuse de l'adsorbant, en supposant une structure constituée de pores cylindriques parallèles :

$$D_e = \frac{1}{\tau} \int_0^\infty D(r) f(r) dr \quad (3.3.19)$$

Où $f(r)dr$ est la fraction volumique des pores dont la taille est comprise entre r et $r + dr$. Ici $D(r)$ correspond à la diffusivité des molécules d'adsorbant dans un pore cylindrique de rayon r . Enfin, τ est la tortuosité c'est à dire le rapport entre la longueur de la génératrice du cylindre tortueux et la longueur de la génératrice d'un cylindre droit. Dans un cylindre tortueux, la diffusivité poreuse est le rapport entre la diffusivité dans le cylindre droit et la tortuosité. Cette tortuosité peut valoir entre 1 (cylindre droit) et 4 pour certains auteurs tandis que d'autres parleraient d'une tortuosité plus élevée [14]. Ici, la tortuosité est une grandeur effective qui a été supposée constante et indépendante du rayon du pore cylindrique.

En réalité, la géométrie du charbon actif est méconnue, il n'est pas possible de calculer à priori la diffusivité effective. Nous verrons comment y accéder expérimentalement et nous montrerons que cette grandeur confère au transfert de masse interne un caractère limitant. Le paragraphe suivant décrit la modélisation cinétique du transfert de masse à l'intérieur du grain de charbon actif.

3.4 Cinétique d'adsorption monoconstituante dans une particule sphérique homogène

L'objectif de cette partie est de proposer un modèle cinétique macroscopique utilisable pour la modélisation du phénomène d'adsorption dynamique. L'équilibre d'adsorption ayant un rôle important dans le transfert, nous distinguerons le cas d'un équilibre linéaire du cas non linéaire. Pour rappel, nous considérons la diffusion d'un adsorbat gazeux dans un fluide idéal dans un grain de charbon actif supposé homogène à température et pression constantes.

3.4.1 Cinétique d'adsorption caractérisée par une isotherme linéaire

Dans cette partie sont distingués deux processus de diffusion régissant la cinétique d'adsorption à l'intérieur du grain, il s'agit de la diffusion poreuse et de la diffusion de surface. Dans la diffusion poreuse les molécules d'adsorbat sont libres et se déplacent dans les macro-mésopores selon le processus de diffusion moléculaire et de Knudsen. Pour la diffusion de surface les molécules sont adsorbées à la surface du solide qui est concentrée à plus de 95% dans les micropores.

Dans le cas d'un équilibre d'adsorption linéaire soit de Henry, Damkohler [15] propose le modèle de transfert de matière suivant :

$$J = -\varepsilon D_p \frac{\partial C}{\partial r} - (1 - \varepsilon) D_S \rho \frac{\partial q}{\partial r} \quad (3.4.1)$$

C Concentration dans la phase gaz en mol/m^3

q Quantité adsorbée dans la phase solide en mol/kg

Ici, la constante ε est le ratio entre le volume macro-mésoporeux et le volume poreux total. D_p est la diffusion macro-mésoporeuse, D_S est la diffusion de surface et ρ est la masse volumique de l'adsorbant.

En écrivant un bilan de matière sur la particule, on obtient :

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \rho \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon D_p \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + (1 - \varepsilon) D_S \rho \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (3.4.2)$$

Dans le cas d'un équilibre linéaire, l'introduction d'une diffusivité apparente est légitime :

$$D_{app} = \frac{\varepsilon D_p + K(1 - \varepsilon)\rho D_S}{\varepsilon + (1 - \varepsilon)\rho K} \quad (3.4.3)$$

Avec K la constante de Henry. D'où :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{app} \nabla^2 C \quad (3.4.4)$$

La grandeur $\varepsilon D_p + K(1 - \varepsilon)\rho D_S$ est parfois appelée diffusivité combinée.

Une fois établie, elle permet de caractériser le transfert de matière à l'intérieur de la particule d'où la définition du nombre de Biot :

$$Bi = \frac{k_e R}{\varepsilon D_p + K(1 - \varepsilon)\rho D_S} \quad (3.4.5)$$

Le nombre de Biot représente le rapport entre la résistance au transfert interne et la résistance au transfert externe au grain. Les deux cas limites sont définis d'une part lorsque l'adsorbant est macro-mésoporeux (la diffusion est alors dite poreuse) et d'autre part lorsque l'adsorbant est exclusivement microporeux auquel cas la cinétique est gouvernée par la diffusion de surface.

Lorsque la diffusion poreuse est le seul phénomène responsable du transfert le flux de matière s'écrit :

$$J = -\varepsilon D_p \frac{\partial C}{\partial r} \quad (3.4.6)$$

Lorsqu'il n'y a pas de micropore ε devient égal à l'unité, l'équation de transfert s'écrit :

$$J = -D_p C_T \frac{\partial y}{\partial r} \quad (3.4.7)$$

y Fraction molaire dans la phase gaz

C_T Concentration de la phase gaz en mol/m^3

Dans cette configuration, la diffusion de Knudsen et la diffusion moléculaire sont responsables du transfert de matière. Des corrélations permettent d'accéder aux diffusivités relatives aux mécanismes énoncés. Le charbon utilisé dans notre étude possédant une structure microporeuse, la diffusion poreuse ne constitue pas le mécanisme limitant.

Lorsque la diffusion de surface est le seul phénomène responsable du transfert le flux de matière s'écrit :

$$J = -(1 - \varepsilon)D_S\rho K C_T \frac{\partial y}{\partial r} \quad (3.4.8)$$

C_T	Concentration de l'adsorbat en mol/m^3
D_S	Diffusivité de surface en m^2/s
ρ	Masse volumique de l'adsorbant en kg/m^3
K	Constante de Henry en m^3/mol

Lorsqu'il n'y a pas de macropore ($\varepsilon = 0$), l'équation de transfert s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_S \nabla^2 C \quad (3.4.9)$$

Lorsque la diffusion de surface est le mécanisme de transport limitant, un terme de couplage avec l'équilibre d'adsorption apparaît, pour un équilibre linéaire sous la forme de la constante d'affinité K du modèle de Henry. Celui-ci étant valable aux faibles concentrations en adsorbat, les interactions entre les molécules ne sont pas considérées dans le processus de diffusion de l'adsorbant et par conséquent la diffusivité D_S est indépendante du taux de remplissage.

Dans ces conditions l'approche LDF est applicable :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_{LDF} (q_e(C) - \bar{q}(t)) \quad (3.4.10)$$

Où la valeur de k_{LDF} est proportionnelle à la diffusivité combinée, le modèle LDF est donc également applicable lorsque la diffusion de surface n'est pas dominante. L'hypothèse du modèle d'équilibre de Henry étant restrictive, il est possible d'envisager un modèle cinétique pour tenir compte de la courbure de l'isotherme.

3.4.2 Cinétique d'adsorption caractérisée par une isotherme non-linéaire

L'approche non linéaire complique nécessairement le couplage entre l'équilibre et la cinétique. Travaillant dans notre étude à des concentrations de l'ordre de 100 à 5000 ppmv à pression atmosphérique, l'idéalité du mélange gazeux n'est pas remise en question. L'équilibre s'écrit $q = f'(C)$. L'approche de Damkohler est inchangée et le bilan de matière s'écrit à présent :

$$(\varepsilon + (1 - \varepsilon) f'(C)) \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r (\varepsilon D_p + (1 - \varepsilon) D_S f'(C)) \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (3.4.11)$$

La diffusion poreuse est inchangée et un terme de couplage avec l'équilibre d'adsorption apparaît pour la diffusion de surface. Ici les équations différentielles ne sont plus linéaires et les solutions analytiques dépendent de la complexité de l'équation d'équilibre. Le recours aux résolutions numériques s'impose dans la majeure partie des cas.

Pour un problème où seule la diffusion de surface est limitante, l'approche de Darken [16] permet d'exprimer le flux selon l'équation :

$$J_{S,1} = -D_S^* \nabla q_1 \quad (3.4.12)$$

Dans ce cas, l'expression de la diffusivité corrigée s'écrit :

$$D_S^* = \rho(1 - \varepsilon) \frac{\partial \ln p}{\partial \ln q} D_{S0} \quad (3.4.13)$$

Où D_{S0} est la diffusivité de surface à taux de remplissage nul et le terme $\frac{\partial \ln p}{\partial \ln q}$ représente le facteur thermodynamique.

Si l'étude du facteur thermodynamique en fonction du modèle d'équilibre est explicite, le calcul à priori de la diffusion de surface et son évolution avec le taux de remplissage est plus difficile d'accès. La modélisation moléculaire et plus particulièrement la dynamique moléculaire permet sur des matériaux nanostructurés de calculer cette grandeur [17-22]. Pour les autres matériaux, la diffusivité doit être déterminée expérimentalement pour comprendre son évolution en fonction du taux de remplissage.

Plusieurs modèles ont permis de mettre en évidence l'influence de l'équilibre sur la diffusivité de surface. On pense notamment au modèle d'Higashi [23], d'Okazaki [24] ou encore de Chen et Yang [25]. Le modèle d'Higashi est un exemple très pédagogique, il constitue un développement théorique simple qui reprend le formalisme de Langmuir. Comment calculer la diffusivité d'une molécule d'adsorbant parcourant un solide ayant un taux de recouvrement égal à θ ? Supposons que la diffusivité à taux de recouvrement nul soit égale à D_{S0} :

La probabilité d'atteindre un site vacant en un seul saut vaut $1 - \theta$

La probabilité d'atteindre un site vacant en deux sauts vaut $\theta(1 - \theta)$

La probabilité d'atteindre un site vacant en k sauts vaut $\theta^{k-1}(1 - \theta)$

La diffusivité de surface vaut par conséquent :

$$D_S = D_{S0} \sum_{k=1}^{\infty} [\theta^{k-1}(1 - \theta)] = \frac{D_{S0}}{1 - \theta} \quad (3.4.14)$$

Avec le modèle de Langmuir, le facteur thermodynamique vaut :

$$\frac{\partial \ln p}{\partial \ln \theta} = \frac{1}{1 - \theta} \quad (3.4.15)$$

L'inconvénient de cette équation est la divergence de la diffusivité de surface lorsque le taux de remplissage tend vers 1. Avec le modèle de DA, le facteur thermodynamique n'est pas défini en 0 ce qui est également problématique. Un ajustement linéaire aux basses pressions peut être envisagé.

$$\frac{\partial \ln p}{\partial \ln \theta} = \frac{1}{nB} \left(-\frac{\ln \theta}{B} \right)^{\frac{1}{n}-1} \quad (3.4.16)$$

- n Constante du modèle de DA
- B Nombre adimensionnel du modèle de DA, il vaut $\frac{RT}{\beta E_0}$
- β Coefficient d'affinité du modèle de DA
- E_0 Energie caractéristique du modèle de DA en J/mol

Pour l'équation de Freundlich, lorsque $n = 1$, le facteur thermodynamique s'exprime selon :

$$\frac{\partial \ln p}{\partial \ln \theta} = \frac{1}{B} \quad (3.4.17)$$

En d'autres termes, on montre que le facteur thermodynamique est constant dans cette configuration ce qui est extrêmement arrangeant pour la modélisation. La diffusivité de surface s'écrit :

$$D_S = \frac{D_{S0}}{B} \quad (3.4.18)$$

Pour l'équation de DR, lorsque $n=2$, le facteur thermodynamique s'exprime selon :

$$\frac{\partial \ln p}{\partial \ln \theta} = \frac{1}{2B} \left(-\frac{B}{\ln \theta} \right)^{1/2} \quad (3.4.19)$$

Dans cette situation, le facteur thermodynamique diverge au voisinage de 1 et se comporte globalement comme avec le modèle de Langmuir : il est croissant avec le taux de remplissage.

Cette partie a présenté la modélisation de la cinétique d'adsorption non linéaire en milieu homogène. Qu'en est-il en milieu hétérogène ?

3.5 Cinétique d'adsorption sur un grain hétérogène

Comment prendre en considération l'hétérogénéité du matériau adsorbant pour déduire la cinétique d'adsorption à l'échelle du grain ? L'hétérogénéité, qui se traduit par une distribution d'énergie à la surface de l'adsorbant, est utilisée par des modèles d'équilibre comme UniLan ou Toth où un paramètre n ou t est lié à la distribution d'énergie. Cette hétérogénéité est mise en évidence via la caractérisation texturale de l'adsorbant microporeux.

Jusqu'ici l'hypothèse d'une surface homogène pour modéliser la diffusion a été employée à maintes reprises. A la lecture de la bibliographie [26-28], les auteurs proposent pour la plupart des adsorbants hétérogènes de considérer une distribution d'énergie pour décrire le transfert de matière. Les lois de transfert restent applicables et la notion de flux de matière effectif devient la variable de travail.

Le flux de matière effectif est défini selon l'équation :

$$\langle J_1 \rangle = \int_0^{\infty} J_1(E) F(E) dE \quad (3.5.1)$$

La notion de distribution d'énergie $F(E)$ est définie à partir du modèle de Langmuir avec un mécanisme de diffusion de surface. Localement, le flux de matière s'exprime selon :

$$J_1(E) = -\frac{D_{S0}(E)}{1 - \theta(E)} \nabla q_1(E) \quad (3.5.2)$$

Où D_{S0} est la diffusivité de surface à taux de recouvrement nul. Cette dernière s'écrit :

$$D_{S0}(E) = D_{S0,\infty} \exp\left(-\frac{a(E)}{RT}\right) \quad (3.5.3)$$

Où $D_{S0,\infty}$ est la diffusivité de surface à taux de recouvrement nul à température infinie. Le processus d'activation de cette diffusion de surface est une fonction a de l'énergie d'interaction adsorbant-adsorbat. Le flux de matière vaut :

$$\langle J_1 \rangle = - \int_0^{\infty} \frac{D_{S0}(E)}{1 - \theta(E)} \nabla q_1(E) F(E) dE \quad (3.5.4)$$

L'équation de transfert s'écrit, pour un problème de diffusion de surface :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_0^{\infty} q_1(E) F(E) dE = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \int_0^{\infty} \frac{D_{S0}(E)}{1 - \theta(E)} \frac{\partial q_1(E)}{\partial r} F(E) dE \right] \quad (3.5.5)$$

Pour continuer le développement mathématique, il est nécessaire de préciser la distribution d'énergie. Le modèle de distribution peut être choisi à partir des isothermes détaillées dans le chapitre 2. Quel qu'il en soit, l'équilibre sera défini avec plus de paramètres ce qui va compliquer la résolution des équations mais permettre une meilleure description du système dynamique. Pour arriver à ce niveau de détails, il faut également disposer d'outils permettant de décrire la texture poreuse de l'adsorbant.

L'hétérogénéité de l'adsorbant vient rajouter de la complexité dans la résolution des équations de transfert, cette partie montre cependant qu'il est possible de travailler avec des grandeurs effectives. Comme nous l'avons vu précédemment, le recours à l'approche LDF pour modéliser le transfert de matière est restrictif dans des conditions d'adsorption non-linéaire pour une particule homogène. De fait, la diffusivité que nous utiliserons dans l'approche LDF est effective, elle n'a pas de sens microscopique.

Pour aller plus loin, il faudrait disposer d'informations plus précises sur la structure de l'adsorbant comme sa topographie et plus particulièrement sa connectivité. Ces informations devraient ensuite être utilisées pour réaliser des simulations moléculaires et construire un modèle cinétique cohérent à l'échelle microscopique. Si cette approche peut être envisagée pour des matériaux nanostructurés, elle devient très difficile à mettre en place pour du charbon actif.

3.6 Cinétique d'adsorption multiconstituant sur un grain homogène

Le cas étudié est celui de mélanges idéaux ternaires constitués majoritairement de l'espèce 3 (diazote) et contenant deux espèces gazeuses 1 et 2 à très faibles concentrations. Cette partie utilise les notations de la partie 3.1.3. Pour un équilibre de Henry, la matrice s'écrit :

$$[D] = [B]^{-1} \quad (3.6.1)$$

Krishna montre que dans ce type de configuration [29], la matrice des coefficients est quasi diagonale de plus : $D_{11} = D_{22} = D_{13} = D_{23} = D$ et $D_{12} = D_{21} = 0$

Cette approche est applicable à n constituants.

La relation de Vignes [30] permet de calculer le coefficient d'échange à la surface \tilde{D}_{12}^S à partir des coefficients d'échange \tilde{D}_{1v}^S et \tilde{D}_{2v}^S selon :

$$\tilde{D}_{12}^S = \left(\tilde{D}_{1v}^S \right)^{\frac{\theta_1}{\theta_1 + \theta_2}} \left(\tilde{D}_{2v}^S \right)^{\frac{\theta_2}{\theta_1 + \theta_2}} \quad (3.6.2)$$

θ_i Taux de remplissage du constituant i

Où \tilde{D}_{iv}^S est un coefficient d'échange binaire entre le constituant i et la phase lacunaire v (vacancy solution). Pour simplifier les notations, nous considérons que le terme \tilde{D}_{iv}^S est la diffusivité de surface du constituant à taux de remplissage nul soit $\tilde{D}_{iv}^S = D_{S0,i}$.

3.6.1 Equations de Maxwell-Stéfán pour la diffusion binaire : modèle d'équilibre de Langmuir

Dans le cas où la diffusion de surface est binaire, la loi de transfert s'écrit :

$$[N^S] = -\rho \varepsilon q_{sat} [D^S] (\nabla \theta) \quad (3.6.3)$$

En utilisant le modèle d'équilibre de Langmuir multiconstituant, la diffusivité Fickienne s'écrit selon :

$$[D^S] = \frac{1}{1 - \theta_1 - \theta_2} \begin{bmatrix} D_{1v}^S & 0 \\ 0 & D_{2v}^S \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 - \theta_2 & \theta_1 \\ \theta_2 & 1 - \theta_1 \end{bmatrix} \quad (3.6.4)$$

Soit :

$$\frac{\partial \theta_1(r, t)}{\partial t} = \frac{D_{1v}^S}{1 - \theta_1 - \theta_2} \left[(1 - \theta_2) \left(\frac{\partial^2 \theta_1(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \theta_1(r, t)}{\partial r} \right) + \theta_1 \left(\frac{\partial^2 \theta_2(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \theta_2(r, t)}{\partial r} \right) \right] \quad (3.6.5)$$

$$\frac{\partial \theta_2(r, t)}{\partial t} = \frac{D_{2v}^S}{1 - \theta_1 - \theta_2} \left[(1 - \theta_1) \left(\frac{\partial^2 \theta_2(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \theta_2(r, t)}{\partial r} \right) + \theta_2 \left(\frac{\partial^2 \theta_1(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \theta_1(r, t)}{\partial r} \right) \right] \quad (3.6.6)$$

Nous avons dans cette partie montré comment modéliser le transfert de matière en milieu poreux. Nous nous sommes concentré sur un processus cinétique limité par la diffusion de surface. Même pour un mélange gazeux idéal, nous avons montré les limites de la loi de Fick pour décrire la diffusion de surface à un ou plusieurs

constituants.

Nous avons également montré que l'approche LDF n'est valable à priori que pour un modèle d'équilibre de Henry. Grâce à l'approche de Darken, une correction thermodynamique permet de montrer que l'approche LDF reste valable pour l'adsorption dynamique monoconstituante. Ce résultat explique bien pourquoi l'approche LDF est à la fois simple et performante.

Enfin, l'approche de MS nous a permis de proposer un modèle de codiffusion de surface que nous utiliserons pour modéliser l'adsorption dynamique multiconstituante.

Bibliographie

- [1] CRANK J. – **The Mathematics of Diffusion**, Clarendon Press (1975)
- [2] TAYLOR R. and KRISHNA R. – **Multicomponent Mass Transfer**, John Wiley and Sons, Inc. (1993)
- [3] DO D.D. – **Adsorption Analysis : Equilibria and Kinetics**, Imperial College Press (1998), 346
- [4] KUNDT A. and WARBURG E., *Phil. Mag.* (1875), 50, 53
- [5] CHAPMAN S. and COWLING T. G. – **The Mathematical Theory of Non-uniform Gasell**, Cambridge Univ. Press, (1952)
- [6] DO D.D. – **Adsorption Analysis : Equilibria and Kinetics**, Imperial College Press (1998), 354
- [7] SCHNEIDER P. and SMITH J.M., *AIChE J* (1968), 14, 762
- [8] RUTHVEN R. – **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**, John Wiley & Sons (1984), 251
- [9] RUTHVEN R. – **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**, John Wiley & Sons (1984), 213
- [10] PETROVIC L.J. and THODOS G., *Ind. Ing. Chem. Fund.* (1968), 7, 274
- [11] NEUFELD P.D., JANZEN A.R., AZIZ R.A., *J. Chem. Phys.* (1972), 57, 1100
- [12] STIEL L.I. and THODOS G., **Lennard-Jones Force Constants Predicted from Critical Properties**, *J. Chem. Eng. Data* (1962), 7, 234-236
- [13] SIRCAR S. and HUFTON J.R., **Why Does the Linear Driving Force Model for Adsorption Kinetics Work ?**, *Adsorption* (2000), 6, 137-147
- [14] YANG R.T. – **Gas Separation by Adsorption Processes**, Imperial College Press (1997), 112
- [15] DAMKOHLER G., *Z. Phys. Chem.* (1935), 174, 222
- [16] DARKEN L.S., *Trans. AIME* (1948), 175, 184

- [17] RIVES S., JOBIC H., RAGON F., DEVIC T., SERRE C., FERREY G., OLIVIER J., MAURIN G., **Diffusion of long chain n-alkanes in the metal-organic framework MIL-47(V): A combination of neutron scattering experiments and molecular dynamics simulations**, *Microporous and Mesoporous Materials* (2012), 164, 259-265
- [18] LIU Y., KASIK A., LINNEEN N., LIU J., LIN Y.S., **Adsorption and diffusion of carbon dioxide on ZIF-68**, *Chemical Engineering Science* (2014), 118, 32-40
- [19] NAJAGFI NOBAR S. and FAROOQ S., **Experimental and modeling study of adsorption and diffusion of gases in Cu-BTC**, *Chemical Engineering Science* (2012), 84, 801-813
- [20] GRANATO M. A., JORGE M., VLUGT T.J.H. and RODRIGUES A.E., **Diffusion of propane, propylene and isobutane in 13X zeolite by molecular dynamics**, *Chemical Engineering Science* (2010), 65, 2656-2663
- [21] KRISHNA R. and VAN BATEN J.M., **A molecular dynamics investigation of a variety of influences of temperature on diffusion in zeolites**, *Microporous and Mesoporous Materials* (2009), 125, 126-134
- [22] KRISHNA R. and VAN BATEN J.M., **Insights into diffusion of gases in zeolites gained from molecular dynamics simulations**, *Microporous and Mesoporous Materials* (2008), 109, 91-108
- [23] HIGASHI K., ITO H. and OISHI J., *J. Atomic Energy Society of Japan*, (1963), 5, 24
- [24] OKAZAKI M., TAMON, H. and TOEI R. *AIChE J* (1981), 27, 262
- [25] CHEN Y.D. and YANG R.T., *AIChE J* (1991), 37, 1579
- [26] HU X. and DO D.D., **Effect of Surface Heterogeneity on the Adsorption Kinetics of Gases in Activated Carbon: Pore Size Distribution vs Energy Distribution**, *Langmuir* (1994), 10, 3296-3302
- [27] DO D.D. and WANG K., **A new model for the description of adsorption kinetics in heterogeneous activated carbon**, *Carbon* (1998), 36, 1539-1554
- [28] RUDZINSKI W. and PANCZYK T., **Kinetics of Isothermal Adsorption on Energetically Heterogeneous Solid Surfaces: A New Theoretical Description Based on the Statistical Rate Theory of Interfacial Transport**, *J. Phys. Chem.* (2000), 104, 9149-9162
- [29] TAYLOR R. and KRISHNA R. – **Multicomponent Mass Transfer**, John Wiley and Sons, Inc. (1993), 81
- [30] VIGNES A., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* (1966), 5, 189

Chapitre 4

Caractérisation de l'adsorbant, matériels et méthodes

Dans ce chapitre sont détaillées les méthodes et techniques expérimentales utilisées au cours de la thèse. La première étape a consisté à caractériser la structure de l'adsorbant et à détailler les propriétés physico-chimiques des adsorbats. Les mesures d'équilibre d'adsorption ont été réalisées par gravimétrie. Des manipulations dynamiques ont permis de mesurer des fronts de percée monoconstituants et multiconstituants. Pour cela, deux pilotes expérimentaux ont été conçus et instrumentés pour permettre des mesures dans des conditions expérimentales différentes et sur deux types de colonne. Le premier montage au LRGP a permis de mesurer des fronts de percée sur une colonne de petite capacité. Un montage réalisé à l'INRS a permis de travailler sur des cartouches de masque à gaz réelles.

4.1 Le charbon actif et les méthodes de caractérisation texturale de matériaux microporeux

La structure poreuse d'un adsorbant peut être caractérisée expérimentalement à partir d'une isotherme réalisée classiquement par manométrie d'adsorption à l'azote liquide à 77K [1]. Cette démarche permet d'accéder à des informations essentielles telles que la surface spécifique, le volume poreux ou encore la distribution porosimétrique de l'adsorbant.

4.1.1 Charbon utilisé

Le charbon utilisé est issu de cartouches de masque à gaz fournies par la société Spérian. Les cartouches sont démontées et le charbon récupéré. Le fournisseur de Spérian est la société PICA. Le charbon se présente sous la forme de grains de taille $d = 1\text{ mm}$. Le charbon actif est utilisé en l'état après une étape de régénération. La masse volumique apparente du charbon actif déterminée au cours de l'étude est de 472 kg/m^3 .

La connaissance de la surface spécifique et de la distribution de taille de pore est indispensable à tout processus de modélisation. Ces grandeurs caractéristiques ont été déterminées par manométrie d'adsorption. Ceci a été réalisé en collaboration avec Sébastien Fontana, maître de conférences à l'Université de Lorraine et effectuant sa recherche à l'Institut Jean Lamour de Nancy.

4.1.2 Manométrie d'adsorption

La détermination d'une isotherme d'adsorption à l'azote à 77K se fait par manométrie en mesurant la pression du gaz pour accéder à la fois à la pression à l'équilibre et à la quantité adsorbée par l'échantillon.

Le principe de la méthode est représenté sur la figure 4.1.1.

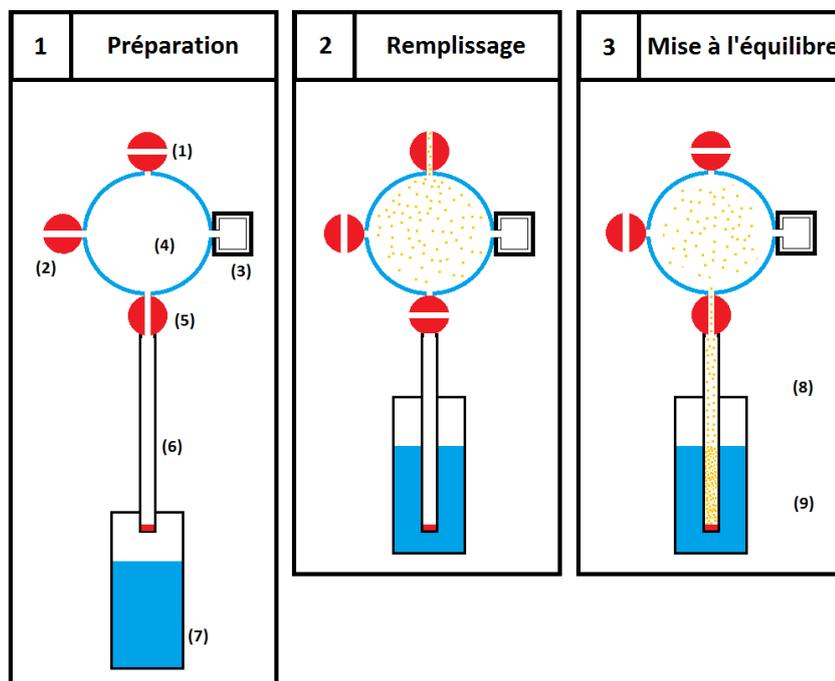


FIGURE 4.1.1 – Manométrie d'adsorption, schéma de principe

- (1) Vanne d'arrivée d'azote
- (2) Vanne reliée à la pompe à vide
- (3) Capteurs et acquisition (température et pression)
- (4) Chambre de volume connu V (doseur)
- (5) Vanne d'accès à l'échantillon
- (6) Canne plongeante
- (7) Vase Dewar contenant de l'azote liquide
- (8) Volume d'azote chaud
- (9) Volume d'azote froid

Après avoir dégazé l'échantillon, l'adsorbant est placé dans la cellule (6) (phase 1) et le volume étalonné du doseur d'azote est rempli (phase 2). La phase 3 consiste à injecter ce volume dans la cellule d'adsorption. Une fois la pression stabilisée, la connaissance de cette pression P_e mesurée à l'équilibre permet d'accéder à la quantité sorbée par l'échantillon. Elle est représentée par la différence entre la

quantité de matière délivrée et la quantité restante mesurée. L'injection successive de doses de gaz adsorbable permet d'accéder aux couples (q_i, P_i) pour construire l'isotherme complète.

Pour la caractérisation du charbon actif PICA, l'isotherme de travail présentée figure 4.1.2 a été déterminée en utilisant l'appareil ASAP 2020 développé par Micromeritics France avec du diazote à 77K en molécule sonde. Equipé d'une turbopompe, il a été possible de réaliser des mesures avec des quantités de sorbat injectées à très faible pression.

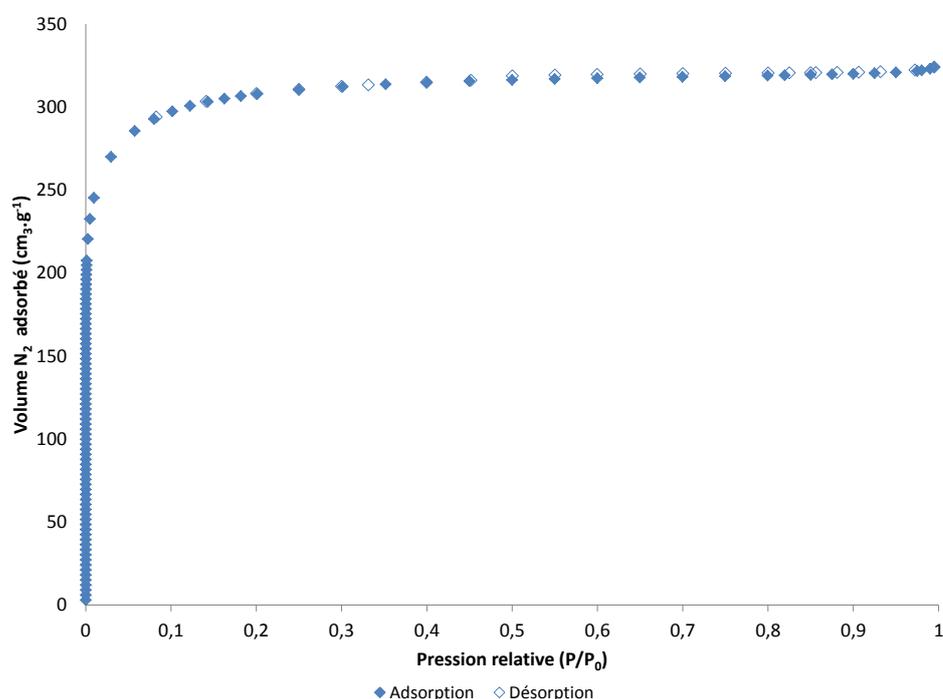


Figure 4.1.2 – Isotherme d'adsorption à l'azote à 77K sur le charbon actif PICA

Ces mesures permettent après traitement de l'isotherme d'accéder à des tailles de pores inférieures au nanomètre. La figure 4.1.2 montre la proximité entre la branche de désorption et la branche d'adsorption caractéristique d'un adsorbant microporeux.

4.1.3 Détermination de la surface spécifique

La capacité d'un adsorbant est souvent associée à sa surface spécifique. Pour la déterminer à partir de l'isotherme au diazote précédente, la théorie BET est couramment utilisée bien que la validité de ses hypothèses reste discutable. La surface spécifique est issue de la régression linéaire de l'équation BET transformée :

$$\frac{x}{(1-x)q_e} = \frac{1}{Cq_m} + \frac{(C-1)}{Cq_m}x \quad (4.1.1)$$

Avec q_m la quantité adsorbée monomoléculaire. Cette capacité monomoléculaire est liée à l'aire d'une molécule de diazote σ_m et à la surface spécifique a par la relation :

$$a = \frac{A}{m} = \sigma_m N_A q_m \quad (4.1.2)$$

Où A est la surface de l'échantillon et m la masse de l'échantillon, avec :

$$\sigma_m = f \left(\frac{M}{\rho} N_A \right)^{2/3} \quad (4.1.3)$$

Où f est un facteur de structure. Pour la molécule de diazote à 77K, la surface moléculaire vaut environ $0,162 \text{ nm}^2$

Dans le cas du charbon actif utilisé, la surface équivalente BET déterminée vaut $950 \text{ m}^2/\text{g}$ mais n'a pas de réalité physique puisque l'adsorption suit un mécanisme de remplissage. Cette grandeur constitue néanmoins un élément de comparaison pour les matériaux microporeux.

4.1.4 Détermination de la distribution de taille des pores

La connaissance de la distribution de la taille des pores (PSD : Pore Size Distribution) est importante pour la compréhension des phénomènes d'adsorption pouvant avoir lieu sur le charbon.

Le traitement de l'isotherme par la méthode Barrett, Joyner et Halenda (BJH) [2] est couramment utilisé pour caractériser la structure d'un adsorbant mésoporeux. La démarche repose sur l'idée que la molécule sonde condense dans une texture poreuse indéformable constituée de mésopores indépendants suivant l'équation de Kelvin. Le traitement est généralement effectué à partir de la branche de désorption.

A l'échelle des micropores, il est préférable de parler de potentiel d'interaction

pour caractériser l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. C'est ce que suggère l'approche d'Horwath-Kawazoé (HK) [3] qui au départ a été développée pour caractériser des tamis moléculaires carbonés dont on suppose la structure en fentes.

L'extension de Saito et Foley [4] a permis d'adapter cette approche à d'autres géométries de pores (cylindriques ou sphériques). Ces méthodes, entièrement consacrées à l'obtention de la PSD de micropores, utilisent des hypothèses discutables [5] :

- Le pore est considéré comme soit plein soit vide. Cette discontinuité pose problème pour décrire correctement le mécanisme de remplissage des pores
- Le phénomène est basé sur l'hypothèse de formation d'un film liquide. L'état liquide dans un micropore étant discutable, cette hypothèse devient à son tour critiquable
- La densité de sorbat dans le micropore n'est pas homogène : la densité de la phase adsorbée n'est pas la même que dans le reste du pore [6]

Cette dernière hypothèse a pour conséquence de sous-estimer la taille des pores calculée avec la méthode HK. D'autre part, la caractérisation d'un adsorbant microporeux et mésoporeux nécessite l'utilisation de deux méthodes valables sur des domaines de tailles de pores disjoints : un problème de continuité de la PSD [7] se pose alors.

Le recours à la simulation moléculaire a permis de réaliser une description théoriquement exacte du phénomène d'interaction à l'interface entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les progrès en informatique dans les années 1990 ont rendu cette approche statistique possible. Dès lors, certains travaux [8-10] ont permis la détermination d'équilibres macroscopiques à partir de simulations dans des adsorbants possédant un réseau nanoporeux structuré.

En parallèle, des simulations statistiques de type Monte Carlo ont été utilisées pour décrire des équilibres d'adsorption. La minimisation du grand potentiel canonique (GCMC) dans des adsorbants à géométrie connue a permis de déterminer des isothermes d'adsorption [11-14].

En outre, les méthodes de simulations moléculaires ainsi que la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [15] ont permis de proposer des modèles de PSD beaucoup plus précis et continus sur un domaine de taille de pore allant de 0,5 nm à 5 nm. Il existe une version non locale de la DFT (NLDF) [16] qui donne des résultats très proches de la simulation moléculaire pour des charbons dont on suppose une structure en fentes mais qui présente un artéfact à 1 nm caractérisé par un trou.

Certains auteurs [17] s'interrogent sur le domaine de validité de l'équation de Kelvin modifiée généralisée proposée à partir de la théorie développée par Cohan [18] puis par Celestini [19]. En milieu confiné, la tension superficielle voit sa valeur évoluer selon l'équation de Tolman [20]. Dans cette approche la géométrie des pores de l'adsorbant est cylindrique. Dans notre étude, la structure poreuse des charbons actifs est supposée en forme de fentes.

4.1.5 Caractérisation des mésopores, méthode BJH

La méthode BJH a été utilisée pour accéder à la distribution de la taille des mésopores. Celle-ci est représentée pour des tailles de pores allant de 2 à 70 nm sur la figure 4.1.3. Comme pressenti, l'analyse montre une forte proportion du volume adsorbé entre 2 et 4 nm. Cet artefact est caractéristique des adsorbants microporeux. Le pic constaté à 2 nm indique un volume microporeux important qui ne peut être décrit correctement avec cette méthode.

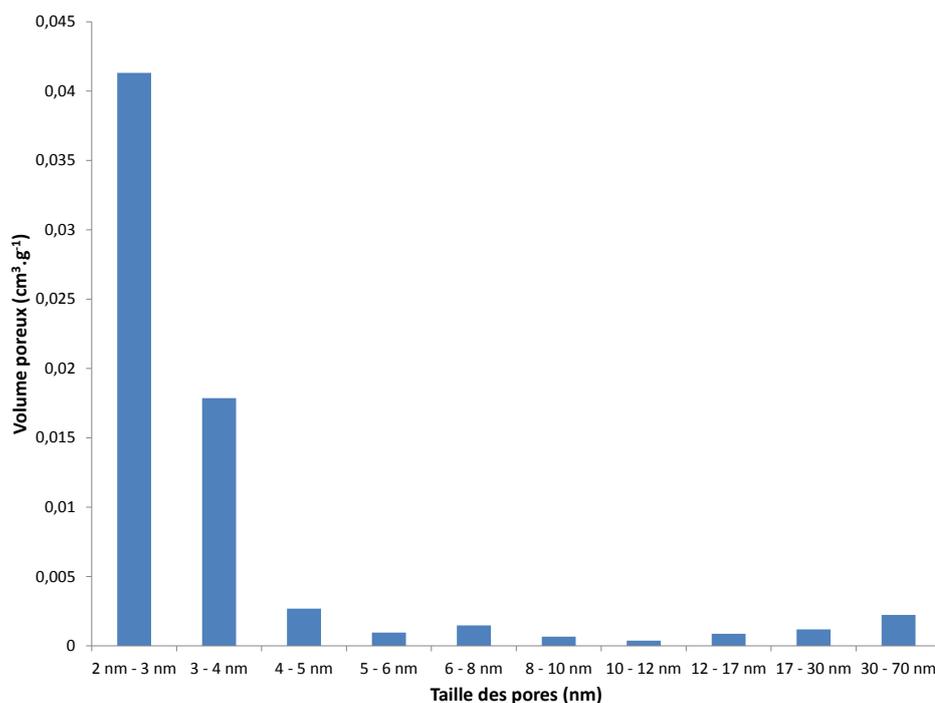


Figure 4.1.3 – Volume mésoporeux déterminé par la méthode BJH

4.1.6 Caractérisation des micro-mésopores, méthode HK

La méthode HK pour des pores en fentes a été utilisée pour accéder à la distribution de la taille des micropores. L'analyse montre une forte proportion du volume adsorbé en dessous de 0,7 nm soit dans les ultramicropores. Elle est représentée dans la gamme 0,4 - 2 nm sur la figure 4.1.4. Connaissant les hypothèses discutables de l'approche HK, il nous a semblé préférable d'utiliser la théorie fonctionnelle de la densité pour décrire la PSD.

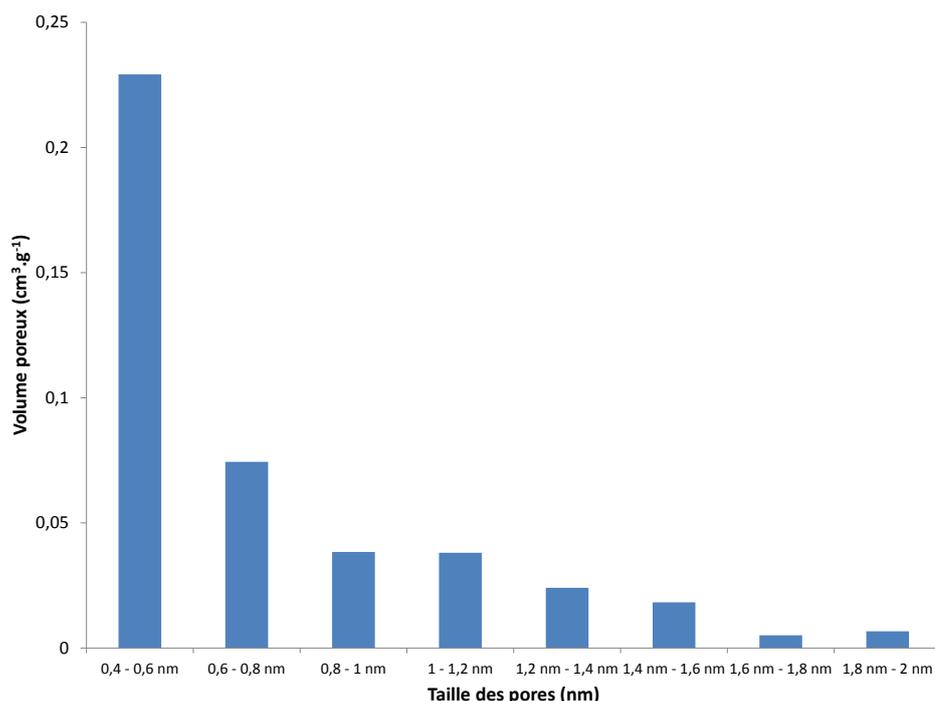


Figure 4.1.4 – Volume microporeux déterminé par la méthode HK fente

4.1.7 Caractérisation des micropores, méthode NLDFT

a) Molécule sonde : diazote à 77K

La DFT non locale a été utilisée pour une géométrie de pores en fentes afin d'accéder à la PSD. Ce dernier résultat présenté sur la figure 4.1.5 met en évidence une proportion importante de micropores larges compris entre 0,8 et 2 nm mais également une grande proportion d'ultramicropores en dessous de 0,7 nm.

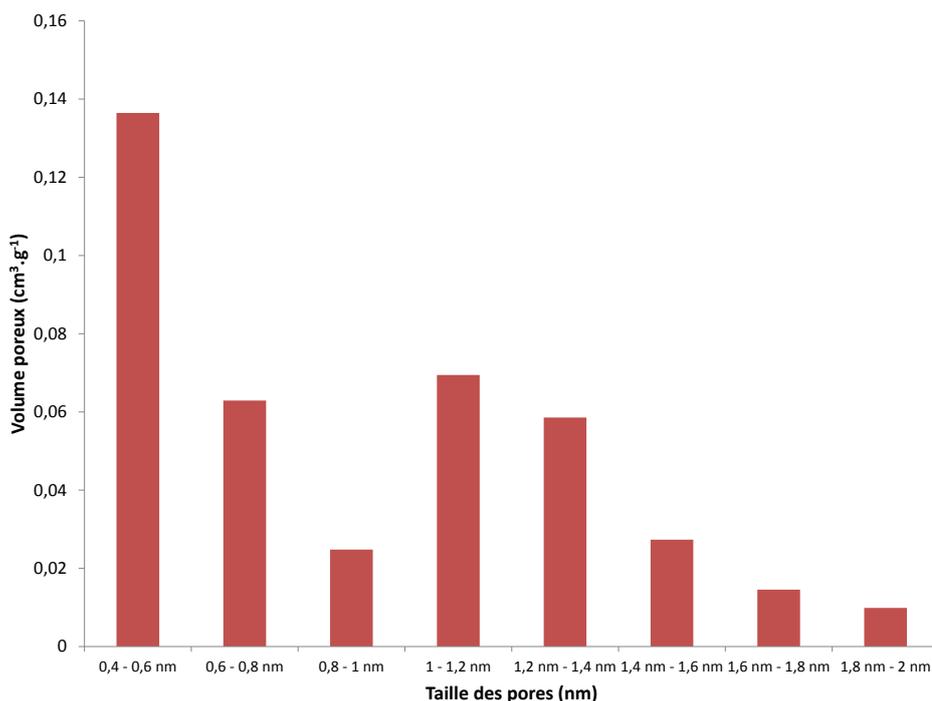


Figure 4.1.5 – Volume microporeux déterminé par la méthode NLDFT fente

La figure 4.1.7 compare le remplissage des pores calculé à partir de l'équation de Kelvin, la méthode HK et la méthode NLDFT. Ayant un adsorbant microporeux, l'équation de Kelvin a montré ses limites. Ce graphique montre par ailleurs que l'approche HK sous-estime clairement la taille des pores par rapport à l'approche NLDFT. Même si la méthode NLDFT propose une distribution plus juste, il existe également un artéfact à 1 nm qui est caractéristique de la méthode appliquée à cette molécule sonde [21-22]. L'utilisation du diazote à 77K présente une limite physique à la caractérisation texturale des matériaux ultramicroporeux. En effet, la taille critique de 0,7 nm correspond à l'épaisseur d'un film physisorbé contenant deux couches de diazote. En dessous de cette grandeur, des molécules préadsorbées de diazote à l'entrée d'un ultramicropore vont gêner la diffusion des molécules de sorbat vers l'intérieur du pore et augmenter de manière significative le temps d'établissement d'équilibre notamment à des pressions relatives $\frac{p}{p_{sat}}$ comprise entre 10^{-7} et 10^{-5} . La quantification du volume ultramicroporeux à l'aide de cette molécule sonde peut s'avérer discutable.

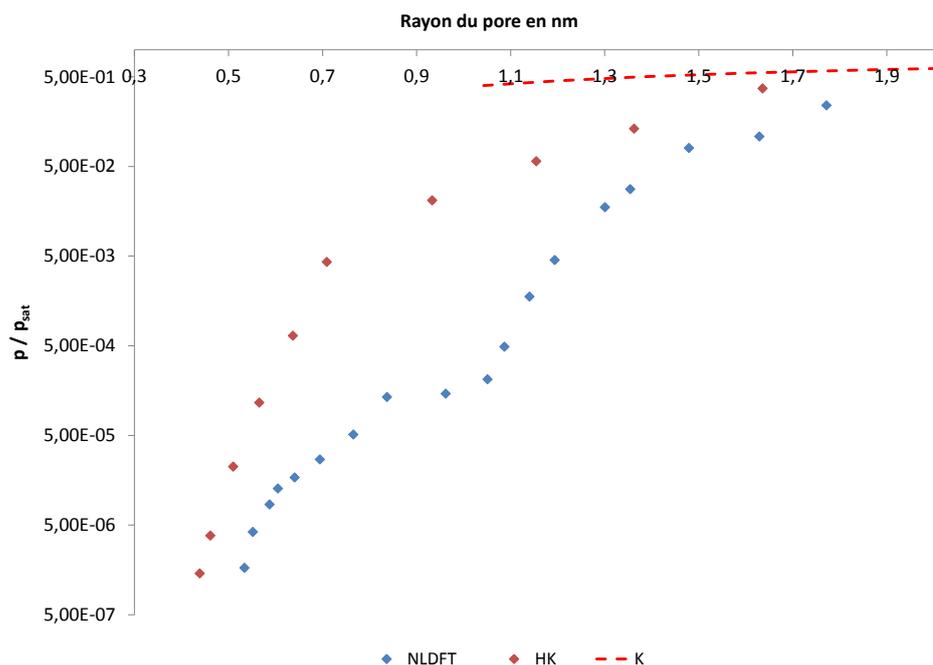


Figure 4.1.6 – Remplissage des pores prévu par l'équation de Kelvin (K), la méthode HK et la méthode NLDFT

Pour améliorer les conditions expérimentales de mesures aux très basses pressions et préciser la structure ultramicroporeuse d'un adsorbant, le recours à l'argon comme molécule sonde à 87K constitue une solution appréciable. Cette molécule permet de décrire des tailles de nanopores comprises entre 0,4 et 0,8 nm. Cette solution a permis de mettre en évidence les limites du diazote qui ne permet pas de mesurer correctement l'ultramicroporosité d'un matériau adsorbant [23].

Le problème évoqué est récurrent pour les charbons actifs dont la distribution de la taille des pores est large au point de couvrir une quantité non négligeable d'ultramicropores. Le dioxyde de carbone comme molécule sonde à 273 K offre la possibilité de préciser finement la structure super et ultramicroporeuse de l'adsorbant et permet également de résoudre ce problème expérimental [24].

b) Molécule sonde : dioxyde de carbone à 273 K

Le dioxyde de carbone présente l'avantage à 273K de diffuser plus rapidement dans les nanopores réduisant le temps d'équilibrage de l'échantillon analysé à chaque palier de pression. Le résultat présenté sur la figure 4.1.7 met en évidence la présence d'une structure ultramicroporeuse non négligeable pour le charbon actif

à l'étude. Le temps d'équilibrage étant plus court entre chaque palier de pression, le nombre de points expérimentaux peut facilement être augmenté.

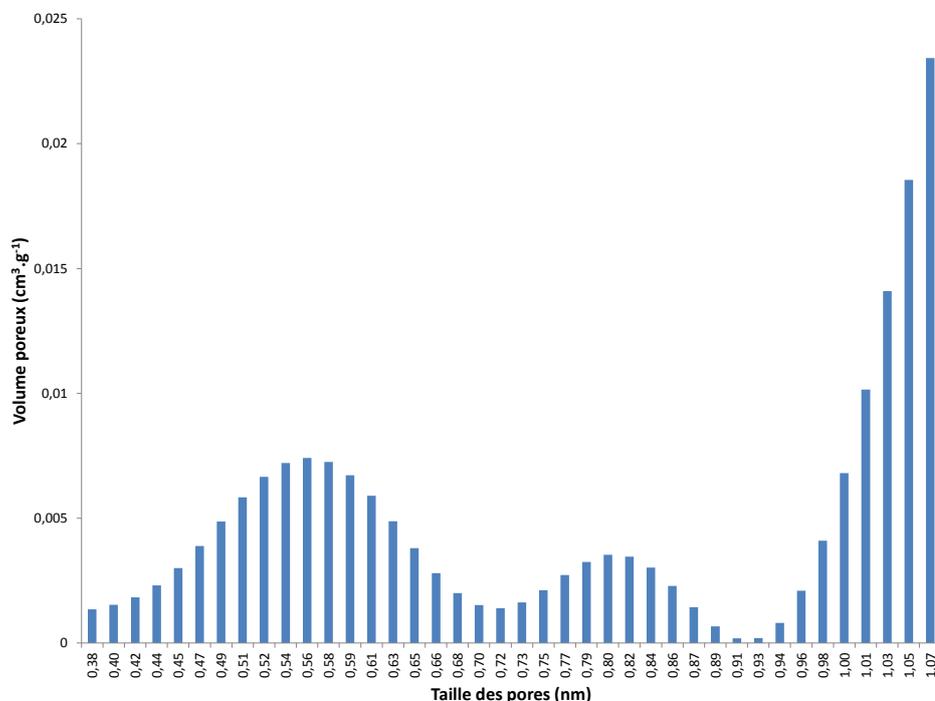


Figure 4.1.7 – Volume microporeux déterminé par la méthode NLDFT fente

Cette mesure met en évidence une structure microporeuse extrêmement fine qui possède un impact considérable sur l'hétérogénéité de l'adsorbant et sur le volume microporeux disponible pour chacun des adsorbats.

D'un point de vue cinétique, la caractérisation permet de quantifier la proportion de surface spécifique occupée par les micropores. Cette information permettra d'interpréter l'influence de la surface externe sur le transfert de matière à l'échelle du grain.

4.2 Composés organiques volatils étudiés

La diversité des adsorbats utilisés pour les mesures d'isothermes et de fronts a permis de couvrir un large domaine de propriétés physico-chimiques. Le choix de la disparité des solvants offre l'opportunité d'étudier l'influence des propriétés physico-chimiques des COV sur l'interaction adsorbant-adsorbant. Le tableau

4.1 présente les dix constituants étudiés ainsi que les propriétés physicochimiques essentielles de ces composés. Les produits ont tous été fournis par la société Sigma-Aldrich et sont tous de qualité analytique.

Composé Organique Volatil	N° CAS	M	ρ	V_m	n_D	σ
	-	$kg\ mol^{-1}$	$kg\ m^{-3}$	$m^3\ mol^{-1}$	-	$N\ m^{-1}$
Cyclohexane	110-82-7	0,084	780	$1,08\ 10^{-4}$	1,4235	0,0252
n-Heptane	142-82-5	0,100	684	$1,47\ 10^{-4}$	1,3851	0,0201
Acétone	67-64-1	0,058	783	$7,45\ 10^{-5}$	1,3560	0,0231
Ethanol	64-17-5	0,046	789	$5,83\ 10^{-5}$	1,3594	0,0224
MEK	78-93-3	0,072	805	$8,9410^{-5}$	1,3788	0,0246
MIBK	108-10-1	0,100	800	$1,25\ 10^{-4}$	1,3958	0,0240
1-Chloropentane	543-59-9	0,1065	880	$1,21\ 10^{-4}$	1,4125	0,0235
2-Chloroisobutane	507-20-0	0,0925	840	$1,10\ 10^{-4}$	1,3984	0,0196
Acétonitrile	75-05-8	0,041	800	$5,13\ 10^{-5}$	1,3410	0,0293
Dichlorométhane	75-09-2	0,085	1330	$6,39\ 10^{-5}$	1,4210	0,0278

TABLE 4.1 – Présentation des solvants étudiés

Avec :

M	Masse molaire de l'adsorbat ($kg\ mol^{-1}$)
ρ	Masse volumique l'adsorbat en ($kg\ m^{-3}$)
V_m	Volume molaire de l'adsorbat ($m^3\ mol^{-1}$)
n_D	Indice de réfraction de l'adsorbat
σ	Tension superficielle liquide-gaz ($N\ m^{-1}$)

Les propriétés listées dans le tableau 4.1 sont issues de bases de données [25]. Les informations complémentaires récapitulées dans le tableau 4.2 présentent d'autres propriétés physico-chimiques des solvants à l'étude. Ces informations, parfois utiles pour le préventeur du travail, s'avèrent également importantes pour le modèle de Dubinin Raduskevitch.

4.3 Montage expérimental pour la mesure d'équilibres d'adsorption

Composé Organique Volatil	T_{eb}	$VLEP$	p_{sat}	δ	Diamètre cinétique
	$^{\circ}C$	ppm	Pa	K^{-1}	nm
Cyclohexane	81	200	13009	0,00115	0,60
n-Heptane	98	500	6123	0,00126	0,43
Acétone	56	500	30671	0,00146	0,44
Ethanol	78	1000	7828	0,00140	0,44
MEK	80	200	12367	0,00128	0,525
MIBK	116	20	2630	0,00115	ND
1-Chloropentane	107	ND	4289	ND	ND
2-Chloroisobutane	51	ND	40252	ND	ND
Acétonitrile	82	40	12158	0,00118	ND
Dichloromethane	40	50	57719	0,0014	0,33

TABLE 4.2 – Propriétés des solvants étudiés

Avec :

T_{eb}	Température d'ébullition du solvant à pression atmosphérique ($^{\circ}C$)
$VLEP$	Valeur Limite d'Exposition Professionnelle (ppm)
p_{sat}	Pression de vapeur saturante à $25^{\circ}C$ (Pa)
δ	Coefficient de dilatation volumique à $25^{\circ}C$ (K^{-1})

Le calcul des pressions de vapeur saturante à $25^{\circ}C$ a été mené à partir des informations de la banque de données KBD [26], les Valeur Limites d'Exposition Professionnelle sont issues des fiches toxicologiques de l'INRS. A noter qu'aucune VLEP n'a été définie pour le 1-Chloropentane et le 2-Chloroisobutane. Les diamètres cinétiques sont issus d'une publication récente [26] tandis que le coefficient de dilatation thermique volumique de chaque solvant figure en [28].

4.3 Montage expérimental pour la mesure d'équilibres d'adsorption

Cette méthode consiste à mesurer en temps réel la variation de masse d'un échantillon d'adsorbant initialement vierge placé dans une enceinte à température contrôlée et à pression atmosphérique. Cette méthode utilise une balance de précision de marque SETARAM. Cette enceinte est parcourue par un gaz vecteur (diazote) à pression en COV contrôlée.

Régénération de l'adsorbant

Avant toute utilisation, l'échantillon de charbon actif est régénéré en suivant la procédure suivante. Le charbon actif est préalablement désorbé sous vide primaire à 200°C pendant 2 heures. Le charbon est ensuite placé dans une étuve à 90°C pendant au moins 24 heures. Une fois l'échantillon d'adsorbant pesé et placé dans la microbalance, il convient de dégazer une nouvelle fois le charbon actif qui a été en contact avec l'air ambiant pendant une minute. Le charbon actif est alors chauffé dans l'enceinte de la microbalance à pression atmosphérique à 120°C et parcouru par l'azote à un débit de 200 mL/min pendant 2 heures. La masse d'échantillon pesée ne dépasse pas les 50 mg. Après dégazage, la perte de masse de l'échantillon n'excède pas les 0,5 mg. Cette différence sera prise en considération lors de l'exploitation des données.

Génération de vapeurs de composés organiques volatils et de vapeur d'eau

Une fois l'adsorbant désorbé, il convient de fixer la pression p_2 en adsorbant dans l'enceinte pour mesurer une prise en masse de l'échantillon en vue de réaliser une mesure statique d'équilibre d'adsorption. En amont de la microbalance, le gaz vecteur traverse à débit volumique connu Q_T une colonne de vaporisation de solvant chauffée par effet joule. Celle-ci est constituée d'une colonne en inox (diamètre interne 5 cm, hauteur 30 cm) remplie de billes de verre de diamètre 2 mm. Un gaz vecteur (N_2 dans notre étude) traverse le lit en courant ascendant à débit volumique connu. La colonne est chauffée grâce à des rubans chauffants externes et possède à mi hauteur un système d'injection de solvant liquide à débit connu généré par un pousse seringue. La figure 4.3.1 schématise le circuit de génération.

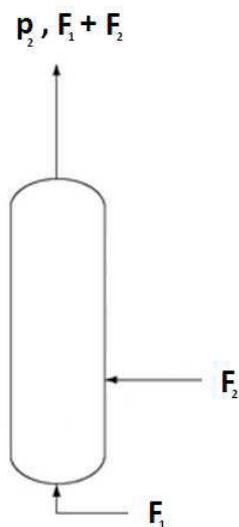


FIGURE 4.3.1 – Circuit de génération de COV

Cette étape permet de générer un débit de constituant 2 et, une fois le gaz dans la balance à la température T , une pression constante en constituant 2. Le débit du gaz vecteur est imposé à 200 mL/min. La concentration en COV peut varier entre 100 et 10000 ppm, cette dernière n'a pas été mesurée expérimentalement mais calculée par bilan de matière, la pression du COV dans le gaz vecteur peut-être exprimée selon :

$$p_2 = \frac{F_2 RT}{Q_T} \quad (4.3.1)$$

Mesure de la prise en masse et calcul de la quantité adsorbée

Pour réaliser les isothermes de vapeur d'eau, un générateur de vapeur Wetsys de SETARAM est couplé en amont de la balance. Le contrôle de l'humidité relative repose sur le principe de mélange d'un flux de gaz vecteur sec et d'un flux de gaz vecteur saturé en humidité après avoir traversé un lit d'eau liquide. Une sonde d'humidité permet de contrôler le rapport des deux débits pour assurer en permanence un débit total de 200 mL/min avec une humidité relative fixée.

La microbalance Setsys SETARAM, représentée figure 4.3.2 permet de réaliser des analyses thermogravimétriques. La technique consiste à suivre la variation de la masse d'un échantillon et la température de la chambre de mesure en fonction

du temps. L'appareil schématisé figure 4.3.3 est constitué d'une chambre thermo-régulée par un circuit de refroidissement et une résistance chauffante.

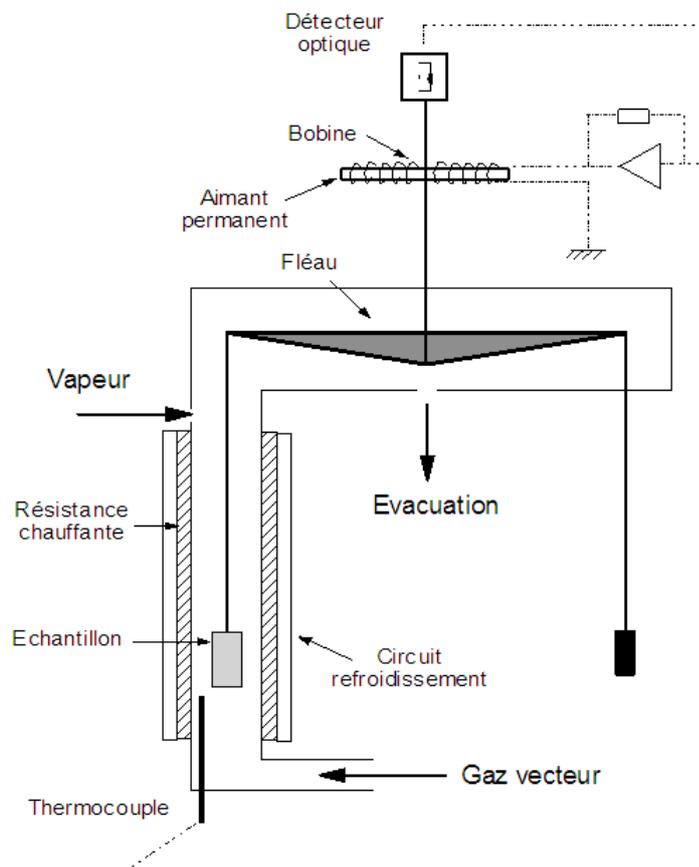


FIGURE 4.3.2 – Schéma de la microbalance Setsys SETARAM

L'échantillon est placé dans la chambre dans un creuset lui même suspendu à un fléau par un fil de platine. La position horizontale du fléau correspond à une position d'équilibre mécanique où le poids du creuset en platine, de la tige en platine et de l'échantillon est égal au contreponds et à la force de Laplace générée par 4 solénoïdes autour de deux électroaimants. La position horizontale du fléau est donc asservie à l'intensité électrique du courant qui parcourt les solénoïdes. Au niveau du fléau est fixée une source de lumière dirigée vers un détecteur optique constitué de phototransistors fixes. Le volet optique à fente est solidaire du fléau,

il est situé entre le détecteur et la source lumineuse et permet d'occulter partiellement le faisceau de la source lumineuse. Lorsque le poids de l'échantillon varie, le fléau penche légèrement et la position du faisceau est repérée par le détecteur optique. Un régulateur PID permet l'horizontalité du fléau.

Le module de pesée permet une analyse gravimétrique à pression atmosphérique et à des températures comprises entre 20°C et plus 1000°C. La mesure de la prise en masse possède une résolution de moins de 1 microgramme. Cependant, le bruit lié aux vibrations mécaniques générées au laboratoire peut engendrer des variations de mesure de plus de 10 microgrammes. L'acquisition est gérée par le logiciel SETSOFT 2000.

Une fois l'échantillon désorbé et la température stabilisée, la mesure de prise en masse est réalisée à des paliers croissants de pression partielle en adsorbat, la mesure de la prise en masse est illustrée sur la figure 4.3.3.

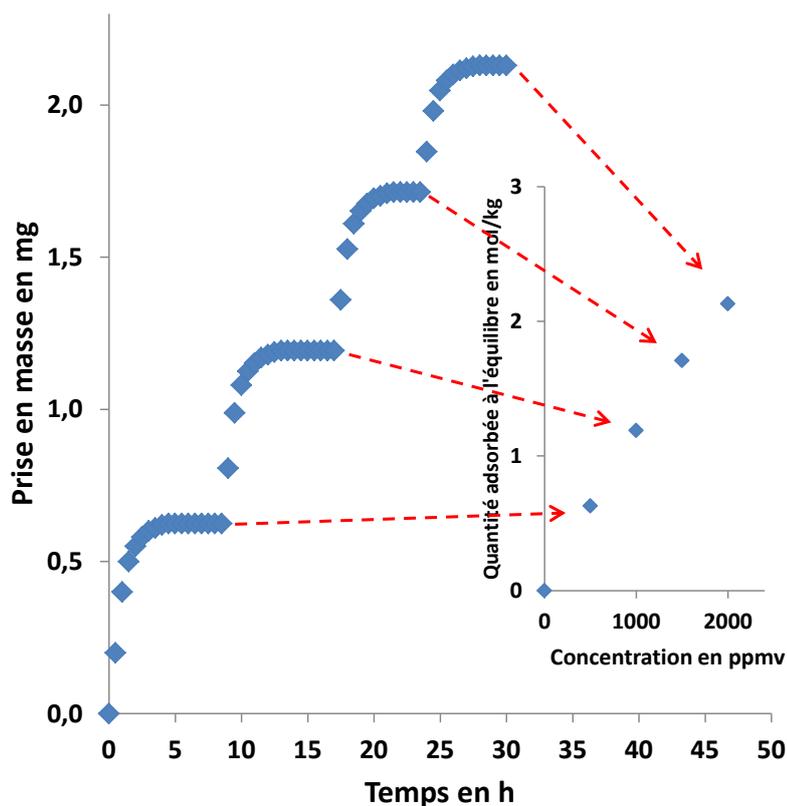


FIGURE 4.3.3 – Evolution de la prise en masse d'un échantillon d'adsorbant en fonction du temps et reconstitution de l'isotherme d'adsorption

Chaque palier de prise en masse est associé à un équilibre d'adsorption à une concentration donnée. Connaissant la prise en masse, il est possible de reconstituer l'isotherme d'adsorption.

4.3.1 Mesure des isothermes d'adsorption

Les valeurs de prise de masse obtenues lorsque l'équilibre est atteint sont traduites en quantité molaire sorbée par kg d'adsorbant. La représentation de ces quantités adsorbées en fonction de la concentration ou de la pression partielle de COV ou d'eau conduit à une isotherme d'adsorption. Les isothermes ont été déterminées à 25°C pour tous les COV et l'eau. Pour deux d'entre eux (1-chloropentane et 2-chloroisobutane), des isothermes à 40°C ont aussi été mesurées. Pour le cyclohexane, les isothermes ont été mesurées à 26, 40 et 60°C. Pour chaque constituant, l'isotherme de sorption a été réalisée plus de deux fois jusqu'à obtenir un résultat répétable à plus ou moins 15% d'écart relatif pour des concentrations supérieures

à 500 ppm. L'échantillon de charbon a été régénéré selon le protocole décrit précédemment entre chaque mesure.

4.4 Mesure des fronts de percée mono et bi-constituants

Des mesures de fronts de percée ont été réalisées sur chaque constituant (COV et eau) dans des conditions de concentration différentes. Des fronts binaires (COV-COV et COV-eau) ont aussi été déterminés au cours de l'étude. Pour certains constituants et certains mélanges les mesures ont été réalisées sur deux échelles de colonne : une colonne contenant environ 3 grammes d'adsorbant permettant des mesures en un temps relativement court (de l'ordre de quelques heures) et des cartouches de masque à gaz réelles (quantité de charbon actif de l'ordre de 125 grammes) nécessitant des temps de manipulation extrêmement longs. Ces essais sur cartouches réelles ont été limités en nombre. La mesure des différents fronts de percée a nécessité la mise au point de montages expérimentaux spécifiques. Le premier a été monté au LRGP et le second est un banc d'essai de l'INRS. Ces deux bancs vont être décrits dans les paragraphes suivants.

4.4.1 Montage expérimental du LRGP

Le montage conçu et réalisé au LRGP permet à volonté de réaliser des mesures de fronts de percée monoconstituant COV ou eau mais également en mélanges binaires COV – COV et COV – eau. Le montage est constitué d'un système de génération de vapeur qui sera adapté à chaque type d'essai, d'une colonne contenant l'adsorbant et en sortie de celle-ci d'un système analytique approprié.

L'adsorption est réalisée dans une colonne en inox cylindrique de diamètre interne 1 cm et de hauteur 8 cm. La colonne est remplie de charbon actif PICA vierge. La masse de l'adsorbant est d'environ 3 grammes. Avant chaque mesure, l'adsorbant vierge est pesé. Le calcul de la masse volumique apparente donne une valeur de 478 kg/m^3 .

La colonne d'adsorption est alimentée à un débit volumique total de $0,815 \text{ L/min}$ correspondant à une vitesse en fût vide de $0,17 \text{ m/s}$. La vitesse a été fixée à cette valeur car elle correspond à la vitesse de respiration dans un masque à gaz. Le gaz vecteur est du diazote de qualité U fourni par Messer®. Ces conditions expérimentales sont communes à toutes les mesures de fronts de percée réalisées au LRGP. A la fin de chaque manipulation, l'adsorbant saturé est pesé afin d'accéder à la

masse d'adsorbant retenue sur le charbon actif.

En amont de cette colonne un système de génération de vapeur adapté est installé. Il peut s'agir d'un générateur de vapeur mono COV tel que celui décrit précédemment pour la balance de sorption. Ce système de génération a été modifié pour travailler en mélange binaire de deux COV. Un second système d'injection alimenté par un pousse seringue est ajouté en milieu de colonne d'évaporation.

La génération de vapeur d'eau a été réalisée par un montage présenté sur la figure 4.4.1. L'alimentation en diazote (qualité U fourni par Messer®) est séparée en deux lignes. La ligne 1 correspond au circuit humide, l'azote sec passe dans une colonne d'humidification à la température $T_{colonne}$ à un débit molaire F_1 . Dans cette ligne, le diazote ressort saturé en eau.

La ligne 2 correspond au circuit sec : l'azote sec y circule à un débit F_2 . Les lignes 1 et 2 se regroupent ensuite pour constituer un seul circuit où le débit de gaz vaut $F_1 + F_2$. La pression partielle en eau p_1 dans le mélange s'exprime selon l'équation :

$$p_1 = p_{sat}(T_{colonne}) \frac{F_1}{F_1 + F_2} \quad (4.4.1)$$

Ce montage utilisé à 25°C a permis de travailler à des humidités relatives stables plusieurs heures, ces humidités relatives sont comprises entre 20 et 80%.

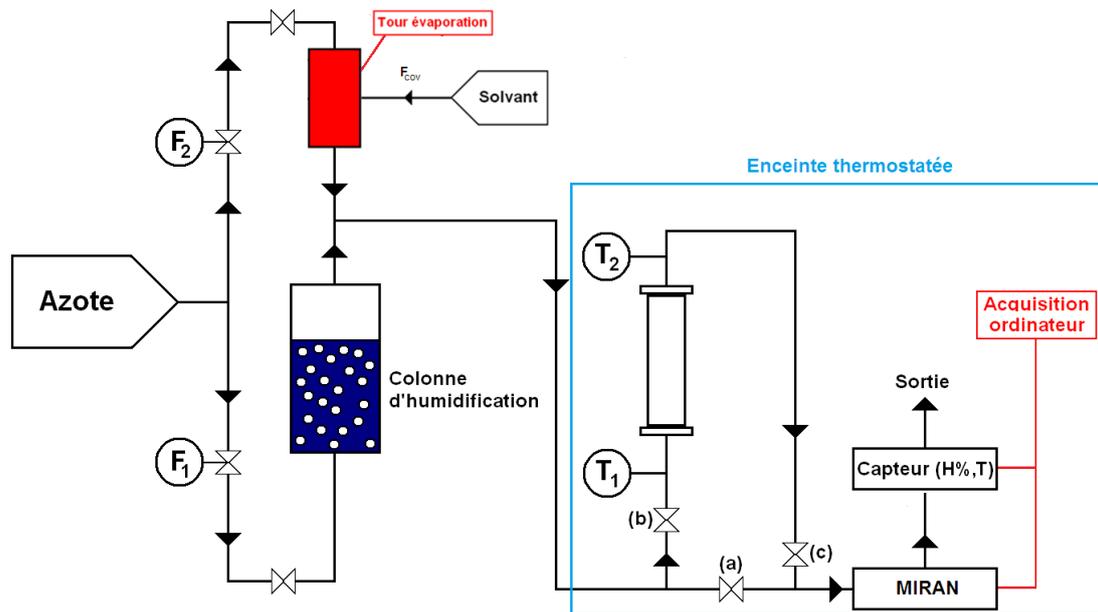


FIGURE 4.4.1 – Schéma du montage expérimental

Pour les essais binaires, les générateurs de vapeur de COV et de production d'air humide ont été couplés selon le schéma de la figure 4.4.1.

A la sortie du système de génération, le gaz est chargé en polluant à la concentration voulue. Un système de vannes (a), (b) et (c) permet soit d'envoyer le gaz vers la hotte d'aspiration, soit de l'envoyer dans la colonne d'adsorption. Des thermocouples de type K ont été placés en amont et en aval de la colonne. L'acquisition de la température est gérée par un boîtier TCUSB08 Pico relié à un PC de manipulation. Le logiciel d'acquisition est Picolog. Le gaz traverse la colonne remplie d'adsorbant. En sortie de celle-ci, un système analytique adapté permet de mesurer et d'enregistrer en continu la concentration en COV. L'effluent gazeux est ensuite évacué par une hotte d'aspiration. L'ensemble colonne d'adsorption et génération a été placé dans une enceinte thermostatée maintenue à 25°C grâce à un échangeur de chaleur eau / air.

Les analyseurs utilisés ont été de plusieurs types en fonction des constituants à analyser et des conditions de mélange. L'humidité relative a été mesurée par des sondes Sensirion SHT 75 qui permettent de mesurer la température et l'hu-

midité relative d'un gaz. La mesure d'humidité est basée sur le principe capacitif via un système "micro-usiné" d'électrodes interdigitées, munies de diverses couches de protection et de vitrage de polymère. Le capteur fournit un signal numérique étalonné pour l'humidité relative $\pm 2\%$ sur un large domaine d'humidité relative compris entre 10 et 90%. Le temps de mesure est de 4 secondes et la plage d'utilisation s'étend sur un large domaine de température.

Pour la mesure des fronts de percée, les suivis de concentration des COV monoconstituants ont été faits en utilisant un analyseur d'air infrarouge MIRAN. Cet appareil peut mesurer avec des constantes de temps très courtes les concentrations d'une grande variété de composés chimiques présents dans l'air. Le volume de la chambre d'échantillonnage est de 2,23 L. Alimentée à un débit volumique de 0,815 L/min, la chambre se renouvelle en gaz vecteur comme un système d'ordre 1 avec une constante de temps qui vaut 2 min 44 s. Compte tenu de son utilisation en dehors des conditions de fonctionnement normal, quelques manipulations ont été réalisées avec un CPG en parallèle. Des fronts de percée à 4000 ppm en cyclohexane ont permis de vérifier le bon fonctionnement du MIRAN. Le CPG étant un appareil de prêt pour quelques semaines, il n'a pas été possible de l'utiliser pour réaliser l'ensemble des mesures programmées. Expérimentalement, le claquage complet du lit de charbon actif peut durer plusieurs heures. L'analyseur MIRAN fonctionne sur un principe de mesure InfraRouge.

Les données sont stockées dans la mémoire interne de l'appareil et peuvent dans un deuxième temps être transférées sur un ordinateur grâce au logiciel Thermo-Connect. L'analyseur MIRAN possède une bibliothèque intégrée qui contient de nombreux COV. Cet analyseur a ainsi permis de mesurer en continu les concentrations du cyclohexane, de l'heptane, du MEK, du MIBK, de l'acétone, de l'éthanol et de l'acétonitrile. Pour les autres constituants et pour les mélanges binaires COV, un chromatographe en phase gaz a été utilisé. L'appareil utilisé est un microGC 3000 de marque Agilent. Le micro GC 3000 possède deux colonnes. La colonne capillaire OV1 est constituée à 100% de diméthylpolysiloxane, elle est sélective vis à vis des constituants apolaires. La colonne Stabilwax à base de polyéthylène glycol offre une sélectivité appréciable pour les composés polaires. Les détecteurs utilisés sont des TCD (Thermal conductivity Detector) permettant de mesurer la concentration des différents constituants analysés. Les TCD ou catharomètres sont des détecteurs électriques basés sur le principe du pont de Wheatstone dans lequel la tension varie au passage des composants à l'étude. Cette tension permet de mesurer la conductibilité thermique proportionnelle à la concentration des gaz analysés. Ils sont universels mais peu sensibles, de fait les concentrations en COV inférieures à 50 ppm n'ont pas pu être mesurées. Le gaz vecteur utilisé pour nos

mesures a été de l'hélium fourni par Messer®.

Le logiciel Soprane permet une acquisition des données du GC et le traitement pour le calcul intégral des spectres. Le logiciel permet également de programmer des séquences lançant des séries d'analyses selon les méthodes préconfigurées par l'utilisateur.

4.4.2 Montage expérimental réalisé à l'INRS pour la mesure sur cartouche réelle

La mesure est réalisée sur une cartouche de masque à gaz de diamètre variable entre 8 et 10 cm et d'une épaisseur moyenne de 2 cm. L'étude s'est concentrée sur les cartouches fournies par Spérian de type A remplies de charbon actif PICA vierge. La masse de l'adsorbant est de 125 g. Le calcul de la masse volumique apparente de l'adsorbant donne la valeur de 478 kg/m^3 . La cartouche est alimentée à un débit volumique de 30 L/min de façon à maintenir la vitesse en fût vide à la même valeur que celle utilisée pour le montage du LRGP. Le gaz vecteur est l'air du réseau. Ces conditions expérimentales sont communes à tous les essais réalisés sur cartouches. Les essais de longue durée ont été réalisés sur du cyclohexane en milieu sec et sur des mélanges binaires COV – COV.

4.4.2.1 Adsorption dynamique du cyclohexane

Le montage expérimental est schématisé par la figure 4.5.5. Le banc de génération de vapeurs est constitué d'un échangeur tubulaire à serpentin dans lequel est injecté l'air du réseau à un débit volumique de 30 L/min et du cyclohexane à un débit molaire maîtrisé via un pousse seringue. Le serpentin est parcouru par de l'eau chauffée à 90°C . La concentration en cyclohexane est mesurée par un détecteur PID en amont et en aval de la cartouche. Le montage est en dépression pour compenser la perte de charge dans la cartouche. La température et l'humidité du mélange gazeux sont mesurées en amont de la cartouche à l'aide d'une sonde d'humidité. Au début et à la fin de la manipulation, la cartouche est pesée pour déterminer la masse d'adsorbat retenue sur le charbon.

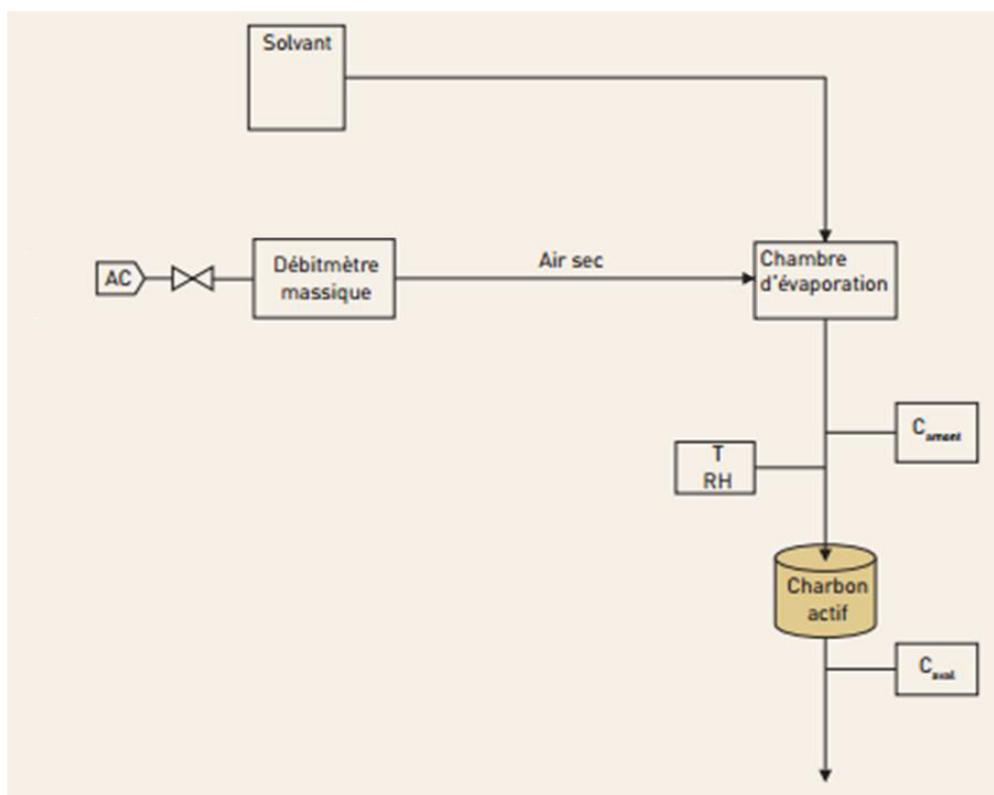


FIGURE 4.4.2 – Schéma du montage expérimental

La mesure en concentration de COV est assurée par un détecteur à photoionisation. Il s'agit d'un détecteur d'ions utilisant des photons énergétiques pour ioniser les molécules de gaz. La figure 4.4.3 illustre le fonctionnement du détecteur. Bombardé par des photons générés par une lampe UV, les particules émises arrachent les électrons aux molécules de gaz. Celles-ci se transforment en cations. Le plasma résultant permet l'établissement d'un courant électrique mesuré et amplifié. Aux faibles concentrations, ce courant est proportionnel à la concentration du COV dans la chambre de mesure.

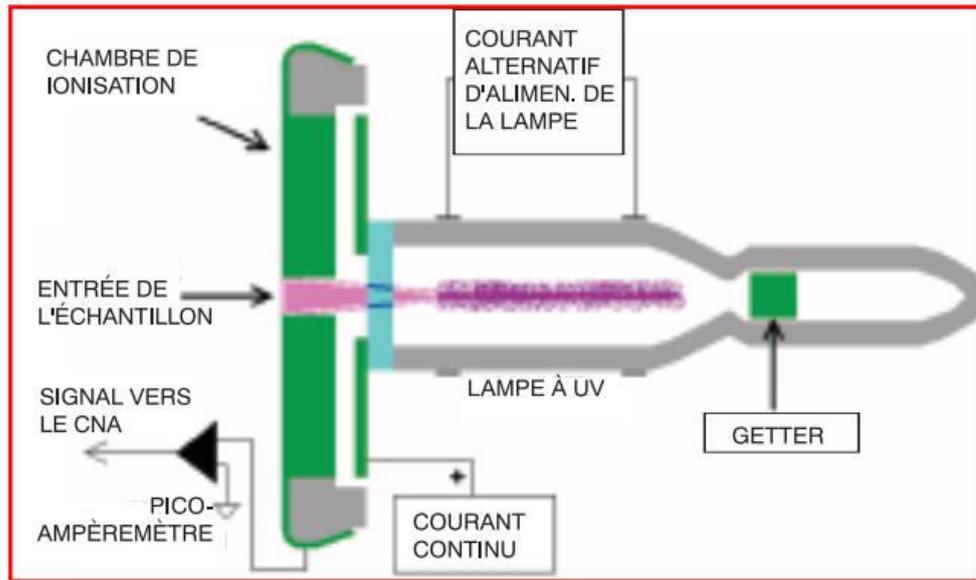


FIGURE 4.4.3 – Schéma du détecteur à photoionisation

L'étalonnage des analyseurs PID et du μ GC ont été réalisés par injection d'une quantité connue de COV liquide dans une cuve en acier inox. La pression en COV dans la cuve à la température T se détermine par application de la loi des gaz parfaits.

4.4.2.2 Adsorption dynamique multiconstituante

Le même montage a été utilisé en ajoutant un second pousse seringue pour alimenter la chambre d'évaporation. La séparation et l'analyse des gaz sont réalisées par le μ GC Agilent présenté précédemment.

4.4.3 Exploitation des fronts de percée

4.4.3.1 Obtention des équilibres

Une fois la courbe de percée mesurée comme représentée sur la figure 4.3.7, un bilan de matière est réalisé et permet de déduire la quantité adsorbée à l'équilibre en calculant l'aire selon l'équation :

$$q_e = \frac{Q}{m} \int_{t=0}^{t_f} [C_0 - C(t)] dt \quad (4.4.2)$$

Où m est la masse de l'adsorbant dans le lit fixe (kg). Le système traversé par un débit volumique constant Q est supposé isotherme et le fluide est assimilé à un mélange de gaz parfaits. Ici C représente la concentration à la sortie du lit fixe (mol/m^3) et C_0 la concentration à l'entrée du lit (mol/m^3). L'aire colorée sur la figure correspond à l'intégrale de l'équation 4.3.7.

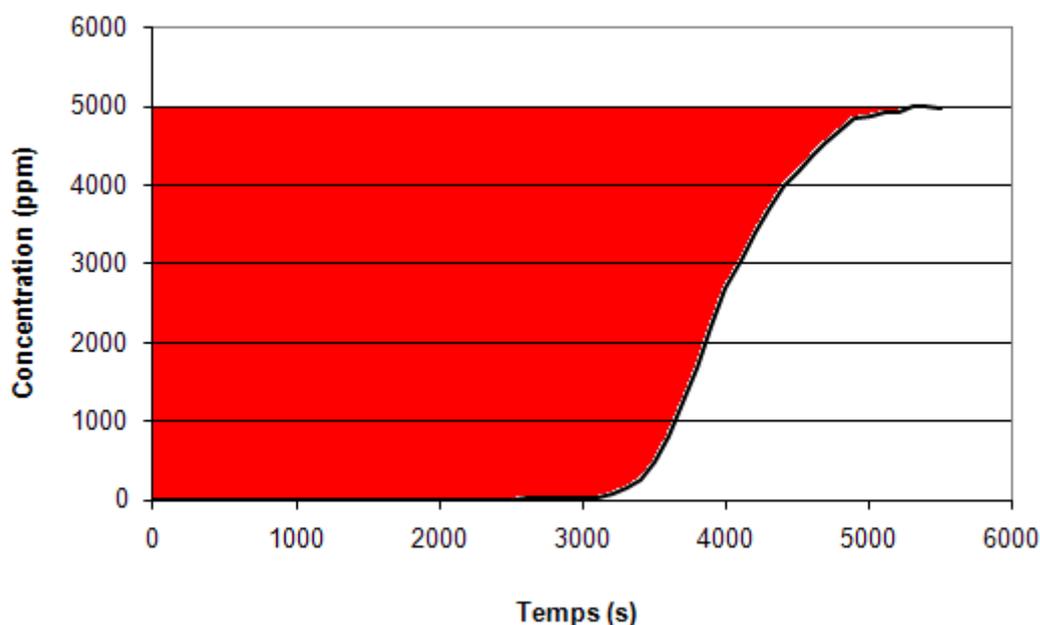


FIGURE 4.4.4 – Exemple de front de percée obtenu

Les quantités sorbées ainsi déterminées reportées en fonction de la concentration en entrée donnent les isothermes d'adsorption. Les bilans matière ont été déterminés pour tous les fronts mesurés. Les valeurs obtenues en accord avec l'isotherme ont permis de vérifier que le front était exploitable. La même technique a été appliquée aux fronts déterminés en mélange en retraçant les fronts individuel pour chaque constituant.

4.4.3.2 Obtention des coefficients de diffusion intra-cristallin à partir de l'approche de Levan

Le modèle de Levan [28] propose une solution analytique décrivant l'adsorption dynamique sur lit fixe dans laquelle il est possible d'ajuster un coefficient directement proportionnel à la diffusivité. Cette solution analytique est possible selon les hypothèses suivantes :

- 1- L'adsorption monoconstituante est isotherme et l'équilibre est décrit à partir du modèle de Langmuir
- 2- Le lit fixe est assimilé à un réacteur piston idéal
- 3- L'approche Linear Driving Force est applicable pour décrire la cinétique d'adsorption dont le processus limitant est la diffusion interne au grain
- 4- L'adsorbant est initialement vierge
- 5- La forme constante du front de concentration dans la colonne est établie

A partir de ces hypothèses, l'équation du front de percée s'écrit :

$$\frac{1}{1-R} \ln \left(\frac{1-X}{X^R} \right) + 1 = N - NT \quad (4.4.3)$$

Avec :

$$N = k_{LDF,i} \frac{K \rho z q_0}{u c_0} \quad (4.4.4)$$

$X = \frac{c}{c_0}$ et z est la position axiale dans le lit de charbon actif. Ici u est la vitesse interstitielle, q_0 est la quantité adsorbée à la concentration c_0 . K est la constante d'affinité de Langmuir. R est appelé facteur de séparation :

$$R = \frac{1}{1 + K c_0} \quad (4.4.5)$$

$$T = \frac{c_0}{q_0 \rho} \left(u \frac{t}{z} - \varepsilon \right) \quad (4.4.6)$$

Le temps stoechiométrique est défini selon l'équation :

$$t_s = \frac{m q_0}{Q c_0} \quad (4.4.7)$$

Où m est la masse de charbon du lit fixe de charbon actif et Q le débit volumique traversant la colonne d'adsorption de longueur L . Le temps de percée à $z = L$ s'écrit :

$$t = t_s - \frac{1}{k_{LDF,i}} \left(1 + \frac{1}{1-R} \ln \left(\frac{1-X}{X^R} \right) \right) \quad (4.4.8)$$

Ainsi, une fois l'équilibre d'adsorption mesuré, le facteur de séparation est accessible après avoir utilisé un modèle d'équilibre de Langmuir pour une concentration d'alimentation c_0 définie. Une fois le temps stoechiométrique calculé, il reste à ajuster le facteur $k_{LDF,i}$ pour déterminer la diffusivité interne au grain.

4.5 Conclusion

Ce chapitre détaille l'ensemble des techniques utilisées pour obtenir les informations caractérisant la structure de l'adsorbant, l'équilibre d'adsorption et le transfert de matière en milieu poreux. Des montages expérimentaux ont été conçus et réalisés pour mesurer des fronts de percée à la fois sur des cartouches réelles contenant 125 g d'adsorbant et sur un lit fixe de 3 g. L'approche menée au LRGP s'est concentrée sur l'équilibre et la cinétique d'adsorption. Les équilibres d'adsorption mesurés à la microbalance ont été systématiquement comparés à ceux obtenus par la méthode des fronts de percée. Cette démarche nous a permis de proposer une approche statique et une approche dynamique pour accéder à la fois à l'équilibre et à la cinétique d'adsorption. Toutes ces informations constituent des données indispensables à la construction d'un modèle numérique en vue d'obtenir de façon prédictive des fronts de percée.

Bibliographie

- [1] ROUQUEROL J., ROUQUEROL F. and SING K.S.W., – **Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications.** 255 p. Academic Press, 1999
- [2] BARRETT E.P., JOYNER L.G. and HALENDA P.P., **The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms,** *J. Am. Chem. Soc.* (1951), 73, 373-380
- [3] HORVATH G. and KAWAZOE K., *J. Chem. Engineer. Jap.* (1983) 15, 470-475
- [4] SAITO A. and FOLEY (H. C.), *AIChE Journal* (1991), 37, 429-436
- [5] LOWELL S., JOAN E. and MARTIN A. – **Characterization of porous solids and powders.** 148-149 p. Kluwer Academic Publishers, 2004
- [6] HOANG H. and GALLIERO G., *J. Chem. Phys.* (2012), 136
- [7] LOWELL S., JOAN E. and MARTIN A. – **Characterization of porous solids and powders.** Kluwer Academic Publishers, 2004
- [8] JIANG S., ZOLLWEG J.A. and GUBBINS K.E., **High-Pressure Adsorption of Methane and Ethane in Activated Carbon and Carbon Fibers,** *J. Phys. Chem.* (1994), 98, 5709-5713
- [9] LIU J-C. and MONSON P.A., **Molecular Modeling of Adsorption in Activated Carbon: Comparison of Monte Carlo Simulations with Experiment,** *Adsorption* (2005), 11, 5-13
- [10] BOULOUGOURIS and ECONOMOU I.G., **Monte Carlo simulation of carbon monoxide, carbon dioxide and methane adsorption on activated carbon,** *Molecular Physics* (2012), 110, 1153-1160
- [11] OHBA T., KANO H. and KANEKO K., *J. Phys. Chem.* (2007), 111, 6207-6214
- [12] OHBA T., KANO H. and KANEKO K., *Chem. Eur. J.* (2005), 11, 4890-4894

- [13] PELLENQ R.J-M., ROUSSEL T. and PUIBASSET J., *Adsorption* (2008), 14, 733-742
- [14] BONNAUD P.A., COASNE B. and PELLENQ R.J-M, *J. Phys. : Condens. Matter* (2010), 22, 284110
- [15] RAVIKOVITCH P.I., HALLER G.L and NEIMARK A.V., *Adv. Coll. Interface. Sci.*, (1998), 76-77, 203
- [16] LASTOSKIE C., GUBBINS K.E. and QUIRKE N., *J. Phys. Chem.* (1993), 97, 4786
- [17] COASNE B., GALARNEAU A., DI RENZO F. and PELLENQ R., *Adsorption* (2008), 14, 215-221
- [18] COHAN L. H., *J. Am. Chem. Soc.* (1938), 60, 433
- [19] CELESTINI F., *Phys. Lett. A* (1997), 28, 84
- [20] TOLMAN R.C., *J. Chem. Phys.* (1949), 17, 333
- [21] OLIVIER J.P., **Improving the models used for calculating the size distribution of micropore volume of activated carbons from adsorption data**, *Carbon* (1998), 36, 1469-1472,
- [22] RAVIKOVITCH P.I., VISHNYAKOV A., RUSSO R. and NEIMARK A.V., **Unified Approach to Pore Size Characterization of Microporous Carbonaceous Materials from N₂, Ar, and CO₂ Adsorption Isotherms**, *Langmuir* (2000), 16, 2311-2320
- [23] LOWELL S., JOAN E. and MARTIN A. – **Characterization of porous solids and powders**. 52 p. Kluwer Academic Publishers 2004.
- [24] LOWELL S., JOAN E. and MARTIN A. – **Characterization of porous solids and powders**. 38-41 and 152 p. Kluwer Academic Publishers 2004.
- [25] Thermodynamics and Properties LAB. Dept. of Chemical Engineering, Korea University, « **Korea thermophysical properties Data Bank** », <<http://infosys.korea.ac.kr/kdb/>>, 2014
- [26] JAHANDAR LASHAKI M., FAYAZ M., NIKNADDAF S. and HASHISHO Z., **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* (2012), 241-242, 154-163
- [27] « **Surface tension values of some common test liquids for surface energy analysis** », <<http://www.surface-tension.de/>>, 2006
- [28] LEVAN D., 1989. **Asymptotic fixed bed behaviour: proportionate and constant patterns**. In: Rodrigues, A.E., LeVan, D., Tondeur, D. (Eds.), *Adsorption: Science and Technology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp. 149-168

Chapitre 5

Modélisation de l'adsorption dynamique sur lit fixe de charbon actif

Cette partie présente le modèle numérique permettant d'accéder au profil de concentration de polluant à la sortie de la colonne d'adsorption. La modélisation de l'adsorption dynamique 1D isotherme sur lit fixe nécessite à la fois la connaissance de l'équilibre et de la cinétique d'adsorption. Le recours à l'approche Linear Driving Force pour modéliser la cinétique d'adsorption est devenu courant en génie chimique. Cette démarche simplifiée permet de réaliser des simulations sur des procédés d'adsorption industriels de type TSA (Temperature Swing Adsorption), PSA (Pressure Swing Adsorption) ou VSA (Vacuum Swing Adsorption).

Nous présentons dans la première partie le modèle de base pour décrire l'adsorption dynamique monoconstituante sur lit fixe de charbon actif. Ce modèle constituant une approche très simplifiée, nous consacrons les parties 2 à 6 à vérifier les hypothèses fortes du modèle :

- 1- La perte de charge est négligeable dans le lit fixe
- 2- La colonne d'adsorption est assimilée à un réacteur piston
- 3- Le phénomène de transfert de matière limitant est interne au grain d'adsorbant, il s'agit de la diffusion de l'adsorbat à la surface des micropores
- 4- La loi LDF est applicable
- 5- Le réacteur est isotherme

Cette étude nous permet de proposer des améliorations au modèle numérique. Enfin, une dernière partie est consacrée à la modélisation de l'adsorption dynamique multiconstituante.

5.1 Présentation du modèle de base décrivant l'adsorption dynamique sur lit fixe

Le lit fixe de charbon actif de longueur L est assimilé à un réacteur piston idéal isotherme découpé en tranches d'épaisseur dz comme représenté figure 5.1.1. Le bilan de matière est effectué sur une tranche d'épaisseur dz menant à l'équation :

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_{app} \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (5.1.1)$$

ρ_{app}	Masse volumique apparente du charbon actif PICA en kg/m^3
ε	Porosité du lit considérée égale à $0,4 m^3/m^3$
u	Vitesse en fût vide en m/s
D_{ax}	Coefficient de dispersion axiale en m^2/s
C	Concentration dans la phase gaz en mol/m^3
q	Quantité adsorbée en mol/kg

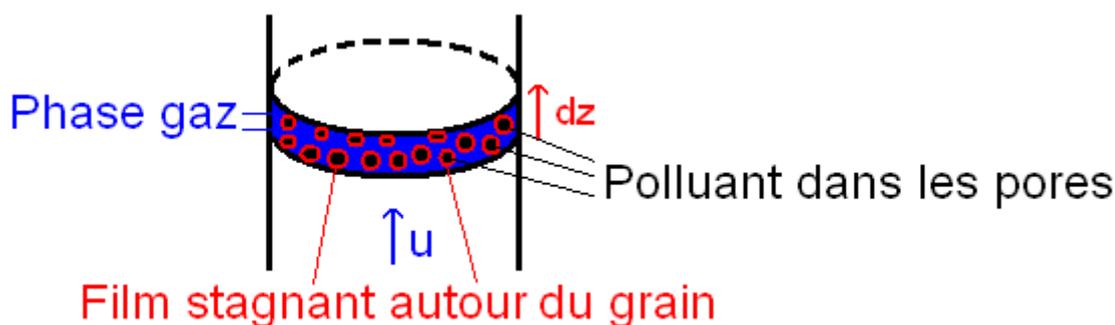


Figure 5.1.1 – Schéma d'une tranche de colonne d'adsorption

Le transfert de matière intra-grain est calculé à partir de l'approche Linear Driving Force (LDF) :

5.1 Présentation du modèle de base décrivant l'adsorption dynamique sur lit fixe

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_{LDF} (q_e(C_S) - q) \quad (5.1.2)$$

Ici la quantité adsorbée à l'équilibre q_e est fonction de la concentration à la surface du solide C_S . Une équation d'équilibre appropriée reliant ces deux grandeurs doit être implémentée dans le modèle. Le transfert externe c'est à dire à la surface du grain de charbon actif est calculé selon :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = (1 - \varepsilon) k_f a_p (C_S - C) = \frac{k_e}{\rho_{app}} (C_S - C) \quad (5.1.3)$$

k_f Coefficient de transfert dans la couche limite en m/s

a_p Surface externe en m^2/kg

k_e Constante de transfert externe au grain (film) en s^{-1}

La colonne est considérée comme initialement vierge et les conditions initiales s'écrivent :

$$\begin{cases} q(z, t = 0) = 0 \\ C(z, t = 0) = 0 \end{cases} \quad (5.1.4)$$

A l'entrée de la colonne d'adsorption, le flux de matière est imposé. Ces conditions limites s'écrivent :

$$\begin{cases} N(z = 0, t) = uC_0 \\ \frac{\partial C}{\partial z}(z = L, t) = 0 \end{cases} \quad (5.1.5)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial q}{\partial z}(z = 0, t) = 0 \\ \frac{\partial q}{\partial z}(z = L, t) = 0 \end{cases} \quad (5.1.6)$$

L Longueur de la colonne en m

C_0 Concentration du polluant en entrée de la colonne en mol/m^3

N Flux de matière à l'entrée de la colonne en $mol/m^2/s$

Dans ce modèle, seule la constante LDF est inconnue. Cette dernière sera ajustée par optimisation.

A partir de ce modèle numérique, il est possible de réaliser des simulations afin d'obtenir le profil de concentration dans le lit fixe de charbon actif à n'importe quel temps.

Le front de percée s'obtient pour une position $z = L$ égale à la longueur du lit fixe en traçant la concentration en adsorbat à la sortie du lit fixe en fonction du temps. Une équation différentielle supplémentaire peut être ajoutée considérant la perte de charge dans le lit fixe.

5.2 Perte de charge dans le lit fixe

La perte de charge dans le lit fixe est inertielle et frictionnelle. L'équation de Kozeny-Carman [1] permet de déterminer la perte de charge inertielle d'un écoulement laminaire dans un lit fixe selon l'équation :

$$\frac{\Delta p}{L} = \alpha \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{\mu}{D_p^2} u \quad (5.2.1)$$

p	Pression en Pa
μ	Viscosité dynamique du fluide en $Pa \cdot s$
D_p	Diamètre d'une particule en m
ε	Porosité du lit en m^3/m^3
u	Vitesse en fût vide en m/s
α	Sans unité, vaut entre 150 et 180 [2-3]

Le calcul de la perte de charge pour la colonne du LRGP dans les conditions expérimentales utilisées donne une valeur de $3,6 \text{ mbar}$. Sur une cartouche de masque à gaz, la longueur du lit est plus faible pour une même vitesse en fût vide. Ainsi la perte de charge inertielle sur un filtre anti-gaz ne dépasse pas les 3 mbar .

La perte de charge frictionnelle se calcule à partir de l'équation d'Ergun :

$$\frac{\Delta p}{L} = f_p \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho_g}{D_p} u^2 \quad (5.2.2)$$

ρ_g	Masse volumique du fluide en $kg \cdot m^{-3}$
f_p	Facteur de friction

En fonction de la valeur du Reynolds de grain, Chilton et Colburn [4] proposent deux corrélations permettant d'accéder au facteur de friction adimensionnel :

$$\begin{cases} Re < 40 & f = 805/Re \\ Re > 40 & f = 38/Re^{0.15} \end{cases} \quad (5.2.3)$$

Dans les conditions expérimentales utilisées, le nombre de Re dans la colonne LRGP vaut 11, le facteur de friction vaut donc 71 et la perte de charge frictionnelle obtenue est de $18,5 \text{ mbar}$. Pour la cartouche réelle, la perte de charge frictionnelle est évaluée à $15,4 \text{ mbar}$. Dans la suite de nos travaux, la perte de charge dans le lit fixe, quel que soit le montage expérimental utilisé, est négligée.

5.3 Idéauté du réacteur

L'écoulement dans une cartouche de masque à gaz est détaillé en annexe F. A l'établissement du constant pattern, la dispersion axiale a une influence sur l'étalement du front de concentration et donc sur la performance d'un filtre anti-gaz. Ruthven, Acrivos et Garg [5] se sont intéressés au phénomène lorsque la cinétique est contrôlée par un film externe avec un équilibre d'adsorption favorable. Les auteurs introduisent un nombre adimensionnel δ qui permet d'évaluer l'influence de la dispersion axiale et du coefficient cinétique k_f sur l'étalement du front de percée. Le nombre adimensionnel δ s'exprime selon :

$$\delta = \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \left(\frac{3k_f}{R_p} \right) \left(\frac{D_{ax}}{u^2} \right) \quad (5.3.1)$$

Avec :

ε	Porosité du lit en m^3/m^3
k_f	Coefficient de transfert dans la couche limite en m/s
R_p	Rayon d'une particule en m
D_{ax}	Coefficient de dispersion axiale en m^2/s
u	Vitesse en fût vide en m/s

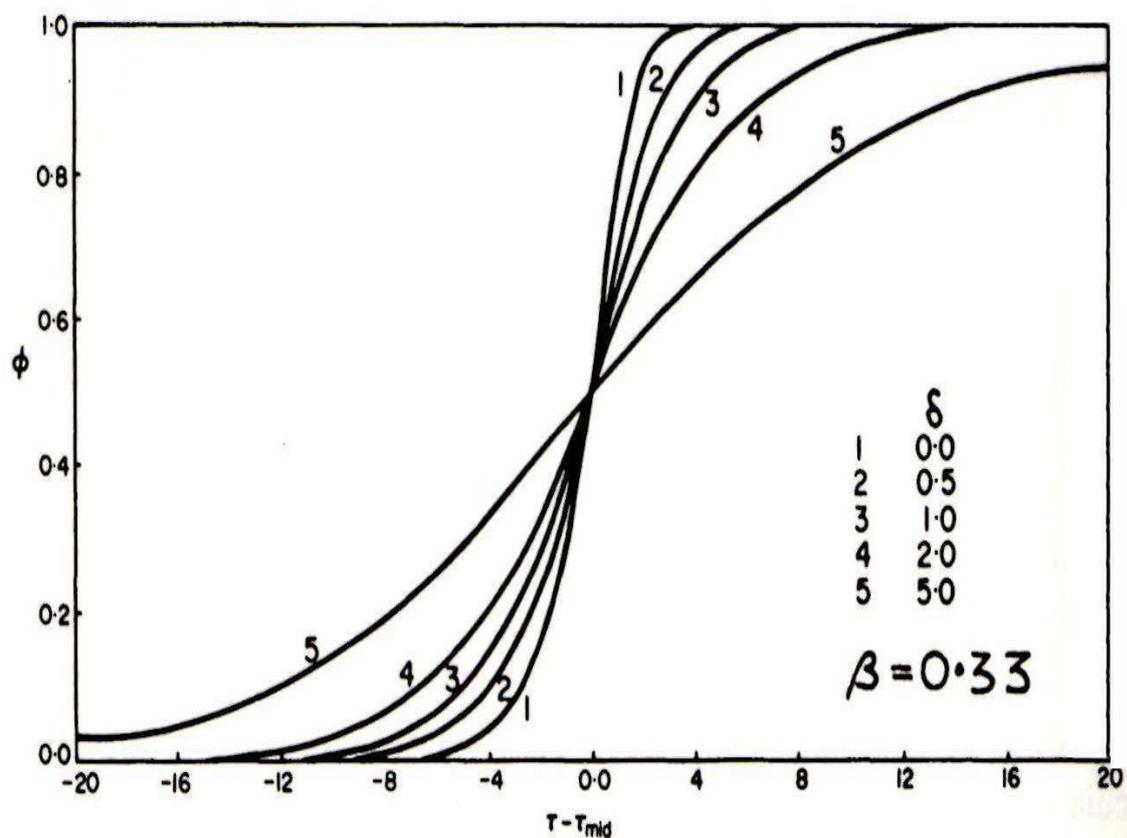


FIGURE 5.3.1 – Effets combinés de la dispersion axiale et de la cinétique d'adsorption sur l'étalement du front de percée
D'après [6]

La figure 5.3.1 montre que pour des grandeurs de D_{ax} de plus en plus élevées, le front va s'écarter du comportement de type choc qui correspond à un cas idéal. Plus le front est de type dispersif, plus la cartouche va claquer prématurément. Au vue de la figure précédente il est important de connaître la dispersion axiale dans les systèmes à l'étude. Il est possible de prévoir dans une colonne si il faut tenir compte de la dispersion axiale. Le coefficient de la dispersion axiale peut se calculer selon la relation [7] :

$$D_{ax} = (0.45 + 0.55\varepsilon) D_{mol} + 0.35 \frac{R_p u}{\varepsilon} \quad (5.3.2)$$

La diffusivité moléculaire du polluant dans l'azote est calculée à partir de l'équation de Chapman-Enskog [8] détaillée dans le chapitre 3 :

$$D_{mol} = 0.00158 \frac{T^{3/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} \quad (5.3.3)$$

La diffusivité moléculaire du constituant dans le diazote à 25°C et à pression atmosphérique pour les composés utilisés est, après calcul, comprise entre 0,05 et 0,35 cm^2/s . Ces calculs permettent de déduire la valeur du coefficient de dispersion axiale comprise entre 7 et 9,5 $10^{-5}m^2/s$. Il est possible de tenir compte de cette valeur qui, à priori, a une influence sur l'étalement du front de percée. Nous montrerons dans le chapitre 6 que dans nos conditions, la valeur du coefficient de dispersion axiale n'a pas d'influence sur l'allure des fronts de percée.

5.4 Modèle cinétique : calcul des constantes de transfert de masse

Le modèle cinétique de premier ordre va être utilisé pour décrire le transfert de matière externe et interne au grain.

5.4.1 Constante de transfert de masse externe

Comme explicité dans le chapitre 3, la constante de transfert de masse externe au grain peut s'exprimer selon la relation 3.3.2. Le coefficient de transfert au grain film est calculable à partir du nombre de Sherwood. (relation 3.3.3). Nous avons ainsi calculé les constantes de transfert externe au grain en nous basant sur les diffusivités moléculaires extrêmes trouvées précédemment. Les résultats de ces calculs sont reportés dans le tableau 5.1. Une valeur de cette constante issue de la littérature [9] est également incluse dans ce tableau.

Paramètres	$D_{mol} (m^2s^{-1})$	$R_p (m)$	$k_f (m/s)$
Rodrigues et Al*	$8,75 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$6,43 \cdot 10^{-2}$
Présente étude	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$16,33 \cdot 10^{-2}$
Présente étude	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$2,33 \cdot 10^{-2}$

Table 5.1 – Calcul des valeurs de k_f et comparaison aux valeurs obtenues par Rodrigues

Les valeurs extrêmes obtenues pour notre étude sont du même ordre de grandeur que celle obtenue par Rodrigues et al. Ces valeurs correspondent à un cas où le transfert externe rapide, le nombre de biot est supérieur à 1 et par conséquent nous supposons que la diffusion intra particulaire est le processus limitant.

5.4.2 Constante de transfert de masse interne

Pour des grains sphériques, la constante LDF peut s'exprimer selon la relation [10] :

$$k_{LDF} = 15 D_e / R_p^2 \quad (5.4.1)$$

D_e Diffusivité effective en m^2/s

R_p Rayon du grain en m

Notons qu'en pratique, le charbon actif ne se présente pas sous la forme de billes sphériques mais plutôt comme des ellipsoïdes de révolution. Pour simplifier le problème du transfert de matière, nous supposons que les grains sont sphériques ce qui engendrera évidemment des écarts entre la théorie et l'expérience.

La diffusivité effective est une valeur globale macroscopique qui reflète le transport intra-grain. Celui-ci est dû à 3 mécanismes de transport : la diffusion moléculaire dans les macropores, la diffusion de Knudsen dans les méso-micropores et la diffusion de surface dans les micropores.

La structure porosimétrique de l'adsorbant étant essentiellement constituée de micropores, les mécanismes de diffusion de Knudsen et de surface devraient être prépondérants.

Les ordres de grandeurs de k_{LDF} publiés dans la littérature varient dans la gamme $5 \cdot 10^{-4}$ et $5 \cdot 10^{-2} s^{-1}$ ce qui correspond, pour des grains de charbon actifs d'un millimètre de diamètre, à des diffusivités effectives variant dans la gamme 10^{-11} et $10^{-9} m^2 s^{-1}$. Pour certains composés les constantes cinétiques peuvent même différer d'un facteur 100 d'un auteur à l'autre.

Dans une configuration géométrique particulièrement confinée, la diffusion de Knudsen s'opère par des chocs entre les molécules de gaz qui diffusent dans le milieu poreux et la paroi de l'adsorbant. Cet effet devient prédominant si la distance de la molécule à la paroi est faible devant la longueur à parcourir: c'est typiquement le cas dans les micro-mésopores. La diffusivité peut être estimée selon la relation [13] :

$$D_k = 9700 r_p (T/M)^{(1/2)} \quad (5.4.2)$$

D_k Diffusivité de Knudsen en $cm^2 s^{-1}$

r_p Rayon du pore en cm

T Température en K

5.4 Modèle cinétique : calcul des constantes de transfert de masse

Constituant	Température	Concentration	Valeur de k_{LDF}	Référence
-	K	-	s^{-1}	-
Eau	298,15	20-80 %	$4.5 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}$	[11]
Ethanol	298,15	0-1000 ppm	10^{-3}	[11]
Dichlorométhane	298,15	0-1000 ppm	$6 \cdot 10^{-4}$	[11]
Dichlorométhane	293,15	710 ppm	$4.17 \cdot 10^{-2} - 8.33 \cdot 10^{-2}$	[12]
MEK	298,15	0-1000 ppm	$9 \cdot 10^{-4}$	[11]
MEK	293,15	840 ppm	$0.83 \cdot 10^{-2} - 2.5 \cdot 10^{-2}$	[12]
Toluène	298,15	0-1000 ppm	$1.3 \cdot 10^{-3}$	[11]
Toluène	293,15	650 ppm	$1 \cdot 10^{-2} - 1.66 \cdot 10^{-2}$	[12]
Acétone	293,15	1040 ppm	$1.33 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$	[12]

TABLE 5.2 – Valeurs de k_{LDF} obtenues dans la littérature à pression atmosphérique

M Masse molaire du constituant en g/mol

Le tableau suivant récapitule les diffusivités de Knudsen calculées à 298 K avec $r_p = 0,5 \text{ nm}$ pour les composés utilisés dans l'étude.

Constituant	M	D_k
-	$g \text{ mol}^{-1}$	$m^2 \text{ s}^{-1}$
Cyclohexane	84	$9,14 \cdot 10^{-8}$
n-Heptane	100	$8,37 \cdot 10^{-8}$
Acétone	58	$1,10 \cdot 10^{-7}$
Ethanol	46	$1,23 \cdot 10^{-7}$
MEK	72	$9,87 \cdot 10^{-8}$
MIBK	100	$8,37 \cdot 10^{-8}$
1-Chloropentane	106,5	$8,11 \cdot 10^{-8}$
2-Chloroisobutane	92,5	$8,71 \cdot 10^{-8}$
Acétonitrile	41	$1,31 \cdot 10^{-7}$
Dichlorométhane	85	$9,08 \cdot 10^{-8}$
Eau	18	$1,97 \cdot 10^{-7}$

TABLE 5.3 – Diffusivités de Knudsen calculées

La diffusivité moléculaire (comprise entre 10^{-4} et $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) est supérieure à la diffusivité de Knudsen (comprise entre 10^{-6} et $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) elle même supérieure à la diffusivité de surface (généralement inférieure à $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$). La table 5.3 montre que même dans un ultramicropore de taille $0,5 \text{ nm}$ et pour le constituant possédant la masse molaire la plus faible (eau), la diffusivité de Knudsen ainsi que la

diffusivité moléculaire sont largement supérieures aux résultats disponibles dans la bibliographie. Cela signifie que le mécanisme de diffusion responsable du transfert de matière de l'eau et des COV dans le charbon actif est limité par la diffusion de surface dans les micropores.

Paramètres	$D_{mol} (m^2s^{-1})$	$D_k (m^2s^{-1})^{**}$	$D_e (m^2s^{-1})^{***}$	Bi
Rodrigues et Al*	$8,75 \cdot 10^{-5}$	ND	$1,00 \cdot 10^{-11} - 2,98 \cdot 10^{-9}$	>1000
Montage COV	$5,00 \cdot 10^{-6} - 3,50 \cdot 10^{-5}$	$1,31 \cdot 10^{-7}$	$8,33 \cdot 10^{-12} - 8,33 \cdot 10^{-10}$	>1000
Présente étude eau	$3,20 \cdot 10^{-6}$	$1,97 \cdot 10^{-7}$	$10^{-7} - 10^{-9}$	110-11000

Table 5.4 – Calcul de la constante de diffusivité interne et du nombre de Biot comparaison avec les travaux de Rodrigues sur charbon actif [9]

*Résultats [9] du charbon actif à 59% d'humidité relative à 30°C

** D_k a été calculé avec $r = 0.5 \text{ nm}$

*** D_e a été calculé avec l'équation 5.4.1

D'autre part, le calcul du nombre de Biot $\frac{R_p k_f}{D_e}$ permet de confirmer que le phénomène cinétique limitant est intra-cristallin : ainsi la surface externe de l'adsorbant n'est pas le siège d'un processus de diffusion limitant. Ces considérations amènent à penser que le mécanisme limitant est la diffusion de surface.

5.5 Modèle cinétique : résolution d'équations différentielles inhérentes au transfert de matière

5.5.1 Transfert de matière pour un COV seul : 1ère loi de Fick modifiée

Pour modéliser le transfert de matière dans les micropores, il convient de décrire la diffusion de surface. Le chapitre 3 a permis de montrer que pour un constituant seul, lorsque la diffusion de surface est limitante, le transport du COV peut suivre la 1ère loi de Fick, la diffusivité s'écrit alors en fonction du facteur thermodynamique :

$$D_S = D_{S0} \frac{\partial \ln p}{\partial \ln \theta} \quad (5.5.1)$$

Pour rappel, D_{S0} est la diffusivité à $\theta = 0$. La table 5.4 récapitule l'expression du facteur de correction en fonction du taux de remplissage conformément à l'approche de Darken.

5.5 Modèle cinétique : résolution d'équations différentielles inhérentes au transfert de matière

Modèle d'équilibre	Taux de remplissage	Facteur de correction
Henry	$\theta = bp$	$\frac{\partial \ln p}{\partial \ln \theta} = 1$
Langmuir	$\theta = \frac{bp}{1+bp}$	$\frac{\partial \ln p}{\partial \ln \theta} = \frac{1}{1-\theta}$
Freundlich	$\theta = \exp \left[-B \left(\ln \frac{p_{sat}}{p} \right) \right]$	$\frac{\partial \ln p}{\partial \ln \theta} = \frac{1}{B}$
DA	$\theta = \exp \left[-B \left(\ln \frac{p_{sat}}{p} \right)^n \right]$	$\frac{\partial \ln p}{\partial \ln \theta} = \frac{1}{nB} \left(-\frac{\ln \theta}{B} \right)^{\frac{1}{n}-1}$

TABLE 5.5 – Evaluation du facteur de correction thermodynamique en fonction du modèle d'équilibre monoconstituant

Le modèle de Langmuir reste cohérent aux faibles taux de remplissage puisque lorsque $\theta = 0$, la diffusivité est égale à la diffusivité D_{S0} . Pour le modèle de DA avec $n > 1$, le facteur thermodynamique tend vers zéro lorsque la pression en adsorbat est nulle comme représenté sur la figure 5.5.1

Numériquement, la solution envisagée est la suivante :

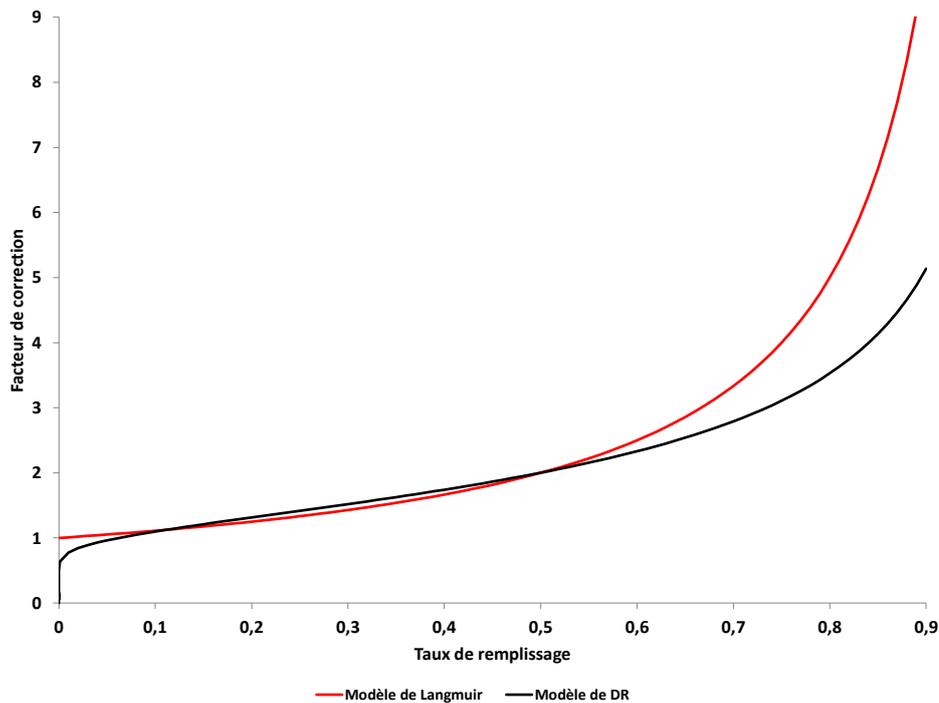


Figure 5.5.1 – Evolution du facteur de correction en fonction du taux de remplissage

Pour rester conforme à la description du processus de diffusion de surface d'Higashi

tout en utilisant les équations de MS et le modèle d'équilibre de DR, il convient de définir un taux de remplissage critique :

$$\theta_{crit} = \exp\left(-B(nB)^{\frac{n}{1-n}}\right) \quad (5.5.2)$$

Tel que : $\frac{\partial \ln p}{\partial \ln \theta} = \frac{\partial \ln p}{\partial \ln \theta}(\theta_{crit}) = 1$ lorsque $\theta < \theta_{crit}$.

5.5.2 Transfert de matière pour un COV seul : résolution numérique de la 2ème loi de Fick

La première loi de Fick modifiée établie, le transfert de matière dans le grain se calcule à partir de la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_{S0} \text{div} \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln q} \nabla q \right) \quad (5.5.3)$$

En étudiant une isotherme expérimentale de type I représentée sur la figure 5.5.2 à partir des différents modèles d'équilibre présentés, il est possible de simuler à l'aide de Comsol Multiphysics l'évolution du taux d'avancement α en fonction du temps sur un grain de charbon actif de rayon $R_p = 0,00055 \text{ m}$. Les conditions sont les suivantes :

Initialement, le grain de charbon est supposé vierge et la concentration dans la phase gaz est supposée nulle. Ces conditions s'écrivent :

Conditions initiales : $q(r, t = 0) = 0, C^g(t = 0) = 0$

A la surface du grain, la quantité adsorbée est supposée nulle :

$q(r = R, t > 0) = 0$

Par symétrie : $\left(\frac{\partial q}{\partial r}\right)_{r=0} = 0$

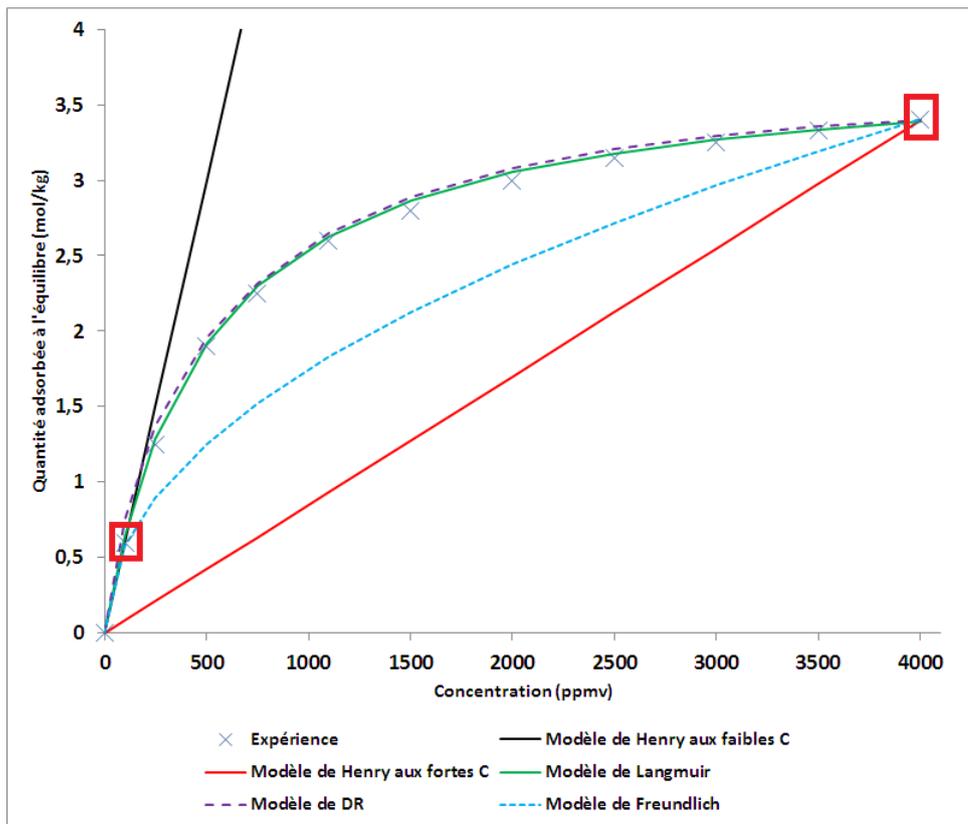


FIGURE 5.5.2 – Isotherme expérimentale et modèles d'équilibre utilisés pour les simulations

Les simulations sont réalisées à 4000 ppmv. Cinq modèles d'équilibres pour chaque simulation ont été utilisés : il s'agit du modèle de Henry (faibles et fortes concentrations), du modèle de Langmuir, du modèle de DR et du modèle de Freundlich. Les paramètres utilisés pour les différents modèles sont récapitulés dans la table 5.6.

Modèle d'équilibre	Quantité adsorbée à l'équilibre (mol/kg)	Paramètres	Valeurs numériques	Unités
Henry faibles C	$b_1 C$	b_1	146,8	m^3/kg
Henry fortes C	$b_2 C$	b_2	20,8	m^3/kg
Langmuir	$q_m \frac{bC}{1+bC}$	$q_m ; b$	3,8 ; 50	$mol/kg ; m^3/kg$
Freundlich	$A exp \left[-B \left(\ln \frac{C_{sat}}{C} \right) \right]$	$A ; B ; C_{sat}$	3,75 ; 0,48 ; 0,2	$mol/kg - ; mol/m^3$
DR	$A exp \left[-B \left(\ln \frac{C_{sat}}{C} \right)^2 \right]$	$A ; B ; C_{sat}$	3,45 ; 0,09 ; 0,25	$mol/kg - ; mol/m^3$

TABLE 5.6 – Paramètres des différents modèles d'équilibre

Les diffusivité effectives rencontrées dans la littérature pour les COV étant comprises entre $10^{-9} m^2/s$ et $10^{-11} m^2/s$, nous nous plaçons dans un cas où la diffusivité de surface vaut $D_{s0} = 10^{-10} m^2 s^{-1}$. Nous allons comparer dans la suite la solution numérique - qui est fonction du modèle d'équilibre choisi - à la solution analytique proposée par Crank pour résoudre le problème simplifié suivant :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_{s0} \nabla q \quad (5.5.4)$$

Dans cette approche, nous avons considéré l'égalité suivante :

$$\frac{\partial \ln p}{\partial \ln q} = 1 \quad (5.5.5)$$

Cette équation est valable pour un équilibre d'adsorption linéaire. Pour une particule d'adsorbant sphérique de rayon R où un constituant diffuse dans un milieu stagnant à pression constante et à température constante, la deuxième loi de Fick s'écrit :

$$\left(\frac{\partial q(r, t)}{\partial t} \right)_r = \frac{D_{s0}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left(\frac{\partial q(r, t)}{\partial r} \right)_t \right]_t \quad (5.5.6)$$

La quantité adsorbée moyenne d'une particule au temps t s'écrit :

$$\bar{q}(t) = \frac{3}{R^2} \int_0^R r^2 q(r, t) dr \quad (5.5.7)$$

D'où la solution analytique de l'équation :

$$\alpha = \frac{\bar{q}(t) - \bar{q}(0)}{\bar{q}(\infty) - \bar{q}(0)} = f(t) = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{(n\pi)^2} exp \left(\frac{-D_{s0} (n\pi)^2 t}{R^2} \right) \quad (5.5.8)$$

Il s'agit de la solution proposée par Crank avec α est le taux d'avancement. Dans la suite, la valeur de D_{S0} est ajustée afin que la solution linéaire de Crank soit la plus proche de la solution numérique de l'équation 5.5.3.

5.5.3 Influence du facteur de correction sur la cinétique d'adsorption

Lorsque $\frac{\partial \ln p}{\partial \ln q}$ est indépendant du taux de remplissage, la loi LDF est alors applicable et la grandeur k_{LDF} est constante et proportionnelle à la diffusivité de MS. Dans le modèle de Freundlich, la diffusivité corrigée vaut $\frac{D_{S0}}{B}$ et le modèle de Henry correspond au cas particulier où $B = 1$. La diffusivité corrigée est donc conditionnée par la courbure de l'isotherme : plus l'isotherme est raide, plus le paramètre B est petit et plus la diffusivité corrigée est importante.

Pour le modèle de DR et de Langmuir, à faible taux de remplissage, l'équilibre est quasi linéaire et il y a peu d'impact sur la cinétique : la diffusivité peut augmenter de 10% tout au plus.

Lorsque le taux de remplissage est plus élevé (la concentration vaut ici 4000 ppmv), le facteur de correction va grandement influencer la valeur de la diffusivité.

La figure 5.5.3 présente l'évolution des taux d'avancement des modèles numériques fondés sur les approches de Langmuir et de DR en traits pleins.

A 4000 ppmv, le facteur correctif vaut environ 10, la diffusivité corrigée vaut donc $10^{-9} m^2/s$, nous avons tracé la solution de Crank associée à cette grandeur, nous l'avons appelée « solution analytique L-DR ».

La solution de Crank nommée « Solution analytique Henry » est tracée sur la même figure, pour cette dernière la diffusivité est égale à $10^{-10} m^2/s$.

Enfin nous avons cherché à ajuster la diffusivité afin que la solution de Crank soit la plus proche possible des simulations. Cette diffusivité est ajustée à $5 \cdot 10^{-10} m^2/s$. Cette solution est également présentée sur la figure 5.5.3, elle se nomme « Solution analytique ajustée ».

La solution de Crank dite « analytique L-DR » surestime clairement le transport de matière dans le grain car le facteur de correction calculé a été majoré. En effet ce dernier vaut 1 aux faibles taux de remplissage et 10 à 4000 ppmv.

De même, la solution de Crank dite « analytique de Henry » sousstime clairement le transport de matière dans le grain car le facteur de correction est minoré à 1.

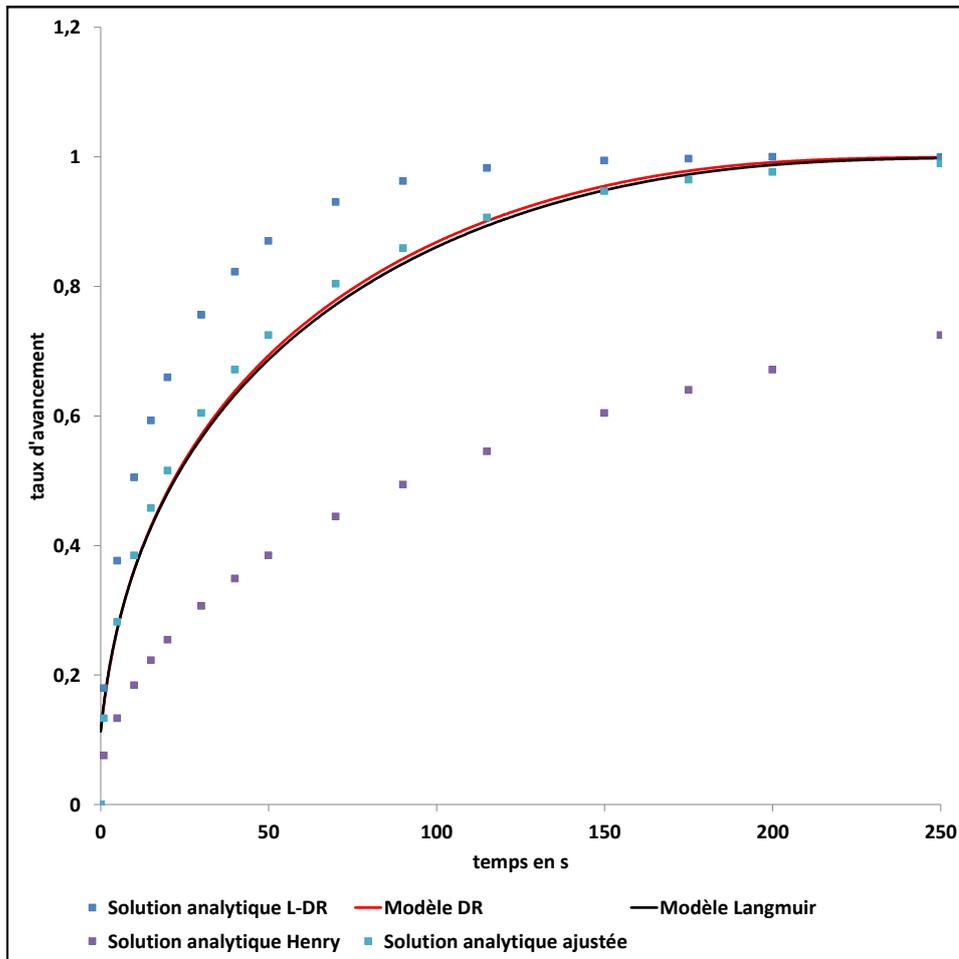


FIGURE 5.5.3 – Evolution du taux d'avancement en fonction du modèle d'équilibre utilisé à 4000 ppmv

La « solution analytique ajustée » permet une description correcte de l'évolution du taux d'avancement. Ainsi la figure 5.5.3 montre clairement qu'il est possible de modéliser le transfert de matière dans un grain d'adsorbant où l'équilibre d'adsorption n'est pas linéaire à partir d'un modèle linéaire : cela explique pourquoi l'approche LDF présente un tel succès. Cependant, il n'existe pas de méthode à priori pour calculer cette diffusivité ajustée.

Si nous ne pouvons pas calculer à priori cette grandeur, nous pouvons néanmoins calculer le meilleur paramètre B du modèle de Freundlich afin d'ajuster le modèle de Dubinin-Raduskevitch pour des concentrations comprises entre 0 et 4000 ppmv. En faisant varier B , nous allons minimiser l'erreur E suivante :

$$E = \sum_{i=0}^n (q_{e,DR}(X_i) - q_{e,F}(X_i))^2 \quad (5.5.9)$$

Avec $X_i = \frac{p_i}{p_{sat}}$ et $p_i = i \Delta p_i$ tel que $p_n = n \Delta p_i = p_0$
 Les quantités maximales adsorbées et les pressions saturantes du modèle de Freundlich et de DR sont supposées égales : $A_F = A_{DR}$ et $p_{sat,F} = p_{sat,DR}$

Dans notre situation, $C_0 = 4000\text{ppmv}$. L'erreur peut être minimisée avec la méthode du gradient réduit généralisé ou simplement par dichotomie. La valeur de B est optimisée, elle vaut 0,21 : la diffusivité corrigée vaut $4,76 \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$, elle correspond dans cette situation à la diffusivité ajustée $5 \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ à 5% près.

Si nous parvenons, au moins pour l'adsorption mononconstituante, à mettre au point des méthodes permettant d'approcher au mieux la cinétique d'adsorption non linéaire dans un grain d'adsorbant, il reste à étudier l'aspect non isotherme de l'adsorption dynamique et son influence sur l'étalement du front de percée.

5.6 Réacteur non-isotherme

Dans des conditions non-isothermes, l'adsorption dynamique monoconstituante est caractérisée par une transition d'ordre 2.

5.6.1 Description de la colonne d'adsorption

A un temps t donné, la colonne d'adsorption est divisée en quatre parties :

- 1- La première partie est la plus proche de l'entrée, elle contient du charbon actif saturé en polluant et la température du système est égale à la température ambiante.

- 2- Dans la partie 2, le fluide contient le polluant à la concentration C inférieure à la concentration d'entrée. Le charbon actif voit sa température augmenter à cause de l'adsorption du polluant.
- 3- La partie 3 est la zone où la concentration dans la phase fluide du polluant est nulle et où la chaleur se propage.
- 4- La dernière partie est la plus proche de la sortie, elle correspond à l'emplacement où l'adsorbant est encore vierge et où la température du lit est égale à la température ambiante.

La colonne est schématisée sur la figure 5.6.1.

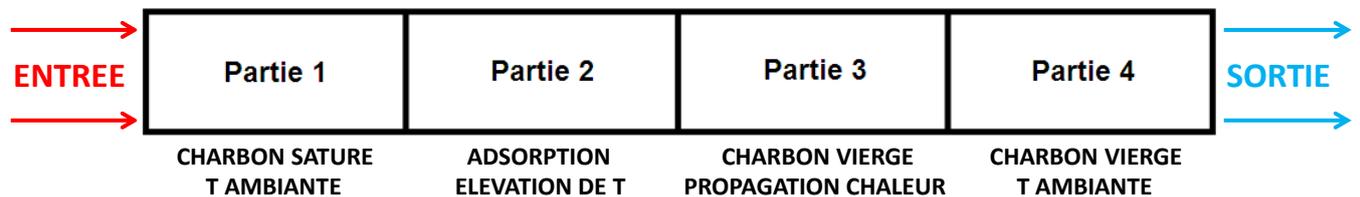


FIGURE 5.6.1 – Représentation d'une colonne d'adsorption dans le cas où l'adsorbant est un mélange binaire

A la sortie de la colonne d'adsorption, le profil de concentration et le profil de température en fonction du temps peuvent être séparés en 4 étapes :

- 1- Dans la première étape, la concentration en polluant est nulle à la sortie de la colonne. La température du fluide est égale à la température ambiante.
- 2- L'étape n°2 commence lorsque le front de température perce le filtre anti-gaz.
- 3- L'étape n°3 commence lorsque le polluant perce à son tour la colonne d'adsorption.
- 4- Dans la dernière étape, la concentration en polluant à la sortie du système d'épuration est égale à concentration d'entrée. La température du fluide est égale à la température ambiante.

Ces quatre étapes sont illustrées sur la figure 5.6.2.

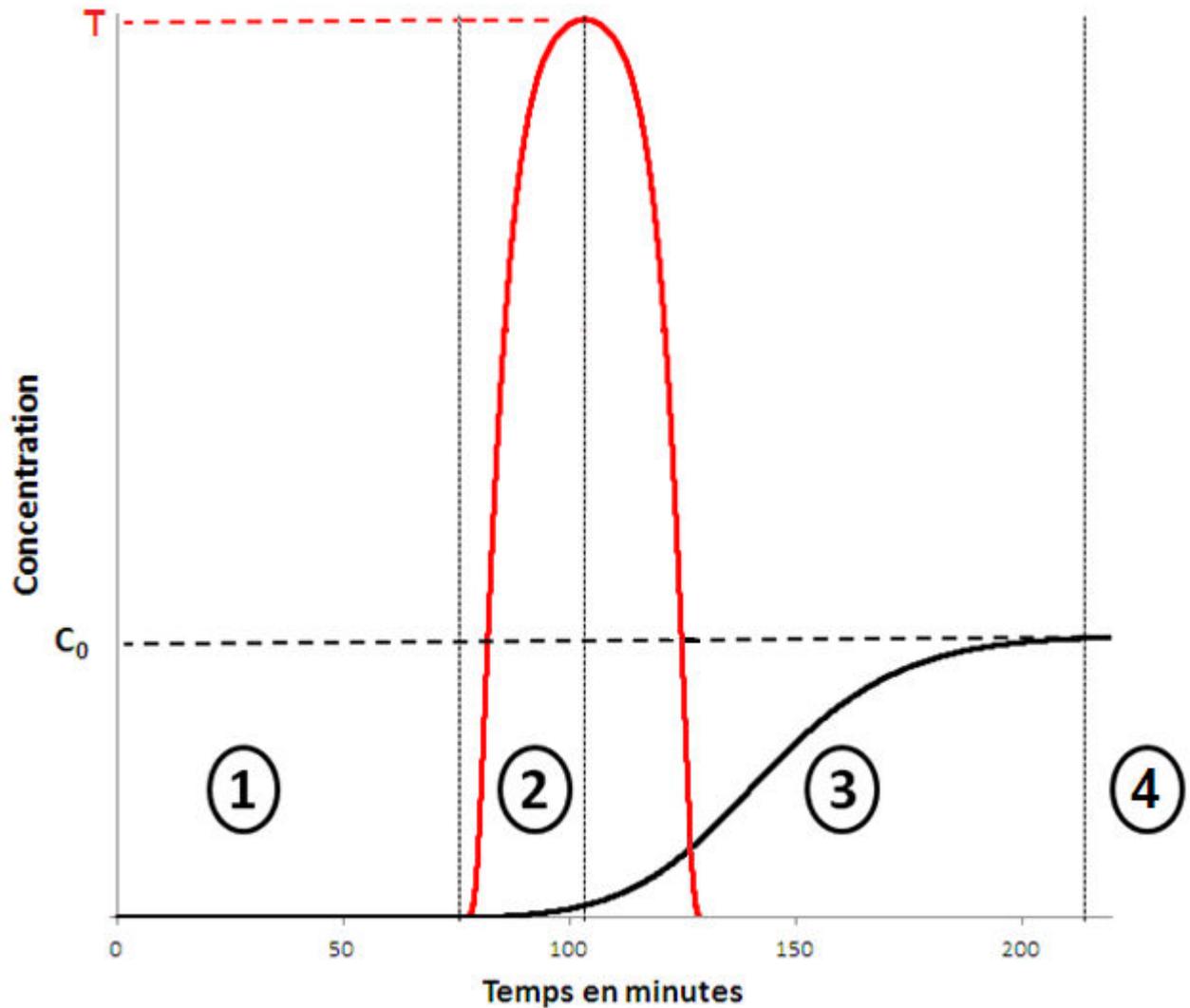


FIGURE 5.6.2 – Fronts de percée d'un mélange binaire

Nous venons d'expliquer le comportement du système d'ordre 2. Nous nous intéressons dans la suite à la modélisation non-isotherme.

5.6.2 Bilan de chaleur sur la colonne d'adsorption

L'adsorption étant exothermique, une augmentation de la température est attendue dans la colonne. La température dans le grain est supposée uniforme. Le transfert de chaleur dans la phase fluide du lit fixe est alors représenté par l'équation suivante [14] :

$$-D_H \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \varepsilon \rho_f C_{pf} \frac{\partial T}{\partial t} + u \rho_{app} C_{pf} \frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{4h_w}{D_p} (T - T_{paroi}) + \frac{6h(1-\varepsilon)}{D_p} (T_s - T) \quad (5.6.1)$$

h_w	Coefficient de convection à la paroi en $W m^{-2} K^{-1}$
D_p	Diamètre du lit en m
C_{pf}	Capacité calorifique massique à pression constante du fluide en $J kg^{-1} K^{-1}$
ρ_f	Masse volumique de l'air en $kg m^{-3}$
D_H	Conductivité thermique axiale en $W m^{-1} K^{-1}$
ε	Porosité du lit en m^3/m^3
u	Vitesse en fût vide en m/s
ρ_{app}	Masse volumique apparente du lit en $kg m^{-3}$
h	Coefficient d'échange de chaleur par convection entre le fluide et le solide en $W m^{-2} K^{-1}$
T_{paroi}	Température à la paroi en K
T_s	Température du grain en K

Le bilan de chaleur sur l'adsorbant mène à l'équation [15] :

$$\rho_{app} C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} + \rho_{app} C_{pa} q \frac{\partial T_s}{\partial t} = (-\Delta H_s) \rho_{app} \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{6h(1-\varepsilon)}{D_p} (T - T_s) \quad (5.6.2)$$

ΔH_s	Chaleur isostérique d'adsorption de l'adsorbat en J/mol
C_{ps}	Capacité calorifique massique à pression constante du charbon actif en $J kg^{-1} K^{-1}$
C_{pa}	Capacité calorifique molaire à pression constante de l'adsorbat en $J mol^{-1} K^{-1}$

Ici, la température de l'adsorbat est supposée égale à la température de l'adsorbant. Le coefficient de convection entre la phase solide et la phase fluide h peut être calculé à partir du nombre de Nusselt [16]:

$$Nu = \frac{h L_C}{k} = 2 + 1,1 Re^{0,6} Pr^{0,33} \quad (5.6.3)$$

L_C	Longueur caractéristique en m
k	Conductivité thermique du fluide en $W/m/K$
Re	Nombre de Reynolds qui a été calculée pour un débit volumique de $0,815 L/min$
Pr	Nombre de Prandtl

Le coefficient de convection solide-fluide h est calculé à partir de l'équation 5.6.3. Pour nos conditions expérimentales, le coefficient vaut $56 W m^{-2}K^{-1}$.

Le coefficient D_H de conductivité thermique axiale peut se calculer [17] selon l'équation :

$$D_H = D_{ax} C_{pf} \rho_f \quad (5.6.4)$$

ρ_f	Masse volumique du fluide en $kg m^{-3}$
D_{ax}	Coefficient de dispersion axiale en m^2/s
C_{pf}	Capacité calorifique massique à pression constante du fluide en $J kg^{-1}K^{-1}$

Après calcul, le coefficient D_H vaut environ $0,1 W/m/K$. Concernant le calcul du coefficient de transfert de chaleur à la paroi h_w , Le Cloirec et Mel'Gunov [18-19] proposent l'ordre de grandeur $2 W/m^2/K$ mais il s'agit d'un paramètre ajusté. Ce paramètre est donc plutôt caractéristique pour les auteurs d'un comportement de colonne d'adsorption adiabatique [20]. Ce résultat est assez éloigné des valeurs proposées par Ruthven comprises entre $12,5$ et $21 W/m^2/K$ [21] ou Grévilot [22] à $16 W/m^2/K$ pour des colonnes de quelques mm à quelques cm de diamètre. Avec de telles valeurs, il est possible d'accéder au profil de température du fluide dans la colonne.

Le coefficient de conductivité thermique axiale D_H est parfois surestimé afin d'améliorer les performances numériques d'un modèle [23] ce qui engendre un étalement du front thermique qui n'est pas légitime.

Deux grandeurs impliquées dans le bilan de chaleur ont une influence sur la variation de température : il s'agit de la chaleur isostérique d'adsorption ΔH_s et de la capacité calorifique à pression constante C_{pa} . L'accumulation de chaleur dans la phase adsorbée n'est pas négligeable à saturation du charbon car elle représente 30% de la masse du solide vierge.

5.6.3 Chaleur isostérique d'adsorption

Essentielle pour quantifier la génération de chaleur engendrée par la physisorption des molécules sur le lit-fixe de charbon actif, la chaleur isostérique d'adsorption peut se calculer en utilisant l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_q = \frac{-\Delta H_s}{RT^2} \quad (5.6.5)$$

- p Pression de l'adsorbat en Pa
 T Température de la phase adsorbée en K
 q Quantité adsorbée en mol/kg
 ΔH_s Chaleur isostérique d'adsorption de l'adsorbat en J/mol

La chaleur isostérique d'adsorption, souvent jugée constante dans les modèles non isothermes [24-30], varie avec la température et le taux de remplissage en fonction du modèle d'équilibre choisi.

L'évolution de la chaleur isostérique d'adsorption est exprimée en fonction du taux de remplissage et de la température pour différents modèles d'équilibre sur le tableau 5.7, ces modèles ont été explicités dans le chapitre 2 .

Modèle d'équilibre	$-\Delta H_s$
Henry	$Q_{Henry} + \delta RT^2$
Langmuir	$Q_{Langmuir} + \delta \frac{RT^2}{(1-\theta)}$
Sips	$Q_{Sips} - n^2 (\alpha RT_0) \ln \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$
Toth	$Q_{Toth} - \frac{1}{t} (\alpha RT_0) \left\{ \ln \left[\frac{\theta}{(1-\theta^t)^{1/t}} - \frac{\ln \theta}{1-\theta^t} \right] \right\}$
DA	$-\Delta H_{vap} + \beta E_0 \left(\ln \frac{1}{\theta}\right)^{1/n} + \frac{\beta E_0}{n} \delta T \left(\ln \frac{1}{\theta}\right)^{-(n-1)/n}$

Table 5.7 – Expression de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction du modèle d'équilibre

Avec :

- Q_{Henry} Chaleur d'adsorption en $J mol^{-1}$ égale à l'énergie de désorption dans le modèle de Langmuir
 (le modèle de Henry étant vu ici comme une approximation fondée sur le modèle de Langmuir au voisinage de 0)
 $Q_{Langmuir}$ Chaleur d'adsorption en $J mol^{-1}$ égale à l'énergie de désorption dans le modèle de Langmuir

Q_{Sips}	Chaleur isostérique d'adsorption en $J mol^{-1}$ du modèle de Sips lorsque le taux de remplissage vaut 0,5 à la température de référence T_0
Q_{Toth}	Chaleur isostérique d'adsorption en $J mol^{-1}$ du modèle de Toth lorsque le taux de remplissage vaut 0 à la température de référence T_0
δ	Coefficient de dilatation thermique de la phase adsorbée en K^{-1} (supposé égal au coefficient de dilatation thermique de la phase liquide dans la théorie du remplissage)
n	Paramètre d'hétérogénéité de surface lié au modèle de Sips
n_0	Paramètre d'hétérogénéité de surface lié au modèle de Sips à la température de référence T_0
T_0	Température de référence en K pour les modèles de Toth ou Sips
t	Paramètre d'hétérogénéité de surface lié au modèle de Toth
t_0	Paramètre d'hétérogénéité de surface lié au modèle de Toth à la température de référence T_0
ΔH_{vap}	Chaleur de vaporisation du consistuant sorbé en $J mol^{-1}$
α	Paramètre constant vérifiant les équations respectives :

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + \alpha_{Sips} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (5.6.6)$$

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{t_0} + \alpha_{Toth} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (5.6.7)$$

Hormis pour la théorie du potentiel, les autres approches présentées et plus particulièrement le modèle de Henry et de Langmuir restent discutables pour deux raisons.

Beaucoup d'auteurs s'accordent pour dire que, pour avoir une chaleur d'adsorption isostérique qui ne diverge pas aux forts taux de remplissage avec le modèle de Langmuir, il convient de supposer que la dilatation thermique de la phase adsorbée est nulle. Pourtant, d'un point de vue mathématique, pour un taux de remplissage qui tend vers 1, considérer la dilatation thermique de la phase adsorbée nulle impose la résolution d'une forme indéterminée. En outre, la dilatation thermique d'une molécule de fluide n'est pas nulle, ni pour un fluide 3D répondant aux équations d'états de la thermodynamique, ni pour un fluide adsorbé régi par une équation d'état 2D comme peut-être un adsorbat à l'équilibre avec le solide selon le modèle de Langmuir (au travers de la thermodynamique de Gibbs). Il est cependant admis que la chaleur isostérique d'adsorption est, dans le cas du modèle de Langmuir, indépendant du taux de remplissage et de la température. Cela constitue une entrave à l'approche de Clausius-Clapeyron. L'emploi de cette hypothèse dans un

modèle non isotherme permet néanmoins d'assurer une continuité de la chaleur d'adsorption.

Pour le modèle de Henry, l'équation de Clausius-Clapeyron montre, comme indiqué dans le tableau 5.7, que la chaleur isostérique est indépendant du taux de remplissage (pas d'interaction entre les molécules) et qu'elle varie avec la température.

Ensuite, le recours à l'équation d'équilibre de Langmuir est très fréquent pour modéliser l'adsorption non isotherme :

$$q_e(p, T) = q_m \frac{bp}{1 + bp} \quad (5.6.8)$$

Avec :

$$b(T) = b_\infty \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (5.6.9)$$

La relation 5.6.9 suppose que la chaleur isostérique d'adsorption est égale à la chaleur de désorption des molécules de sorbat. Elle est donc indépendante du taux de remplissage et de la température. C'est une première approximation qui est discutable. Vient ensuite l'approximation selon laquelle b_∞ ne dépend pas de la température. Pourtant, nous avons précisé dans le chapitre 2 la relation suivante :

$$b_\infty = \frac{\alpha}{k_{d\infty} \sqrt{2\pi MRT}} \quad (5.6.10)$$

Cette remarque a été notamment mise en évidence par Levan et Walton [31]. Dans les paragraphes suivants, des ordres de grandeurs pour la chaleur d'adsorption de l'eau et des COV sur du charbon actif sont précisés.

5.6.4 Chaleur d'adsorption de l'eau sur charbon actif

La chaleur nette d'adsorption est la différence entre la chaleur isostérique d'adsorption et la chaleur de vaporisation :

$$-\Delta H_{ads} = \Delta H_{vap} + q_{net} \quad (5.6.11)$$

ΔH_{vap} Chaleur de vaporisation à 25°C

q_{net} Chaleur nette d'adsorption en J/mol

Sur un domaine plus vaste en pression, l'expression de la chaleur d'adsorption peut-être formulée avec l'équation BET (jusqu'à $\frac{p}{p_{sat}} < 0.4$) :

$$q_{net} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln C}{\partial T} \right)_{\theta} \frac{\left(1 - \frac{p}{p_{sat}}\right)^2}{1 + (C - 1) \left(\frac{p}{p_{sat}}\right)^2} \quad (5.6.12)$$

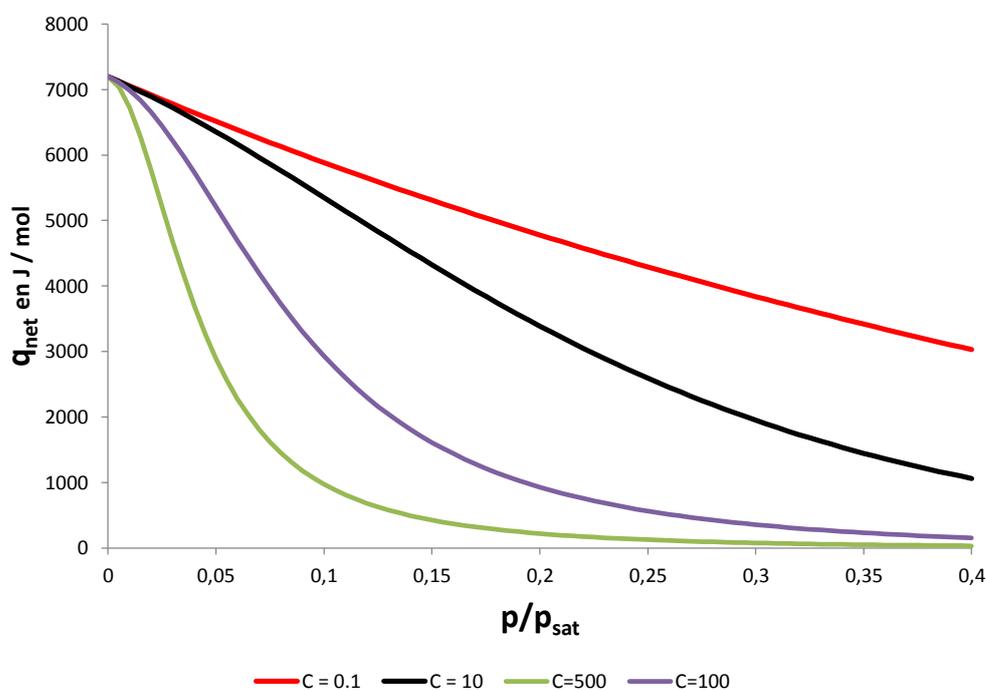


Figure 5.6.3 – Exemple de profil de q_{net} en fonction de la valeur de C

La figure 5.6.3 montre les variations de la chaleur nette d'adsorption en fonction de la pression en eau pour différentes valeurs de la constante C . Lorsque la constante BET est élevée à savoir lorsque l'isotherme est de type II ou IV aux faibles pressions, la chaleur nette décroît grandement à mesure du remplissage de la première couche de sorbat. Pour des isothermes de type III ou V à faible pression c'est à dire lorsque la constante BET est faible, la chaleur nette diminue plus légèrement avec la pression en eau.

Il est notable de constater que la constante BET C s'exprime selon :

$$C(T) = C_{\infty} \exp\left(\frac{E_1 - E_v}{RT}\right) \quad (5.6.13)$$

Ici, contrairement au modèle de Langmuir il n'y a pas de dépendance en $T^{-1/2}$: E_1 est supposée constante, elle correspond à l'énergie de désorption des molécules sorbées sur la première couche du solide.

5.6.5 Chaleur d'adsorption de COV sur charbon actif

Pour le modèle de DR où l'état du COV est supposé liquide dans l'adsorbant, la chaleur d'adsorption peut-être définie selon :

$$-\Delta H_{ads} = \Delta H_{vap} + q_{net} \quad (5.6.14)$$

ΔH_{vap} Chaleur de vaporisation à 25°C

q_{net} Chaleur nette d'adsorption en J/mol

Pour l'isotherme de DA, la chaleur différentielle nette s'exprime selon [32] :

$$q_{net} = \beta E_0 \left(\ln \frac{1}{\theta} \right)^{1/n} + \frac{\beta E_0}{n} \delta T \left(\ln \frac{1}{\theta} \right)^{-(n-1)/n} \quad (5.6.15)$$

β Coefficient d'affinité

E_0 Energie caractéristique en J/mol

θ Taux de remplissage

n Paramètre de Dubinin Astakhov

δ Coefficient de dilatation de la phase liquide en K^{-1}

T Température en K

q_{net} Chaleur nette d'adsorption en J/mol

Lorsque n prend la valeur de 2 (équation alors de DR), avec une énergie caractéristique de $10000 J mol^{-1}$ qui est classique, il est possible d'observer un changement important de chaleur nette différentielle à fort taux de remplissage lorsque le coefficient de dilatation de la phase liquide δ évolue comme sur la figure 5.6.4.

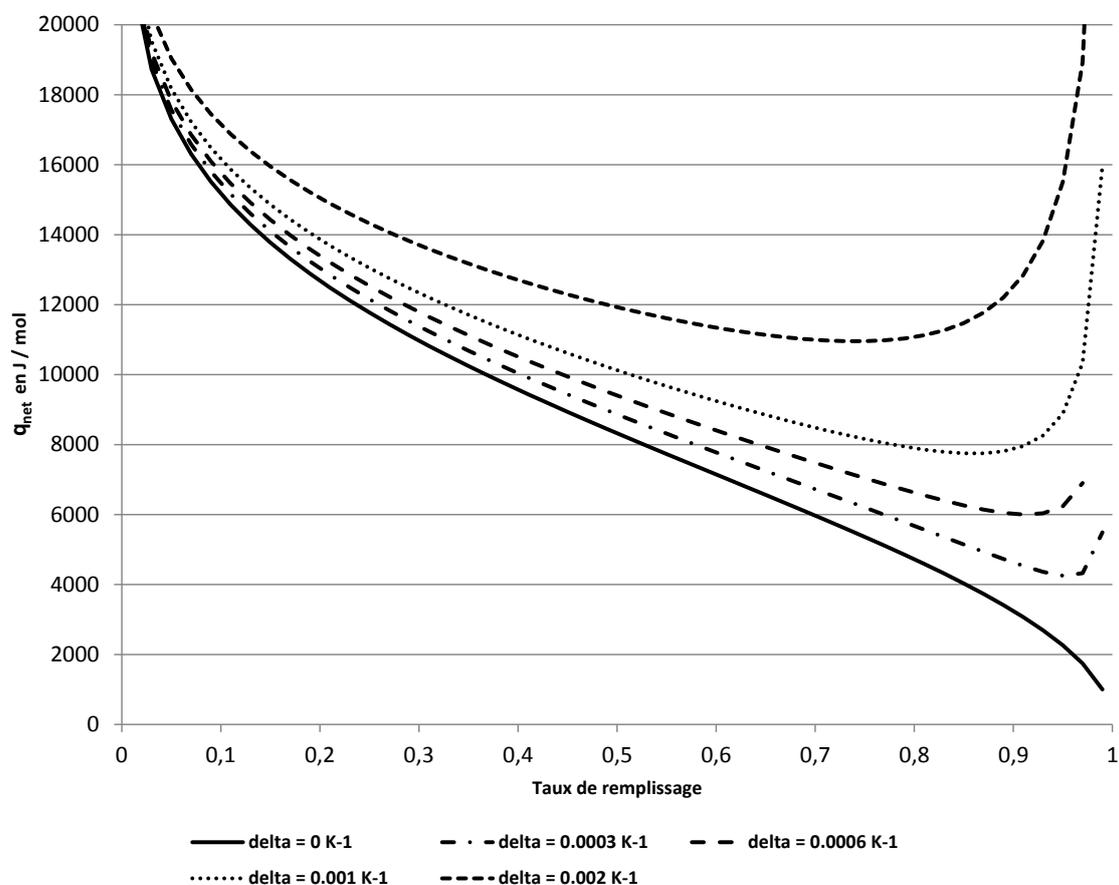


FIGURE 5.6.4 – Evolution de la chaleur nette d’adsorption en fonction du taux de remplissage et de la valeur du coefficient de dilatation thermique

Il est important de noter l’influence de la chaleur différentielle nette sur la chaleur isostérique d’adsorption en fonction du coefficient de dilatation thermique de la phase adsorbée notamment à faible et à fort taux de remplissage. Cet aspect peut être pris en considération pour mieux décrire la génération de chaleur dans la colonne d’adsorption.

Quelques valeurs disponibles dans la littérature sont présentées dans le tableau 5.8 pour différents charbons actifs. [33-34], il s’agit de grandeurs effectives.

Produit	Charbon	Chaleur d'adsorption (kJ/mol)
Acétonitrile	PICA NC 60	-51,2
	PICA NC 100	-46,4
	PICA NC 120	-44,8
Benzène	PICA NC 60	-59,4
	PICA NC 100	-52,8
	PICA NC 120	-53,2
Cyclohexane	PICA NC 60	-58,8
	PICA NC 100	-52,5
	PICA NC 120	-47,8
Dichlorométhane	PICA NC 60	-48,3
	PICA NC 100	-41,9
	PICA NC 120	-42,9
Acétone	PICA NC 60	-53,4
	PICA NC 100	-47,3
	PICA NC 120	-53,9

TABLE 5.8 – Chaleur d'adsorption de COV sur charbon actif PICA

Les valeurs des chaleurs d'adsorption sont du même ordre de grandeur pour tous les composés du tableau 5.8 et quel que soit le type de charbon PICA utilisé soit environ -50 kJ mol^{-1} .

5.6.6 Coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique d'un fluide peut être défini selon la relation [35] :

$$\delta = \frac{1}{V_m} \frac{dV_m}{dT} \quad (5.6.16)$$

V_m Volume molaire du sorbat en m^3/mol

Pour une phase adsorbée à la surface d'un solide, la notion de dilatation thermique peut s'écrire :

$$\delta = \frac{n}{A} \frac{d\left(\frac{A}{n}\right)}{dT} \quad (5.6.17)$$

n Quantité de matière adsorbée en mol

A Surface occupée par la phase adsorbée

Avec δ le coefficient de dilatation thermique en K^{-1} de la phase considérée. Pour un gaz parfait l'équation devient $\delta = \frac{1}{T}$. Pour une phase adsorbée dont l'équilibre peut être représenté à l'aide du modèle de Henry le coefficient de dilatation vaut $\delta = \frac{1}{K}$. Si la phase adsorbée est assimilée à un liquide comme dans la théorie du remplissage, le coefficient peut être calculé avec l'équation de Rackett suggéré par Levan [36]. Le calcul réalisé pour le cyclohexane donne une valeur de δ égale à $0,007 K^{-1}$ ce qui correspond à l'ordre de grandeur d'une donnée expérimentale disponible sur Korea Database [37] : $0,002 K^{-1}$. Toscani et Szwarc [38] ont proposé des équations d'état caractérisant le comportement des liquides. Pour les liquides, le volume massique peut-être calculé grâce à l'équation :

$$\frac{V}{m} = \frac{a + bp}{c - dT + eT^2 + p} \quad (5.6.18)$$

V	Volume du constituant liquide en cm^3
m	Masse du constituant liquide en g
p	Pression du constituant liquide en MPa
T	Température du constituant liquide en K

Sur l'intervalle de température 288 K - 323 K et sur l'intervalle de pression 0,1 MPa - 85 MPa les valeurs des coefficients pour le cyclohexane sont [38] :

a	b	c	d	e
$MPa cm^3 g^{-1}$	$cm^3 g^{-1}$	MPa	$MPa K^{-1}$	$MPa K^{-2}$
218	1,0459	196,18	0,0075	-0,000337

Table 5.9 – Coefficient de l'équation d'état du cyclohexane liquide proposé par Toscani et Szwarc

A pression atmosphérique à $25^\circ C$ [4], le cyclohexane a une masse volumique égale à $753 kg/m^3$. Le coefficient de dilatation thermique du liquide est calculable selon la relation :

$$\delta = \frac{2eT - d}{c - dT + eT^2 + p} \quad (5.6.19)$$

La valeur du coefficient δ calculé est égale à $0,00118K^{-1}$ à $25^\circ C$ à P_{atm} . La base de données DDBST [42] donne des valeurs du coefficient pour le cyclohexane à 303,15 K pour des pressions variant de 1 à 40 bars. L'écart avec le calcul ne dépasse pas 5%. Cette équation d'état semble donc pertinente pour décrire la dilatation des COV en phase adsorbée.

La valeur du coefficient de dilatation thermique dépend du choix du modèle d'équilibre utilisé. Avec la théorie du potentiel, la dilatation de l'adsorbat est apparentée à une dilatation liquide. Ce point est à prendre en considération car l'écart entre la valeur calculée par l'équation de Rackett et la valeur expérimentale du coefficient de dilatation thermique du cyclohexane est supérieure à 100% pour le cas du cyclohexane. Pour un fluide 2D, l'équation 5.6.16 peut permettre d'accéder à l'expression de ce coefficient.

5.6.7 Capacité calorifique à pression constante de la phase adsorbée

Une autre grandeur nécessaire pour l'étude du transfert de chaleur est la capacité calorifique à pression constante de la phase adsorbée. Doit-on considérer une phase liquide ou gazeuse? Là encore, la réponse réside dans le choix du modèle d'équilibre. Walton et Levan [32] montrent que la capacité calorifique à pression constante de la phase adsorbée est égale à celle d'un gaz uniquement si la chaleur isostérique d'adsorption est indépendante de la température. Si, de plus, la capacité de la phase gaz est prise en considération, l'expression de la capacité calorifique molaire est alors la suivante :

$$C_{pa} = C_{pg}^0 - \frac{1}{q} \int_0^q \left[\frac{\partial \Delta H_{ads}}{\partial T} \right]_{q'} dq' \quad (5.6.20)$$

q	Quantité de matière adsorbée en mol
C_{pa}	Capacité calorifique molaire à pression constante de l'adsorbat en $J mol^{-1} K^{-1}$
C_{pg}^0	Capacité calorifique molaire à pression constante de la phase gaz en $J mol^{-1} K^{-1}$
ΔH_{ads}	Chaleur isostérique d'adsorption en $J mol^{-1}$

5.6.7.1 Cas des COV

Dans le formalisme de Langmuir, la capacité calorifique s'exprime simplement selon la relation :

$$C_{pa} = C_{pg}^0 - \frac{R}{2} \quad (5.6.21)$$

C_{pg}^0	Capacité calorifique molaire à pression constante de la phase gaz en $J mol^{-1} K^{-1}$
R	Constante des gaz parfaits en $J mol^{-1} K^{-1}$

Pour l'équation de DR, Ye et al [40] proposent l'équation suivante :

$$C_{pa} = C_{pg}^0 - \frac{d}{dT} \left(RT^2 \frac{d \ln p_{sat}}{dT} \right) \quad (5.6.22)$$

Ici l'hypothèse forte est l'indépendance du volume molaire de la phase adsorbée en fonction de la température. Pour Levan [31], cette définition revient à considérer la capacité calorifique à pression constante de la phase adsorbée comme étant égale à celle du liquide. Ce résultat, qui permet d'assurer une cohérence thermodynamique, a des conséquences notables sur la modélisation de l'adsorption non isotherme pour laquelle la plupart des auteurs supposent que la capacité calorifique du gaz est égale à celle de l'adsorbat. Pour le modèle de Freundlich (DA n=1), Levan propose une autre expression proche de celle formulée plus haut avec un terme correctif lié à l'énergie βE_0 , la température et la dilatation de la phase adsorbée.

Ces équations nous poussent à nous interroger sur le comportement thermique de l'eau adsorbée dont l'impact est considérable sur le transfert de chaleur dans un lit fixe de charbon actif : le comportement thermique de l'eau adsorbée doit-il être comparé à l'eau liquide ou l'eau à l'état de gaz ?

5.6.7.2 Cas de l'eau

Pour Mel'Gunov [19], la capacité calorifique de l'eau adsorbée est de $76 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ce qui est égal à la capacité de l'eau liquide et plutôt éloigné de la capacité de la vapeur d'eau située à $25,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à 25°C .

L'ensemble de cette partie montre la difficulté de modéliser correctement l'aspect non isotherme d'une colonne d'adsorption dynamique et de le coupler à l'équilibre et à la cinétique d'adsorption. Dans une approche industrielle, la notion d'écoulement aurait également été un aspect à prendre en considération. L'aspect non isotherme constitue un élément essentiel dans la performance d'une colonne d'adsorption, une hausse de température a tendance à étaler le front de percée et à diminuer la performance du filtre anti-gaz. Nous nous intéressons par la suite à la modélisation de l'adsorption multiconstituante.

5.7 Modélisation de l'adsorption multiconstituante

Jusqu'ici nous nous sommes intéressés aux systèmes d'adsorption d'ordre 1 à savoir l'adsorption dynamique isotherme d'un constituant dilué adsorbable dans un gaz vecteur non adsorbé.

Dans cette partie, nous allons considérer l'adsorption isotherme de deux COV et l'adsorption d'un COV en présence d'humidité dilués dans un gaz vecteur non adsorbable.

Le recours à la théorie de l'équilibre dans le chapitre 1 a permis d'expliquer l'adsorption dynamique multiconstituante. Cette section s'intéressera plus particulièrement à la diffusion de deux constituants.

5.7.1 Bilan de matière sur un réacteur 1D

Le point de départ est le bilan matière qui va être écrit sur chaque espèce i selon l'équation :

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_{app} \frac{\partial q_i}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_{ax} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (5.7.1)$$

ε	Porosité en m^3/m^3
C_i	Concentration du constituant i en mol/m^3
ρ_{app}	Masse volumique apparente en kg/m^3
q_i	Quantité adsorbée du constituant i en mol/kg
u	Vitesse en fût vide en m/s
D_{ax}	Coefficient de dispersion axiale en m^2/s

Cette équation est généralisable à tous les constituants. La complexité de la modélisation de l'adsorption dynamique des mélanges ne repose pas sur ce système d'équations. Le verrou scientifique se situe au niveau du transfert de matière.

5.7.2 Transfert de matière multiconstituant

L'approche monoconstituante a montré que l'adsorbat à la surface du charbon actif voyait sa diffusivité de surface corrigée par un facteur thermodynamique. Si le fluide à la surface externe du grain est supposé idéal avec un facteur de correction thermodynamique $\Gamma = 1$, c'est qu'il respecte, par hypothèse, la loi des gaz parfaits. A la surface de l'adsorbant, la notion de facteur thermodynamique a également du sens à l'échelle du micropore et l'équation de transfert s'écrit bien :

$$[N^S] = -\rho\varepsilon q_{sat} [D_S] \nabla\theta \quad (5.7.2)$$

ρ	Masse volumique de l'adsorbant en kg/m^3
$[N^S]$	Vecteur flux de matière en $mol/m^2/s$
$[D_S]$	Matrice des coefficients de diffusion de surface en m^2/s

q_{sat} Quantité maximale adsorbée en mol/kg
 ε Porosité du lit en m^3/m^3

En utilisant le modèle d'équilibre de Langmuir multiconstituant, la diffusivité Fickienne s'écrit selon :

$$[D_S] = \frac{1}{1 - \theta_1 - \theta_2} \begin{bmatrix} D_{S01} & 0 \\ 0 & D_{S02} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 - \theta_2 & \theta_1 \\ \theta_2 & 1 - \theta_1 \end{bmatrix} \quad (5.7.3)$$

D_{S0i} Coefficient de diffusion de surface du constituant i à taux de remplissage nul en m^2/s

Pour un équilibre à deux constituants formulé par Langmuir, le taux de remplissage θ_i s'écrit :

$$\theta_i = \frac{b_i p_i}{1 + b_j p_j + b_i p_i} \quad (5.7.4)$$

L'équation de transfert pour une espèce i s'écrit :

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{1}{[1 - \theta_i - \theta_j]} [D_{S0i} (1 - \theta_j) \nabla q_i + D_{S0j} \theta_i \nabla q_j] \quad (5.7.5)$$

q_i Quantité adsorbée du constituant i en mol/kg

Cette équation est utilisable sous cette forme pour l'adsorption isotherme de deux constituants. Il n'existe pas de solution analytique ayant fait l'objet d'une vérification par simulation moléculaire permettant d'étendre cette approche à plus de deux constituants. Ce modèle cinétique sera utilisé dans le chapitre 8.

Pour l'eau, le modèle de Langmuir étendu n'est pas envisageable car l'équilibre n'est pas une isotherme de type I. Tout au plus, il est possible de considérer un profil linéaire aux basses pressions.

L'eau étant condensée au-delà d'une certaine humidité dans les micropores, la diffusion d'un polluant va évoluer en fonction de cette humidité. Trois phases dans le transfert de matière sont à distinguer :

- 1- La première est la codiffusion des adsorbats qui n'interagissent pas aux faibles pressions. Ce mécanisme s'opère lorsque $RH < 30\%$. Dans ces conditions, la dilution infinie est considérée.

- 2- La seconde est la contre diffusion entre le polluant et l'eau. Ce mécanisme s'opère lorsque $30\% < RH < 50\%$. Dans ces conditions, c'est la théorie de MS qui s'applique dans le cas de la diffusion de plusieurs constituants à la surface des micropores.
- 3- La dernière étape est plus complexe car l'eau va condenser dans les micropores les plus fins et rester à l'état adsorbé dans les micropores les plus larges. De fait le polluant peut diffuser librement à la surface d'un micropore large selon le mécanisme de MS en concurrence avec l'eau adsorbée comme dans le cas précédent ou bien diffuser dans l'eau condensée à la surface d'un supermicropore. Ce mécanisme devient considérable à partir de $RH > 50\%$.

5.8 Conclusion

La modélisation du phénomène d'adsorption sur lit fixe de charbon actif implique la prise en considération de multiples phénomènes comme l'écoulement d'un fluide en milieu poreux, le transfert de matière limitant la cinétique d'adsorption, le transfert de chaleur et l'équilibre d'adsorption. Il doit exister une cohérence entre ces différentes approches permettant de limiter au maximum le nombre de paramètres ajustables. Cette démarche nous permettra d'améliorer la compréhension des phénomènes à l'origine de la dispersion du front de percée d'adsorption et donc de prévoir le claquage d'une cartouche de masque à gaz.

Quatre situations sont étudiées dans la suite du manuscrit : l'adsorption de COV seuls, l'adsorption de l'eau seule, l'adsorption de mélanges de deux COV et d'un COV en présence d'eau. Les résultats du modèle sont comparés aux résultats expérimentaux pour chacune des quatre situations présentées dans les trois prochains chapitres.

Bibliographie

- [1] KOZENY J., **Uber kapillare Leitung des Wassers im Boden.** Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften Wien, *Mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse* (1927). 136, 271-306
- [2] CARMAN P.C., **Fluid flow through granular beds,** *Transactions of the Institution of Chemical Engineers* ((1937), 15, 150-166.
- [3] ERGUN S., **Fluid flow through packed columns,** *Chem. Eng. Prog.* (1952), 48
- [4] RUTHVEN D.M. – **Principles of Adsorption and Adsorption Processes,** John Wiley & Sons, 1984, 207
- [5] D.R. GARG and RUTHVEN D.M., *Chem. Eng. Science* (1974), 29, 1961
- [6] D.R. GARG and RUTHVEN D.M., *Chem. Eng. Science* (1974), 29, 571
- [7] PETROCIC L.J. and THODOS G., *Ind. Eng. Chem. Fun.* (1968), 7, 274
- [8] CHAPMAN S. and COWLING T. G. – **The Mathematical Theory of Non-uniform Gasell,** Cambridge Univ. Press, (1952)
- [9] RIBEIRO A.M., SAUER T.P., GRANDE C.A, MOREIRA R.F.P.M., LOUREIRO J.M. and RODRIGUES A.E., *Ind. Eng. Chem. Res.* (2008), 47, 7019-7026
- [10] PATTON A., CRITTENDEN B.D. and PERERA S.P., **Use of the linear driving force approximation to guide the design of monolithic adsorbents,** *Chem. Eng. Res. Des.* (2004), 82, 999-1009.
- [11] QI N., APPEL W.S. and LEVAN M.D., **Adsorption Dynamics of Organic Compounds and Water Vapor in Activated Carbon Beds,** *Ind. Eng. Chem. Res.* (2006), 45, 2303-2314
- [12] FOURNEL L., MOCHO P., BROWN R. and LE CLOIREC P., **Modeling breakthrough curves of volatile organic compounds on activated carbon fibers,** *Adsorption* (2010), 16, 147-153
- [13] KNUDSEN M., *Annal der Physil (Leipzig)*, 1909, 28, 75
- [14] RUTHVEN D.M. – **Principles of Adsorption and Adsorption Processes,** John Wiley & Sons, 1984, 215

- [15] LE CLOIREC P. and PRET P., PRÉ, **Risques et prévention dans les installations d'adsorption de COV**, *Techniques de l'ingénieur* (2013), J3930
- [16] RUTHVEN D.M. – **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**, John Wiley & Sons, 1984, 216
- [17] YAGI S., KUNII D. and WAKAO N., **Studies on axial effective thermal conductivities in packed beds**, *AIChE Journal* (1960), 6, 543-546
- [18] LE CLOIREC P., PRE P., DELAGE F. and GIRAUDET S., *Environmental Technology* (2012), 33, 285-290
- [19] MEL'GUNOV M.S., AYUPOV A.B., FENELONOV V.B. and VAINER B.G., **Direct contact free real-time acquisition of temperature profiles in adsorbent bed during vacuum swing adsorption**, *Adsorption* (2013), 19, 835-840
- [20] RUTHVEN D.M. – **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**, John Wiley & Sons, 1984, 216
- [21] RUTHVEN D.M. – **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**, John Wiley & Sons, 1984, 218
- [22] YU F., LUO L., GREVILLOT G., **Electrothermal desorption using Joule effect on an activated carbon monolith**, *J. Environ. Eng.* (2004), 130, 242-248
- [23] GIRAUDET S., PRE P. and LE CLOIREC P., **Modeling the Heat and Mass Transfers in Temperature-Swing Adsorption of Volatile Organic Compounds onto Activated Carbons**, *Environ. Sci. Technol.* (2009), 43, 1173-1179
- [24] GRANDE C.A., CAVENATI S., BARCIA P., HAMMERA J., FRITZA H.G. and RODRIGUES A.E., **Adsorption of propane and propylene in zeolite 4A honeycomb monolith**, *Chemical Engineering Science* (2006), 61, 3053-3067
- [25] TLILI N., GREVILLOT G., LATIFI A., VALLIERES C., **Electrical Swing Adsorption Using New Mixed Matrix Adsorbents for CO2 Capture and Recovery: Experiments and Modeling**, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2012), 51, 15729-15737
- [26] SUN L.M. and MEUNIER F., **Non-isothermal adsorption in a bidisperse adsorbent pellet**, *Chemical Engineering Science* (1987), 42, 2899-2907
- [27] SULLIVAN P.D. and ROOD M.J., **Activated Carbon Fiber Cloth Electrothermal Swing Adsorption System**, *Environ. Sci. Technol.* (2004), 38, 4865-4877

- [28] RIBEIRO A., Grande C.A. and Rodrigues A.E., **Activated carbon honeycomb monolith – Zeolite 13X hybrid system to capture CO₂ from flue gases employing Electric Swing Adsorption**, *Chemical Engineering Science* (2013), 104, 304-318
- [29] LE CLOIREC P., PRE P., DELAGE F. and GIRAUDET S., **Visualization of the exothermal VOC adsorption in a fixed-bed activated carbon adsorber**, *Environmental Technology* (2012), 33, 285-290
- [30] GIRAUDET S., PRE P., LE CLOIREC P., **Modeling the Heat and Mass Transfers in Temperature-Swing Adsorption of Volatile Organic Compounds onto Activated Carbons**, *Environ. Sci. Technol.* (2009), 43, 1173-1179
- [31] WALTON K.S. and LEVAN D.M., **Adsorbed-Phase Heat Capacities: Thermodynamically Consistent Values Determined from Temperature-Dependent Equilibrium Models**, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2005), 44, 178-182
- [32] DO D.D. – **Adsorption Analysis : Equilibria and Kinetics**, Imperial College Press (1998), 81
- [33] GIRAUDET S., PRE P., TEZELB H. and LE CLOIREC P., **Estimation of adsorption energies using the physical characteristics of activated carbons and the molecular properties of volatile organic compounds**, *Carbon* (2006), 44, 2413-2421
- [34] DELAGE F., PRE P. and LE CLOIREC P., **Mass Transfer and Warming during Adsorption of High Concentrations of VOCs on an Activated Carbon Bed: Experimental and Theoretical Analysis**, *Environ. Sci. Technol.* (2000), 34, 4816-4821
- [35] DO D.D. – **Adsorption Analysis : Equilibria and Kinetics**, Imperial College Press (1998), 18
- [36] YAMADA T. and GUNN R.D., **Saturated liquid molar volumes. Rackett equation**, *J. Chem. Eng. Data* (1973), 18, 234-236
- [37] Thermodynamics and Properties LAB. Dept. of Chemical Engineering, Korea University, « **Korea thermophysical properties Data Bank** », <<http://infosys.korea.ac.kr/kdb/>>, 2014
- [38] TOSCANI S. and SZWARC H., **Two Empirical Equations of State for Liquids To Improve p, V, T Data Representation and Physical Meaning**, *J. Chem. Eng. Data*, 2004, 49, 163-172
- [39] Dortmund Data Bank, University of Dortmund, « **Thermophysical Data for Process Design** », <<http://www.ddbst.com/>>, 2014

- [40]** YE X., QI N., DING Y. and LEVAN M.D., **Prediction of Adsorption Equilibrium Using a Modified D-R Equation: Pure Organic Compounds on BPL Carbon**, *Carbon* (2003), 41, 681-686

Chapitre 6

Fronts de percée de composés organiques volatils sur charbon actif

Ce chapitre présente le travail réalisé sur l'adsorption monoconstituant. Nous présentons dans une première partie les isothermes d'adsorption obtenues expérimentalement sur lesquelles nous appliquerons les deux modèles classiques DR et Langmuir, DR parce qu'il est en principe prédictif, et Langmuir parce qu'il est nécessaire pour utiliser le modèle de front LDF stable. Dans la deuxième partie, nous présenterons les fronts de percée expérimentaux mesurés sur la colonne du LRGP sur lesquels nous appliquerons le modèle développé dans le chapitre 5 et résolu numériquement. Ceci nous permettra d'ajuster les constantes LDF et d'en déduire les diffusivités effectives pour chaque COV à différentes concentrations. Enfin nous testerons le modèle analytique de front LDF stable.

6.1 Equilibre d'adsorption

6.1.1 Isothermes expérimentales

Les mesures d'équilibre d'adsorption sur charbon actif ont été réalisées à 25°C (principalement) sur 10 composés organiques volatils par technique gravimétrique et à partir de bilans de matière sur les fronts de percée mesurés. Ce travail conséquent a permis de constituer une base de données importante afin d'évaluer la validité du modèle de DR. La figure 6.1.1 représente les isothermes de l'éthanol, de l'acétonitrile, du MIBK et du MEK.

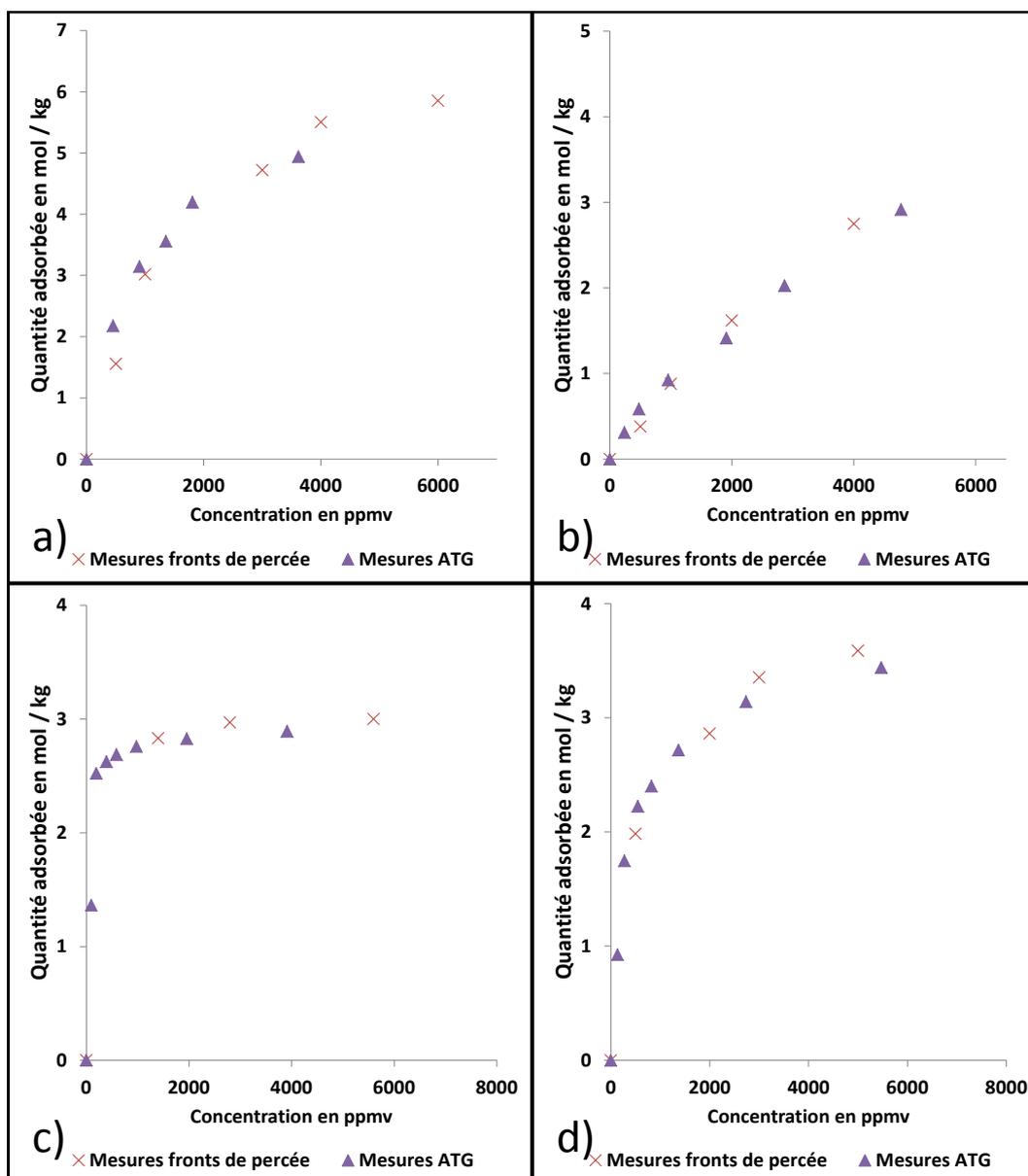


Figure 6.1.1 – Isothermes d’adsorption expérimentales

- a) Ethanol, b) Acétonitrile
- c) MIBK, d) MEK

Un bon accord entre les deux techniques expérimentales est observé sur l’ensemble des COV de la figure 6.1.1. La figure 6.1.2 représente les isothermes du dichlorométhane, du 2-chloroisobutane, du 1-chloropentane, de l’acétone et de l’heptane.

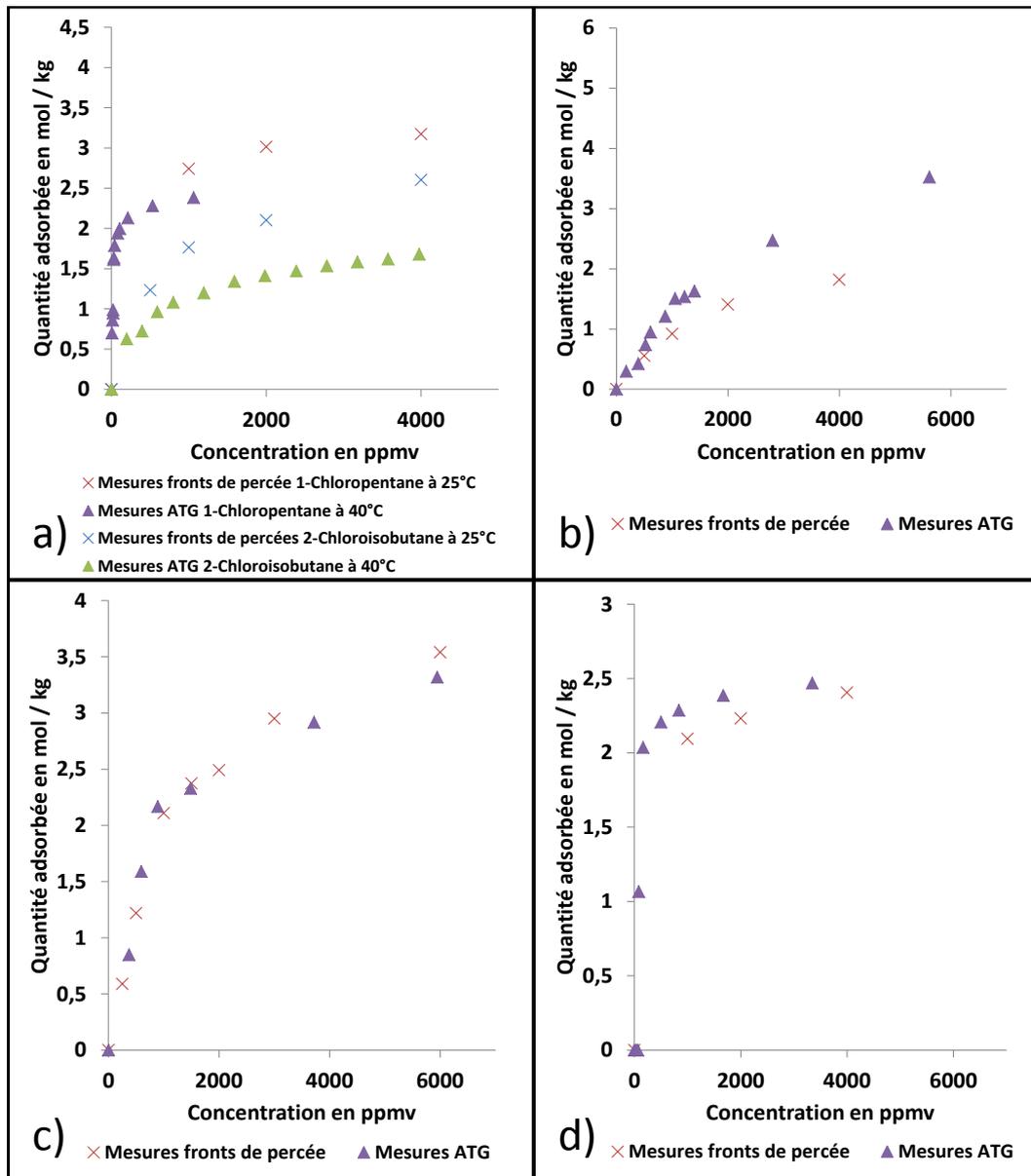


Figure 6.1.2 – Isothermes d'adsorption expérimentales
 a) 2-Chloroisobutane et 1-Chloropentane
 b) Dichlorométhane, c) Acétone, d) Heptane

Sur la Figure 6.1.2 a) nous présentons des points réalisés à 40°C qui, comme attendu, sont inférieurs aux points à 25°C. L'écart entre les deux séries expérimentales pour le dichlorométhane (figure 6.2 b) peut être imputé à la difficulté de générer un débit d'injection stable pour les mesures par gravimétrie. Ce con-

stituant étant très volatil, il se forme une bulle de gaz dans la seringue. Pour les mesures de fronts de percée, les manipulations sont assez courtes et le débit du COV liquide est assez important donc la vaporisation du COV a moins d'influence sur la précision du système de génération du COV. Pour les figures 6.1.2 -c et -d, un bon accord est observé entre ces deux techniques de mesure. Comme attendu, les isothermes mesurées sont toutes de type I. Quatre constituants moins apolaires (et plus volatils) possèdent un équilibre plutôt linéaire jusqu'à 1000 voire 2000 ppmv. Il s'agit de l'éthanol, de l'acétone, du dichlorométhane et de l'acétonitrile.

Des manipulations ont également été réalisées à 25°C, 40°C et 60°C pour le cyclohexane et à 60°C pour l'acétonitrile. Sur les figures 6.1.3 et 6.1.4, la capacité d'adsorption diminue classiquement lorsque la température augmente. Pour le cyclohexane, la variation n'est que de quelques % pour ces isothermes très courbées. Pour l'acétonitrile, les isothermes sont presque linéaires et la variation plus importante.

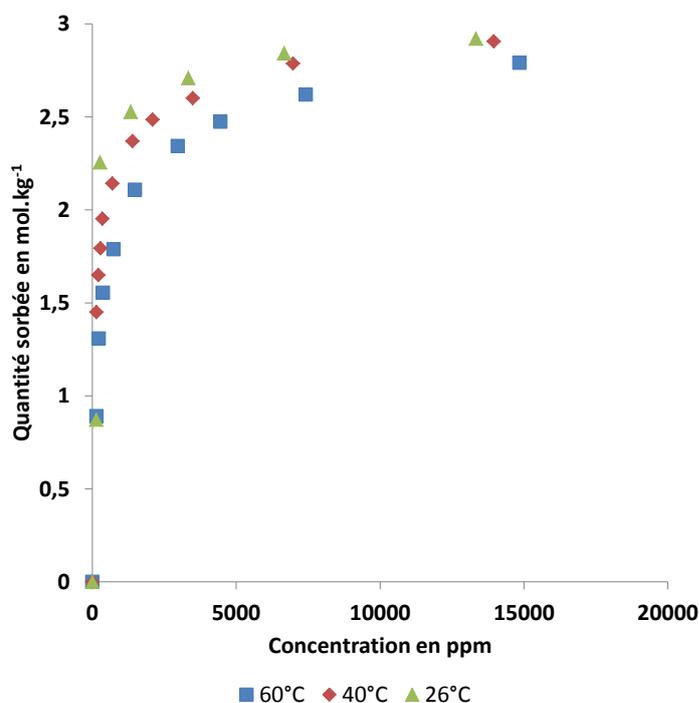


Figure 6.1.3 – Isothermes d'adsorption du cyclohexane à 26°C, 40°C et 60°C

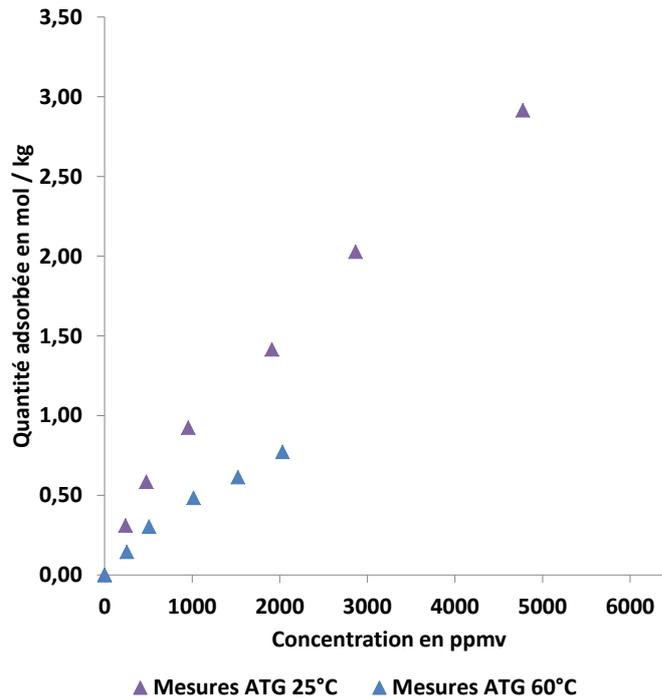


Figure 6.1.4 – Isotherme d'adsorption de l'acétonitrile à 25°C et 60°C

6.1.2 Validité du modèle de Dubinin Raduskevitch

Dans ce paragraphe, la comparaison de la prévision du modèle aux résultats expérimentaux sera réalisée. L'équation de DR permet le calcul prédictif de la quantité adsorbée à l'équilibre selon l'équation :

$$q_e = A \exp \left(- \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \ln \left(\frac{p}{p_{sat}} \right)^2 \right) \quad (6.1.1)$$

Un produit de référence permet de fixer les deux paramètres du modèle à savoir A (qui donne accès au volume microporeux du charbon considéré) et l'énergie caractéristique E_0 . Le coefficient d'affinité β est pris égal à 1 pour le composé de référence. En normalisation, le produit sur lequel se portent les essais des cartouches est le cyclohexane. Il s'agit également de notre produit de référence.

6.1.2.1 Isotherme d'adsorption du cyclohexane

Les résultats expérimentaux sont illustrés sur la figure 6.1.5.

Les mesures de fronts de percée ont été doublées et triplées pour le produit de référence. Nous observons une isotherme de type I car le cyclohexane est un con-

stituant très apolaire. Un très bon accord est observé entre la mesure statique et la mesure dynamique.

A partir des mesures expérimentales, nous avons optimisé grâce la fonction f_{min} sur Matlab les paramètres E_0 et A respectivement l'énergie caractéristique et le volume microporeux. L'énergie caractéristique optimale vaut $E_0 = 17,5 kJ/mol$. Le volume microporeux estimé pour le cyclohexane est de $0,41 cm^3/g$. Le modèle d'isotherme DR est comparé aux résultats expérimentaux dans la gamme de concentration 0 – 5000 ppm sur la figure 6.1.5. L'isotherme DR fournit une bonne représentation des résultats expérimentaux et donc une base solide pour son utilisation à d'autres composés.

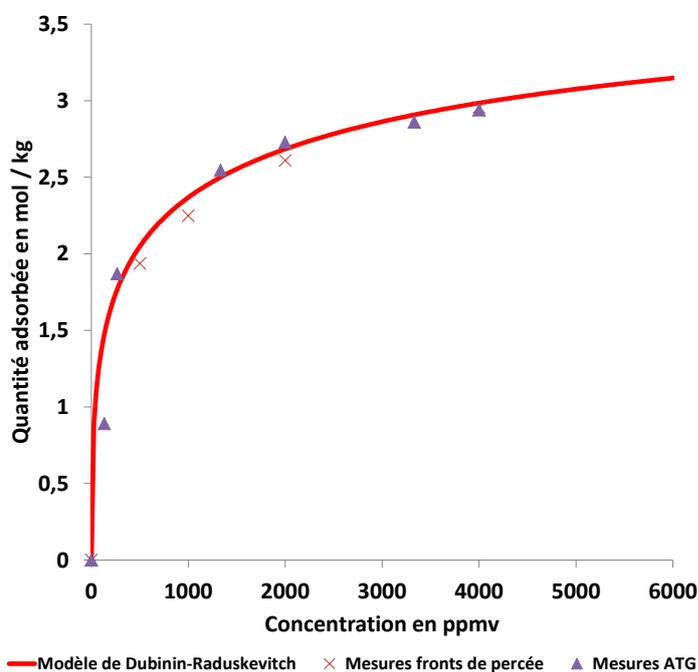


Figure 6.1.5 – Isotherme d'adsorption du cyclohexane à 25°C : points expérimentaux et modèle DR

6.1.2.2 Calcul prédictif des isothermes d'adsorption

Nous sommes maintenant en mesure de procéder au calcul des isothermes prédictives. Le coefficient d'affinité β de chaque constituant est calculé à partir de la corrélation des volumes molaires. Les résultats sont récapitulés dans le tableau 6.1.

<i>COV</i>	V_m	$V_{microporeux}$	A	β
–	m^3/mol	cm^3/g	mol/kg	–
Cyclohexane	$1,08 \cdot 10^{-4}$	0,41	3,80	1,00
n-Heptane	$1,47 \cdot 10^{-4}$	0,41	2,79	1,36
Acétone	$7,45 \cdot 10^{-5}$	0,41	5,53	0,69
Ethanol	$5,83 \cdot 10^{-5}$	0,41	6,98	0,54
MEK	$8,94 \cdot 10^{-5}$	0,41	4,58	0,83
MIBK	$1,25 \cdot 10^{-4}$	0,41	3,28	1,16
1-Chloropentane	$1,21 \cdot 10^{-4}$	0,41	3,73	1,12
2-Chloroisobutane	$1,10 \cdot 10^{-4}$	0,41	3,73	1,02
Acétonitrile	$5,13 \cdot 10^{-5}$	0,41	7,99	0,48
Dichlorométhane	$6,39 \cdot 10^{-5}$	0,41	6,45	0,59

Tableau 6.1 – Coefficients d'affinité et des quantités maximales adsorbée calculées pour les COV étudiés

Les isothermes DR calculées sont comparées aux données expérimentales sur les figures 6.1.6 et 6.1.7.

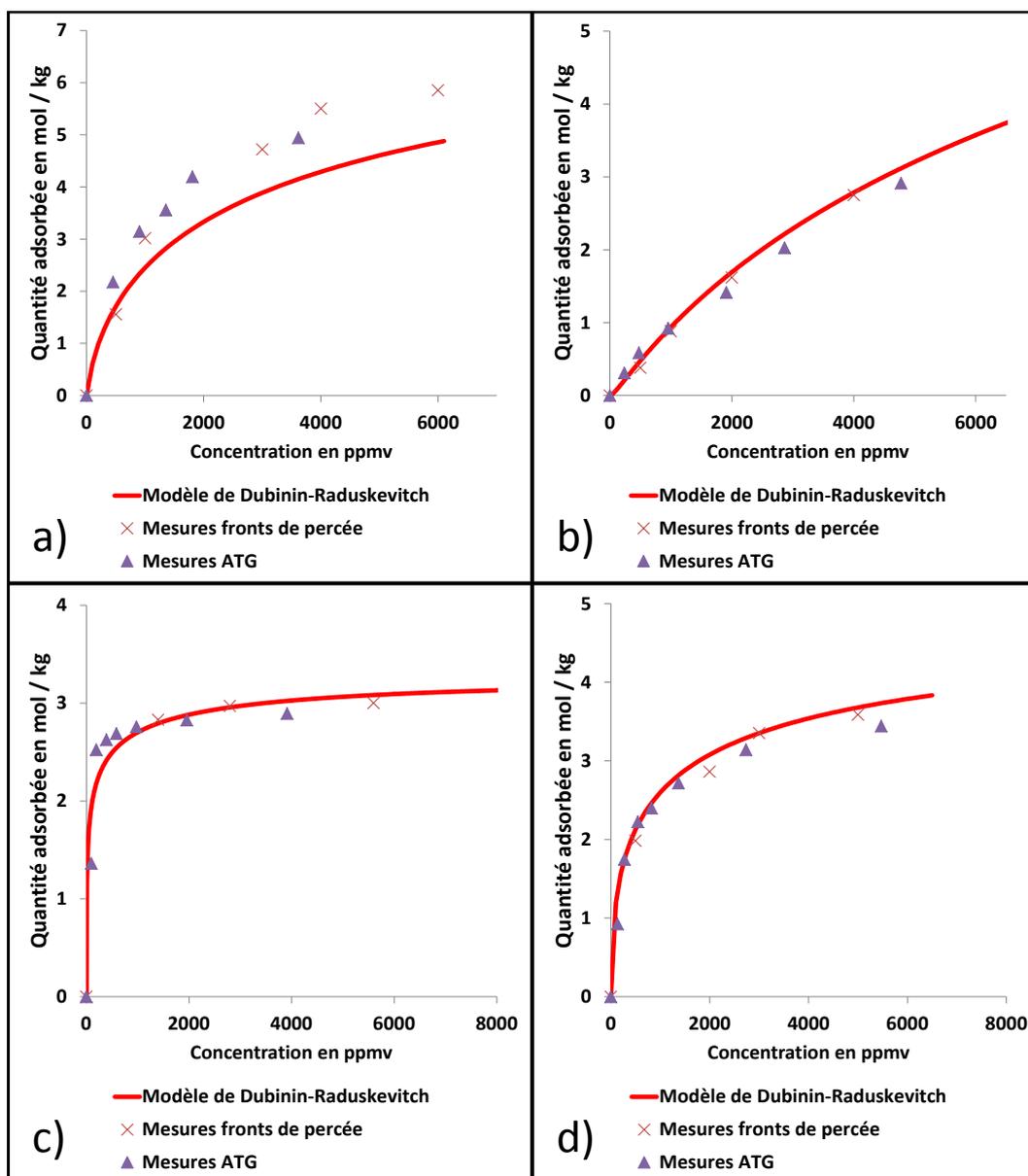


Figure 6.1.6 – Isothermes d’adsorption : résultats expérimentaux et modèle de DR
 a) Ethanol, b) Acétonitrile
 c) MIBK, d) MEK

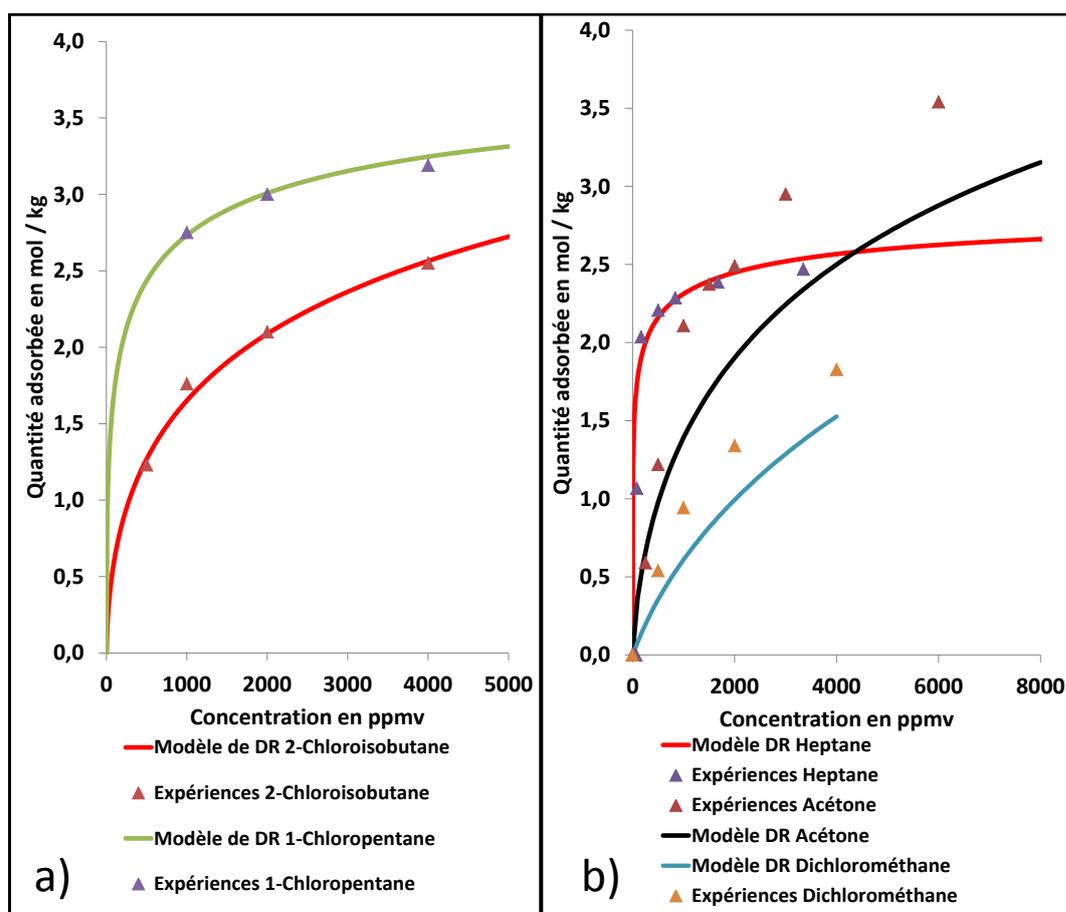


Figure 6.1.7 – Isothermes d'adsorption : résultats expérimentaux et modèle de DR
 a) 2-Chloroisobutane, 1-Chloropentane
 b) Acétone, Heptane et Dichlorométhane

Ces résultats montrent une excellente prévision pour : acétonitrile, MEK, MIBK, 1-chloropentane, 2-chloroisobutane et n-heptane. En revanche, la quantité adsorbée de l'éthanol, du dichlorométhane et de l'acétone est clairement sous-estimée par l'isotherme DR. On remarque que ces molécules possèdent un diamètre cinétique ($0,44\text{ nm}$, $0,33\text{ nm}$ et $0,44\text{ nm}$ respectivement) nettement plus faible que les autres et en particulier du cyclohexane ($0,60\text{ nm}$). Par conséquent elles peuvent se placer dans des micropores où le cyclohexane ne peut aller et donc occuper un volume microporeux plus important que celui du cyclohexane de référence [1]. Le volume microporeux de $0,41\text{ cm}^3/g$ estimé à partir du cyclohexane pourrait ainsi être plus élevé.

Nous proposons dans la suite une correction de ce volume microporeux.

6.1.2.3 Déterminations du volume microporeux disponible pour chaque molécule

Nous avons ajusté A de l'équation de DR, et donc le volume microporeux disponible pour chaque molécule à l'aide de la fonction `fmincon` dans `matlab`. Le tableau 6.2 récapitule les résultats.

<i>COV</i>	V_m	β	A	$V_{microporeux}$
–	m^3/mol	–	mol/kg	cm^3/g
Cyclohexane	$1,08 \cdot 10^{-4}$	1,00	3,80	0,41
n-Heptane	$1,47 \cdot 10^{-4}$	1,36	2,79	0,41
Acétone	$7,45 \cdot 10^{-5}$	0,69	7,15	0,53
Ethanol	$5,83 \cdot 10^{-5}$	0,54	8,51	0,50
MEK	$8,94 \cdot 10^{-5}$	0,83	4,91	0,44
MIBK	$1,25 \cdot 10^{-4}$	1,16	3,20	0,40
1-Chloropentane	$1,21 \cdot 10^{-4}$	1,12	3,64	0,40
2-Chloroisobutane	$1,10 \cdot 10^{-4}$	1,02	3,73	0,41
Acétonitrile	$5,13 \cdot 10^{-5}$	0,48	7,99	0,41
Dichlorométhane	$6,39 \cdot 10^{-5}$	0,59	8,02	0,51

Tableau 6.2 – Données sur les COV et détermination des volumes microporeux

Les résultats mettent en évidence une relation entre la taille des molécules et le volume microporeux disponible (sauf pour l'acétonitrile). Les petites molécules remarquées précédemment : acétone, éthanol et dichlorométhane occupent un volume microporeux de $0,5 - 0,53 \text{ cm}^3/g$ alors que toutes les autres, plus grandes, occupent un volume microporeux d'environ $0,4 \text{ cm}^3/g$.

Notre démarche met en évidence, conformément aux travaux de Hashisho [1], l'influence remarquable de la taille de la molécule sur le volume microporeux disponible qui peut varier de 25%. C'est la raison pour laquelle nous avons consacré du temps à la caractérisation texturale du matériau pulvérulent : elle met en évidence une structure ultramicroporeuse sélective.

Les isothermes théoriques avec les volumes microporeux ajustés sont comparées aux isothermes expérimentales (figure 6.1.8 et 6.1.9).

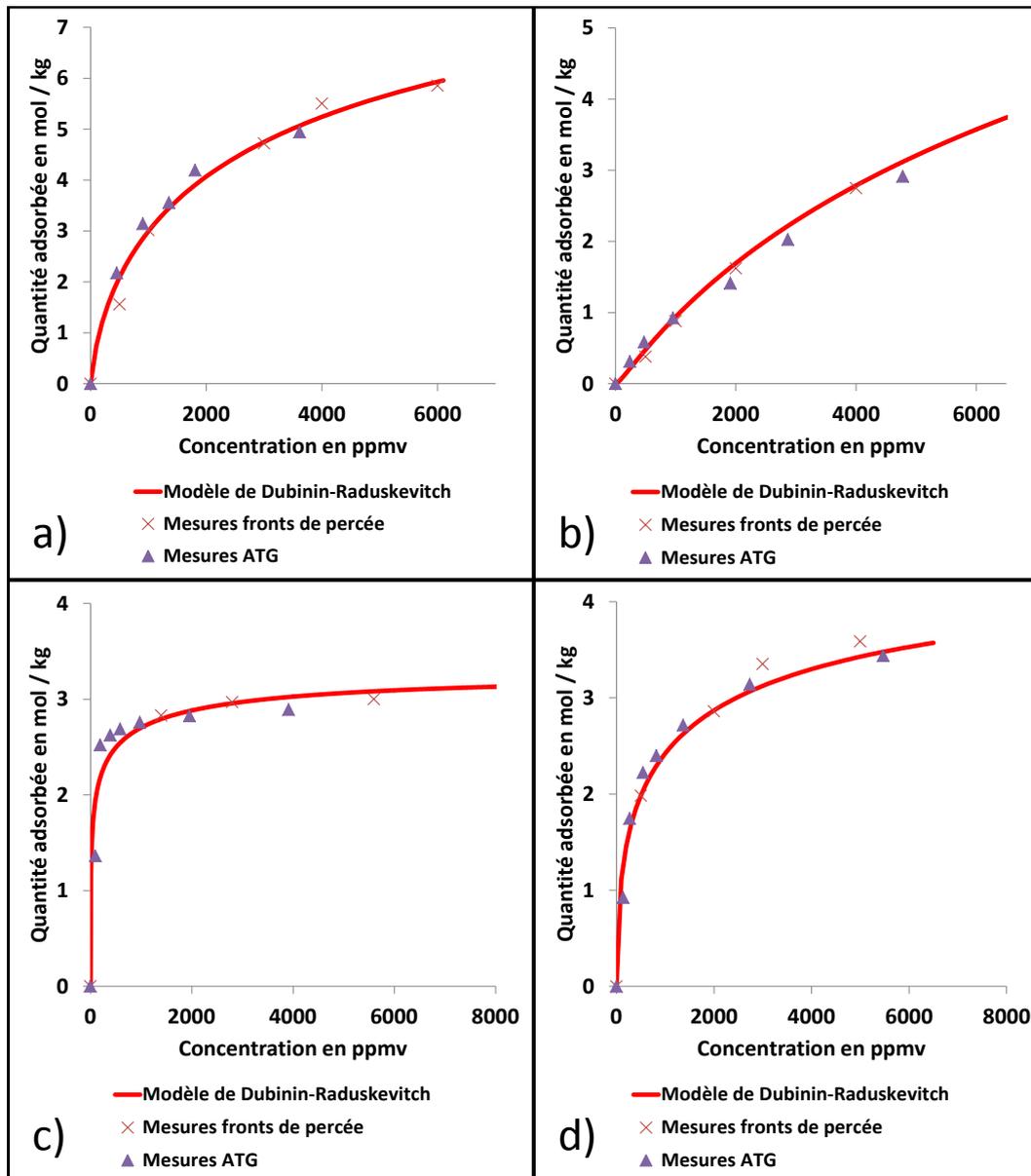


Figure 6.1.8 – Isothermes d'adsorption : résultats expérimentaux et modèle DR avec volume microporeux ajusté
a) Ethanol, b) Acétonitrile
c) MIBK, d) MEK

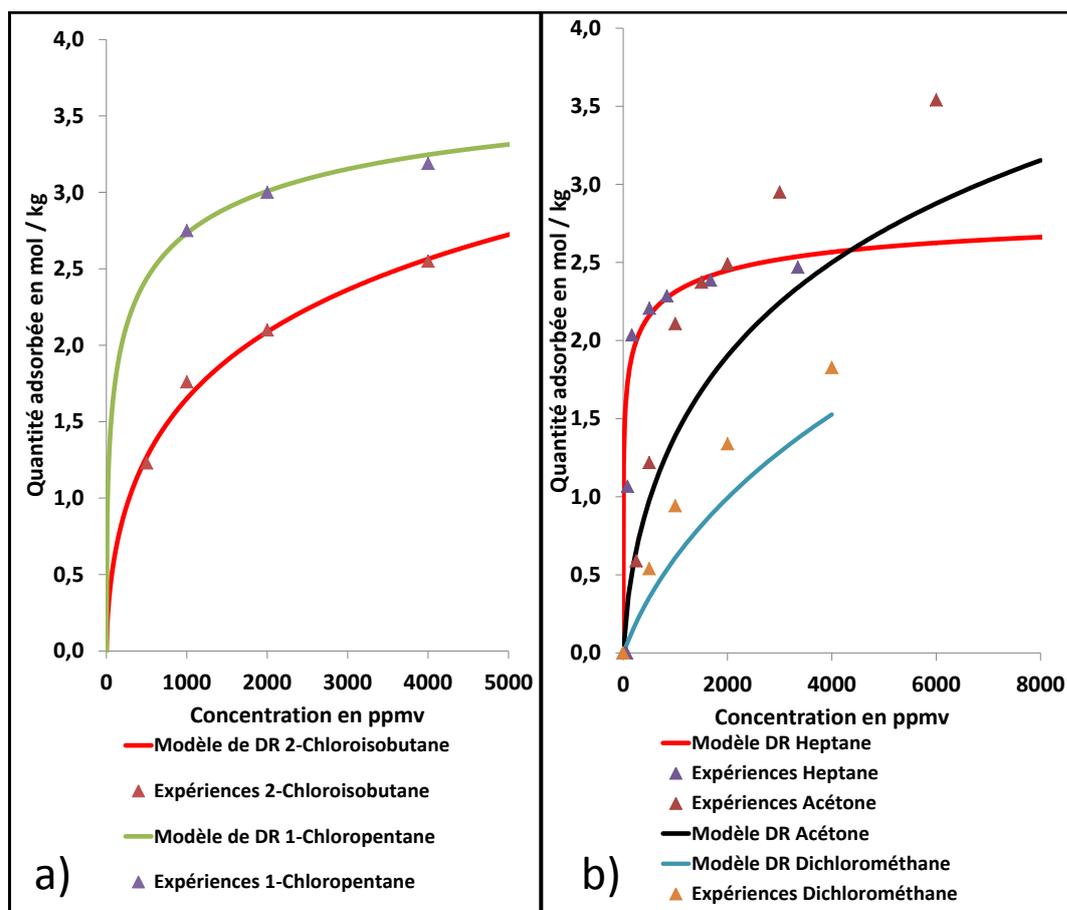


Figure 6.1.9 – Isothermes d’adsorption : résultats expérimentaux et modèle DR avec volume microporeux ajusté
 a) 2-Chloroisobutane, 1-Chloropentane
 b) Acétone, Heptane, Dichlorométhane

6.1.3 Modèle de Langmuir

La détermination du coefficient cinétique k_{LDF} du modèle LDF-front stable nécessite l'utilisation de l'équation de Langmuir pour décrire les isothermes. Le tableau 6.3 récapitule les valeurs des deux constantes du modèle.

<i>COV</i>	q_m	K
—	<i>mol/kg</i>	m^3/mol
Cyclohexane	3,2	73,4
n-Heptane	2,55	144,6
Acétone	4,5	19,6
Ethanol	6,2	19,6
MEK	3,7	61,2
MIBK	3,0	146,8
1-Chloropentane	3,35	110,1
2-Chloroisobutane	3,1	29,4
Acétonitrile	6,8	4,3
Dichlorométhane	2,6	14,7

Tableau 6.3 – Paramètres de Langmuir utilisés pour modéliser l'équilibre d'adsorption des COV sur charbon actif

Cette approche permet de calculer à plus ou moins 15 % la quantité adsorbée à l'équilibre comme illustrée sur la figure 6.1.10.

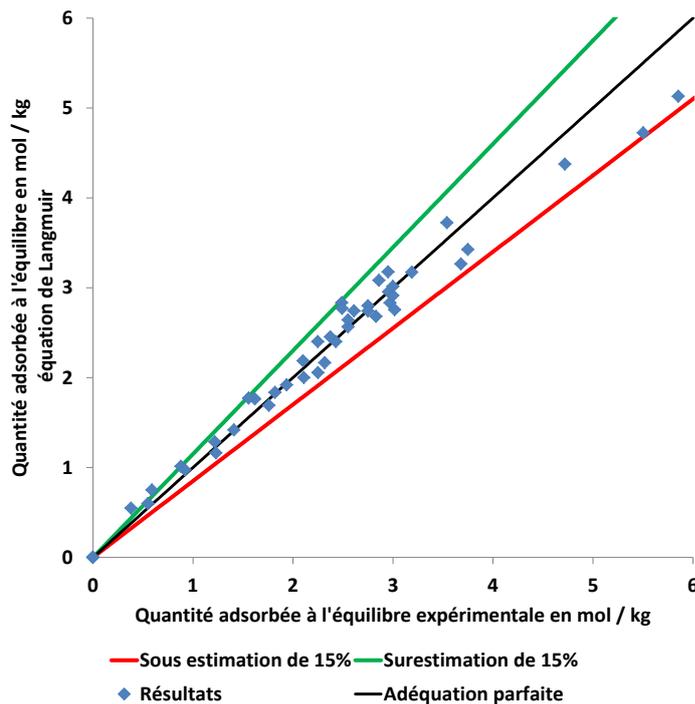


Figure 6.1.10 – Pertinence du modèle de Langmuir pour le calcul de la quantité adsorbée, présentation des points des isothermes tous COV confondus

La figure 6.1.11 représente deux exemples où la quantité adsorbée a été modélisée avec le modèle Langmuir. Pour le MEK, le modèle est satisfaisant. Pour l'éthanol, le modèle est moins performant.

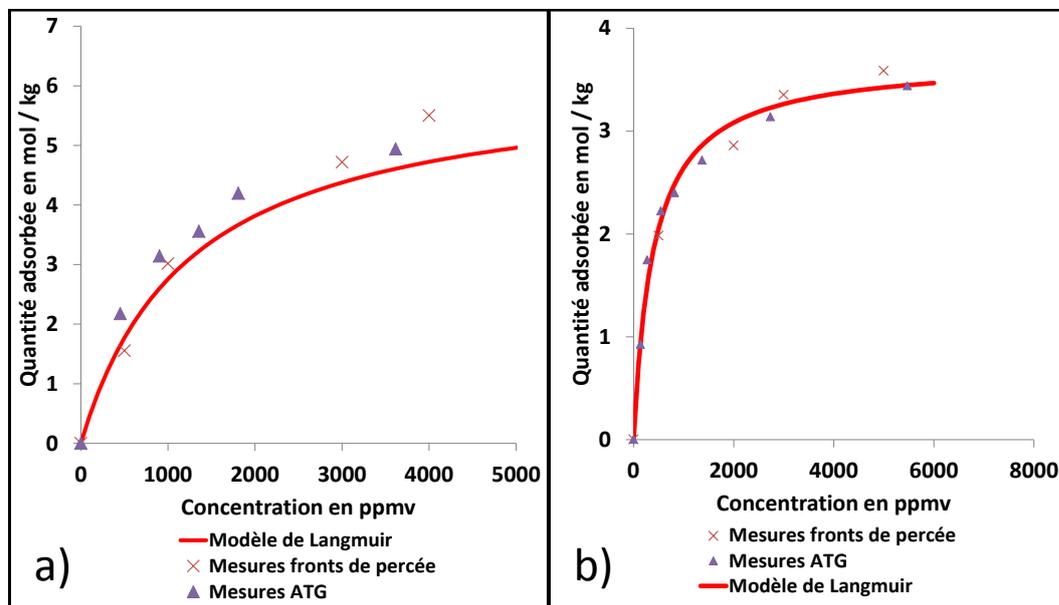


Figure 6.1.11 – Isothermes modélisées avec le modèle de Langmuir
a) Ethanol, b) MEK

6.2 Fronts de percée sur colonne pilote

6.2.1 Résultats expérimentaux

Des fronts de percée monoconstituants sur la colonne pilote (LRGP) ont été réalisés à différentes concentrations pour les dix composés organiques volatils énoncés. Cette étude expérimentale regroupe une quarantaine de fronts de percée qui ont été validés après doublement de chaque expérience. Le tableau 6.4 récapitule les expériences qui ont été réalisées.

<i>COV</i>	<i>Manipulation</i>	C_0
—	n°	<i>ppmv</i>
Cyclohexane	1	500
Cyclohexane	2	1000
Cyclohexane	3	2000
Cyclohexane	4	4000
n-Heptane	5	1000
n-Heptane	6	2000
n-Heptane	7	4000
Acétone	8	750
Acétone	9	1000
Acétone	10	1500
Acétone	11	3000
Acétone	12	6000
Ethanol	13	500
Ethanol	14	1000
Ethanol	15	4000
Ethanol	16	6000
MEK	17	500
MEK	18	2000
MEK	19	5000
MIBK	20	1400
MIBK	21	2800
MIBK	22	5600
1-Chloropentane	23	1000
1-Chloropentane	24	2000
1-Chloropentane	25	4000
2-Chloroisobutane	26	500
2-Chloroisobutane	27	1000
2-Chloroisobutane	28	2000
2-Chloroisobutane	29	4000
Acétonitrile	30	500
Acétonitrile	31	1000
Acétonitrile	32	2000
Acétonitrile	33	4000
Dichlorométhane	34	500
Dichlorométhane	35	1000
Dichlorométhane	36	2000
Dichlorométhane	37	4000

Tableau 6.4 – Expériences réalisées sur la colonne pilote

Les figures 6.1.2, 6.2.2 et 6.2.3 présentent les fronts de percée mesurés. Pour chaque manipulation, une seule expérience de front de percée est présentée correspondant à un cas indiqué sur le tableau 6.4. Si un écart de plus de 10% vis-à-vis de la quantité adsorbée à l'équilibre était mesuré, l'essai a été répété sauf pour les constituants chlorés. Ces derniers ont été analysés par GC et nous avons disposé de cet appareil en temps limité.

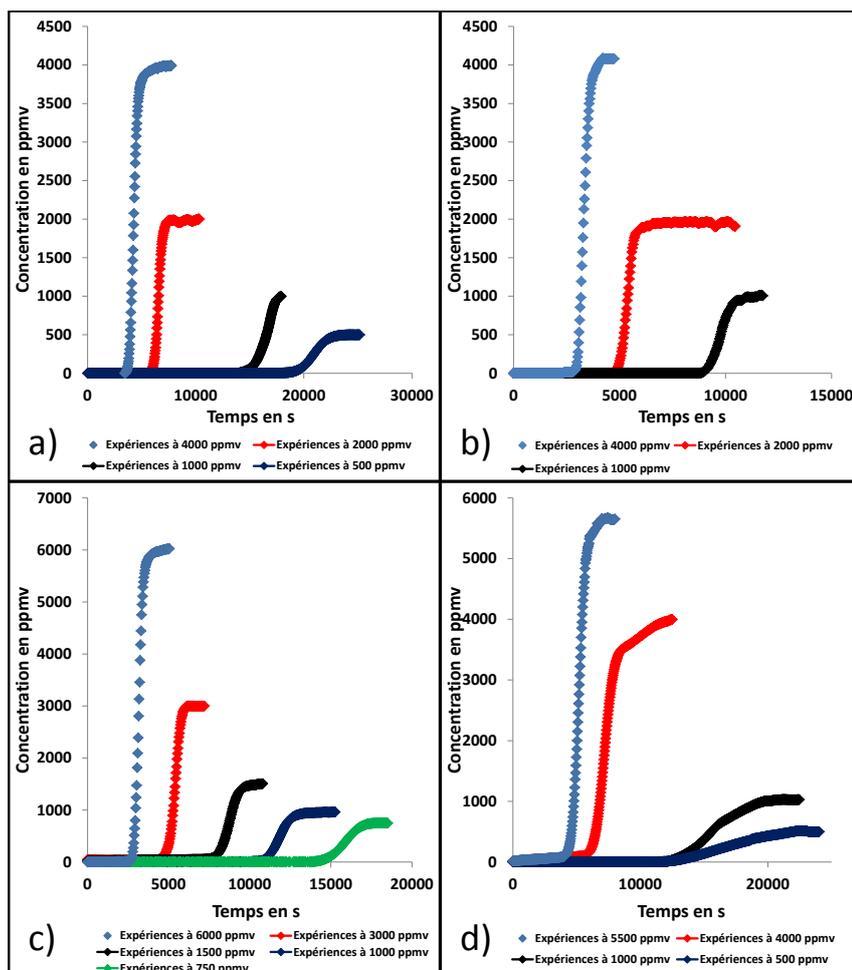


Figure 6.2.1 – Fronts de percée expérimentaux
 a) Cyclohexane, b) N-heptane
 c) Acétone, d) Ethanol

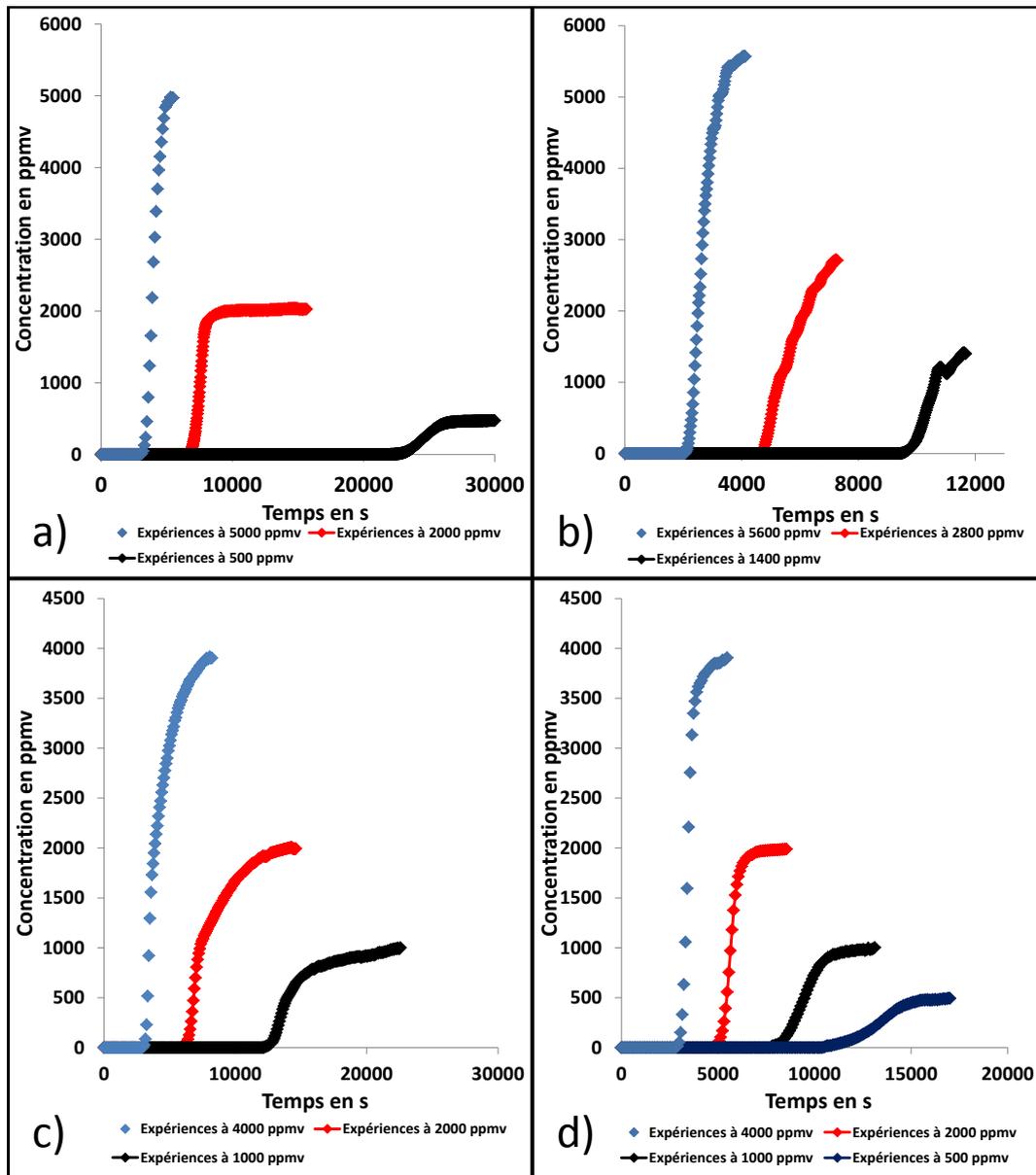


Figure 6.2.2 – Fronts de percée expérimentaux et théoriques
 a) MEK, b) MIBK
 c) 1-Chloropentane, d) 2-Chloroisobutane

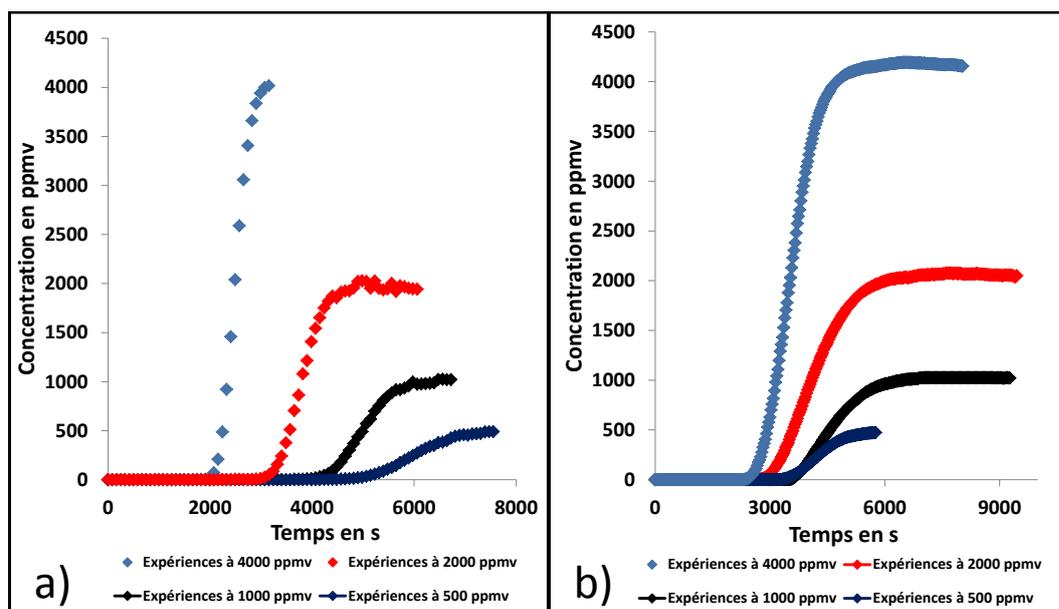


Figure 6.2.3 – Fronts de percée expérimentaux et théoriques
a) Dichlorométhane, b) Acétonitrile

Les figures montrent clairement que le temps stœchiométrique diminue à mesure que la concentration en COV augmente ce qui est caractéristique de la forte courbure des isothermes pour presque tous les corps. Cet effet est beaucoup moins accentué pour des isothermes ou des parties d'isothermes plus linéaires, tel que pour l'éthanol par exemple. Le temps stœchiométrique (et donc le temps de percée) de l'éthanol est quasiment le même à 1000 ppmv et à 500 ppmv, zone où l'isotherme est quasiment linéaire. De même, l'acétonitrile présente quasiment le même temps stœchiométrique à 500 ppmv et à 1000 ppmv.

Sur chacun de ces fronts a été effectué un bilan de matière afin de calculer la quantité adsorbée correspondant à la concentration d'alimentation et de la comparer à la quantité adsorbée à l'équilibre mesurée par ATG. Ces résultats ont été présentés précédemment.

Nous nous intéressons dans la suite à la modélisation numérique de ces fronts de percée.

6.2.2 Modélisation numérique des fronts de percée

6.2.2.1 Présentation du modèle

Le modèle numérique des fronts de percée permet, par comparaison avec les fronts expérimentaux, d'accéder aux coefficients cinétiques LDF. Rappelons les quatre hypothèses principales du modèle :

- 1- Adsorption isotherme
- 2- Ecoulement piston (pas de dispersion axiale)
- 3- Concentration uniforme dans le grain (ou parabolique: il a été montré que ceci conduisait aux mêmes résultats)
- 4- Isotherme de Langmuir

Le coefficient LDF est initialisé à $0,003 \text{ s}^{-1}$ à chaque calcul.

6.2.2.2 Détermination des coefficients LDF

Nous effectuons l'optimisation de la valeur de k_{LDF} par la fonction `fmincon` sur Femlab. Cette interface entre Comsol Multiphysics et Matlab nous permet d'accéder au coefficient de transfert de masse et par conséquent à la diffusivité effective dans un grain de charbon actif. Afin d'améliorer la détermination de la constante LDF, les fronts dynamiques simulés ont été centrés sur les temps stœchiométriques expérimentaux.

Les figures 6.2.4, 6.2.5, et 6.2.6 illustrent la comparaison entre le modèle numérique et les résultats expérimentaux.

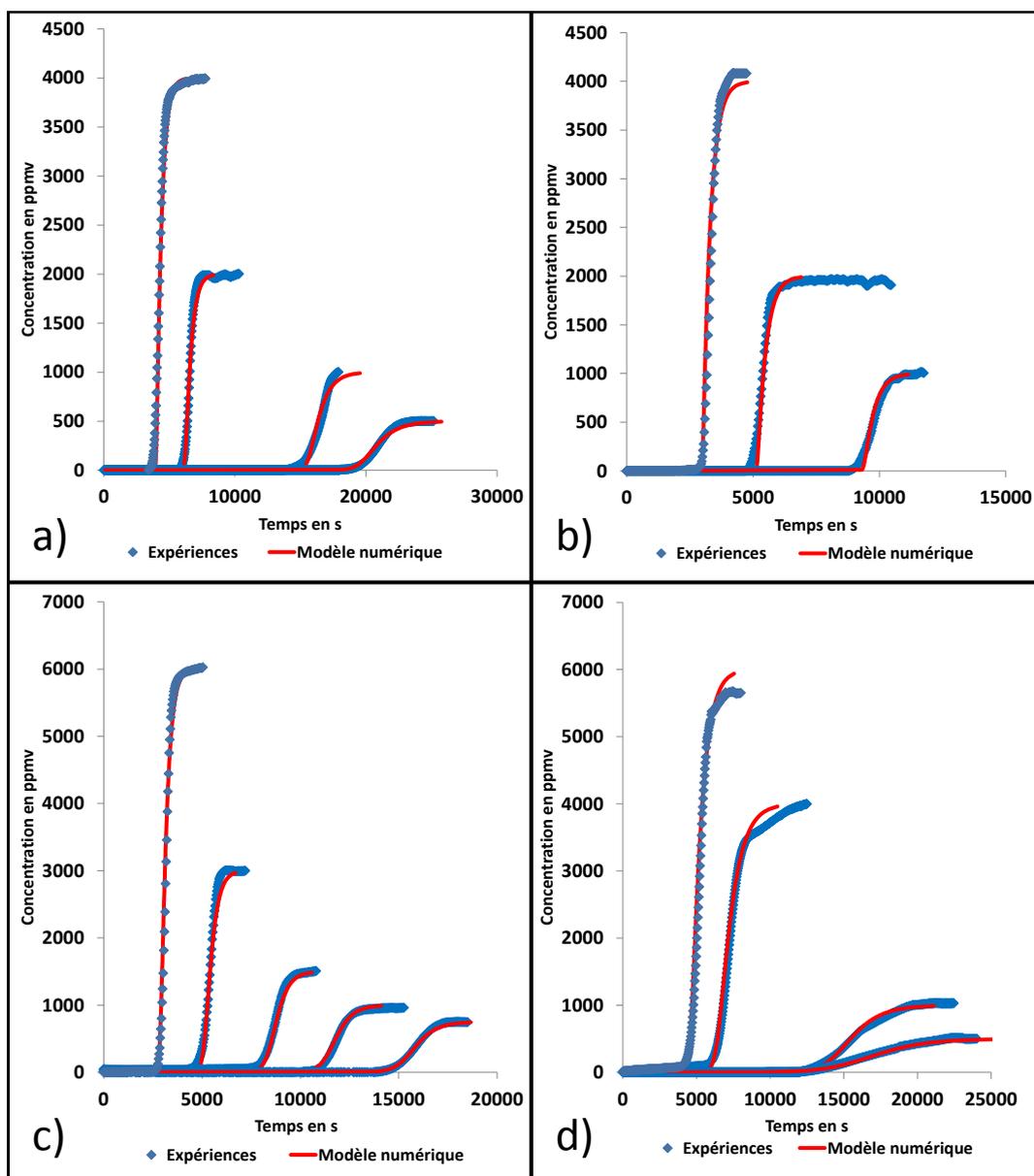


Figure 6.2.4 – Fronts de percée expérimentaux et simulés

a) Cyclohexane, b) N-heptane

c) Acétone, d) Ethanol

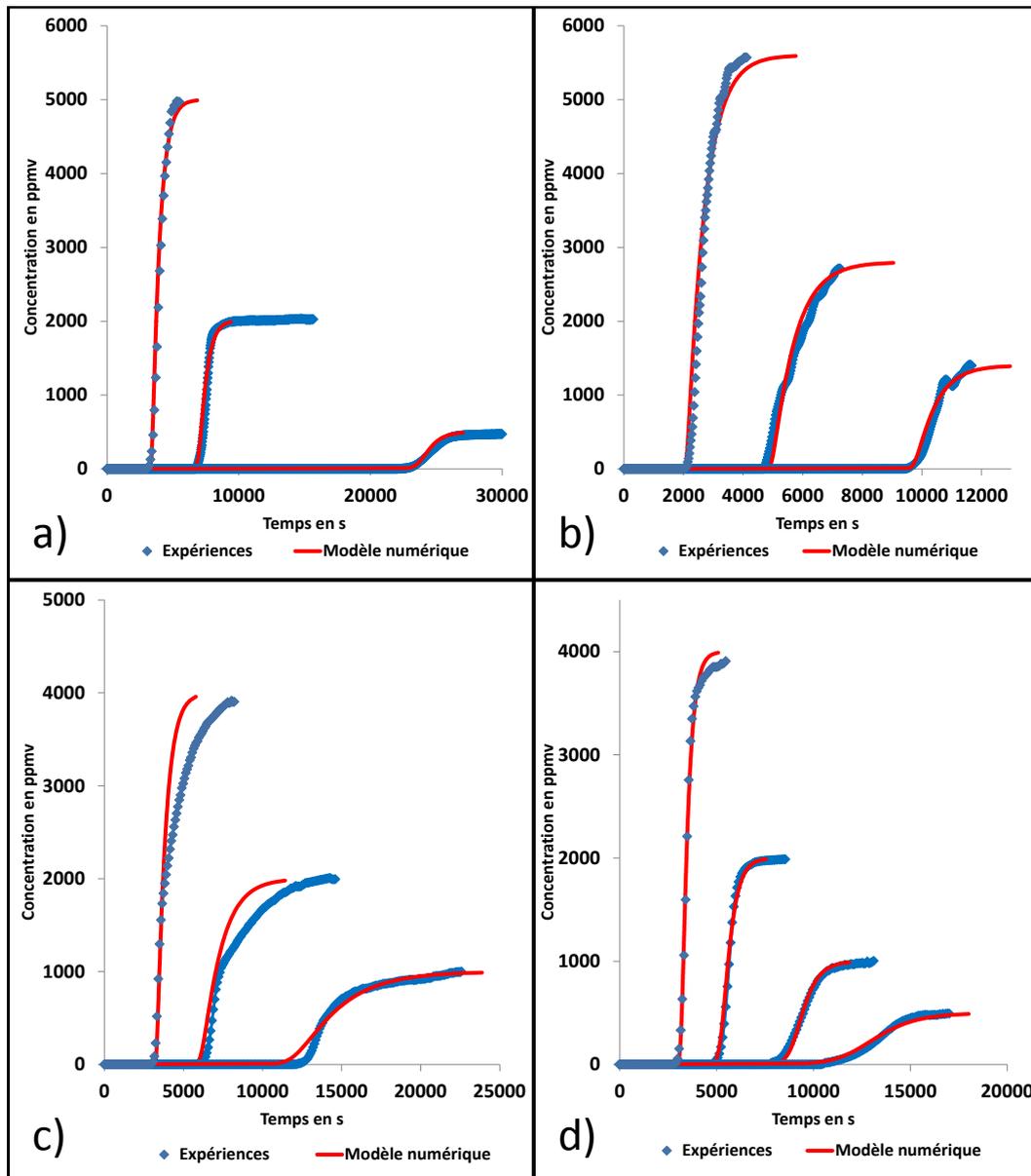


Figure 6.2.5 – Fronts de percée expérimentaux et simulés
 a) MEK, b) MIBK
 c) 1-Chloropentane, d) 2-Chloroisobutane

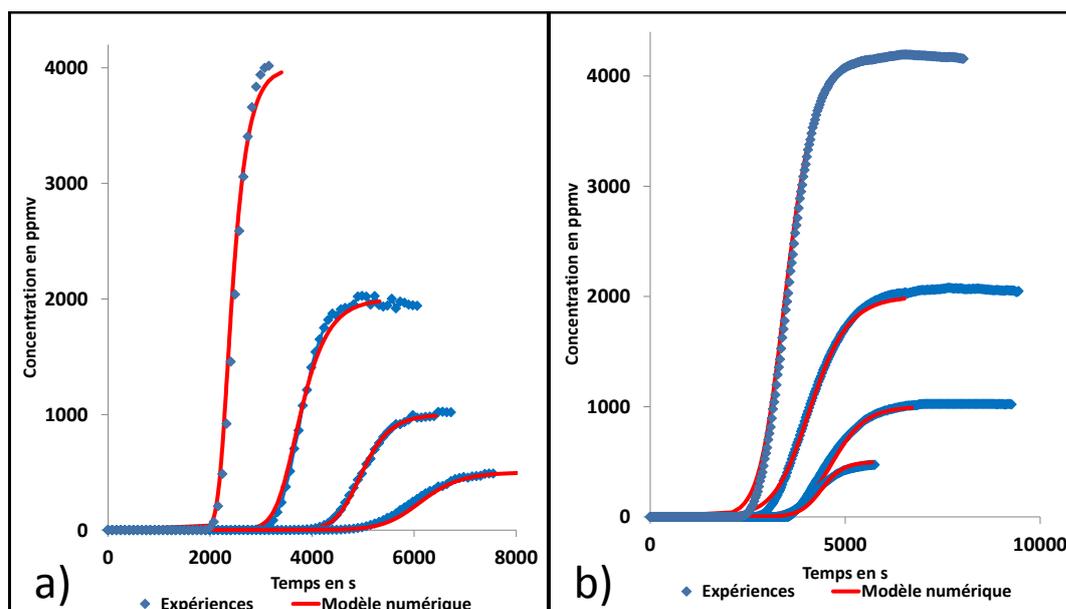


Figure 6.2.6 – Fronts de percée expérimentaux et simulés
a) Dichlorométhane, b) Acétonitrile

Les figures montrent un excellent accord entre la théorie et l'expérience à l'exception du 1-chloropentane. Le cas de l'éthanol présente quelques écarts aux fortes concentrations sur le palier du front. Le début du front et surtout la percée sont très bien représentés par le modèle.

Les valeurs des coefficients LDF obtenues par optimisation sont consignées dans le tableau 6.5 suivant :

<i>COV</i>	<i>Manipulation</i>	C_0	R	k_{LDF}	<i>Variation</i>
—	n°	<i>ppmv</i>	—	s^{-1}	
Cyclohexane	1	500	0,40	0,0014	Croissante
Cyclohexane	2	1000	0,25	0,0017	
Cyclohexane	3	2000	0,14	0,003	
Cyclohexane	4	4000	0,08	0,0035	
n-Heptane	5	1000	0,09	0,003	Constante
n-Heptane	6	2000	0,05	0,0032	
n-Heptane	7	4000	0,02	0,0035	
Acétone	8	750	0,63	0,004	Croissante
Acétone	9	1000	0,56	0,004	
Acétone	10	1500	0,45	0,004	
Acétone	11	3000	0,29	0,0045	
Acétone	12	6000	0,17	0,006	
Ethanol	13	500	0,71	0,0017	Constante
Ethanol	14	1000	0,56	0,0017	
Ethanol	15	4000	0,24	0,0016	
Ethanol	16	6000	0,17	0,002	
MEK	17	500	0,44	0,0024	Constante
MEK	18	2000	0,17	0,0024	
MEK	19	5000	0,07	0,0024	
MIBK	20	1400	0,11	0,0018	Constante
MIBK	21	2800	0,06	0,0015	
MIBK	22	5600	0,03	0,0018	
1-Chloropentane	23	1000	0,17	0,0005	Croissante
1-Chloropentane	24	2000	0,09	0,001	
1-Chloropentane	25	4000	0,05	0,002	
2-Chloroisobutane	26	500	0,63	0,002	Croissante
2-Chloroisobutane	27	1000	0,45	0,0032	
2-Chloroisobutane	28	2000	0,29	0,0035	
2-Chloroisobutane	29	4000	0,17	0,004	
Acétonitrile	30	500	0,93	0,05	Décroissante
Acétonitrile	31	1000	0,87	0,017	
Acétonitrile	32	2000	0,77	0,008	
Acétonitrile	33	4000	0,63	0,006	
Dichlorométhane	34	500	0,77	0,01	Décroissante
Dichlorométhane	35	1000	0,63	0,0075	
Dichlorométhane	36	2000	0,45	0,0058	
Dichlorométhane	37	4000	0,29	0,0058	

Tableau 6.5 – Valeurs des constantes LDF obtenues par optimisation

Le facteur de séparation vaut $R = \frac{1}{1+KC_0}$

L'ordre de grandeur des constantes k_{LDF} obtenues est compris entre 10^{-4} et $10^{-3}s^{-1}$ pour tous les constituants et quelle que soit la concentration utilisée. Cet ordre de grandeur est en accord avec la littérature [2-12]. La simple lecture des valeurs des k_{LDF} permet de constater qu'elles ne peuvent pas être considérées comme constantes pour tous les constituants (sauf MEK, MIBK, n-heptane et éthanol). Certains COV voient leur constante augmenter avec la concentration à l'entrée du lit C_0 (1-chloropentane, 2-chloroisobutane, acétone et cyclohexane) alors que d'autres la voient décroître (acétonitrile et dichlorométhane). Cette variation de k_{LDF} avec la concentration a déjà été observée pour d'autres systèmes adsorbants-adsorbats [13]

En conclusion, nous avons développé un modèle numérique simple permettant de représenter les fronts expérimentaux pour 10 COV et plusieurs concentrations entre 500 et 6000 ppmv. Les constantes LDF ont été déterminées par ajustement, par conséquent le modèle proposé n'est pas prédictif.

6.3 Transfert de matière dans les grains d'adsorbant

Dans tout ce mémoire, l'hypothèse habituelle a été formulée pour des corps adsorbables (COV) dans un gaz inerte (air) que le transfert de matière entre la phase gaz et la surface externe du grain est très rapide par rapport au transfert au sein du grain. Ceci est dû à la représentation classique de l'hydrodynamique de l'écoulement autour du grain comme un film limite diffusionnel, c'est-à-dire une couche de gaz inerte immobile dans laquelle les molécules de COV vont diffuser pour atteindre la surface du grain. Le coefficient de diffusion du COV dans le gaz inerte étant relativement élevé, cette étape est rapide. Au contraire, la diffusion dans le grain met en jeu des coefficients faibles qui rendent cette étape limitante. Cette diffusion intragranulaire peut être considérée comme isotrope si le grain est considéré lui-même comme homogène. On parle de diffusivité effective : c'est le modèle LDF. D'autres modèles considèrent le transport dans le grain comme une migration sur la surface des micropores caractérisée par une diffusion de surface. Cette diffusion peut elle-même être homogène ou non, dans ce cas dépendant de la quantité déjà adsorbée (taux de remplissage).

6.3.1 Résultats

L'évolution des constantes LDF en fonction du taux de remplissage est illustrée sur la figure 6.3.1 :

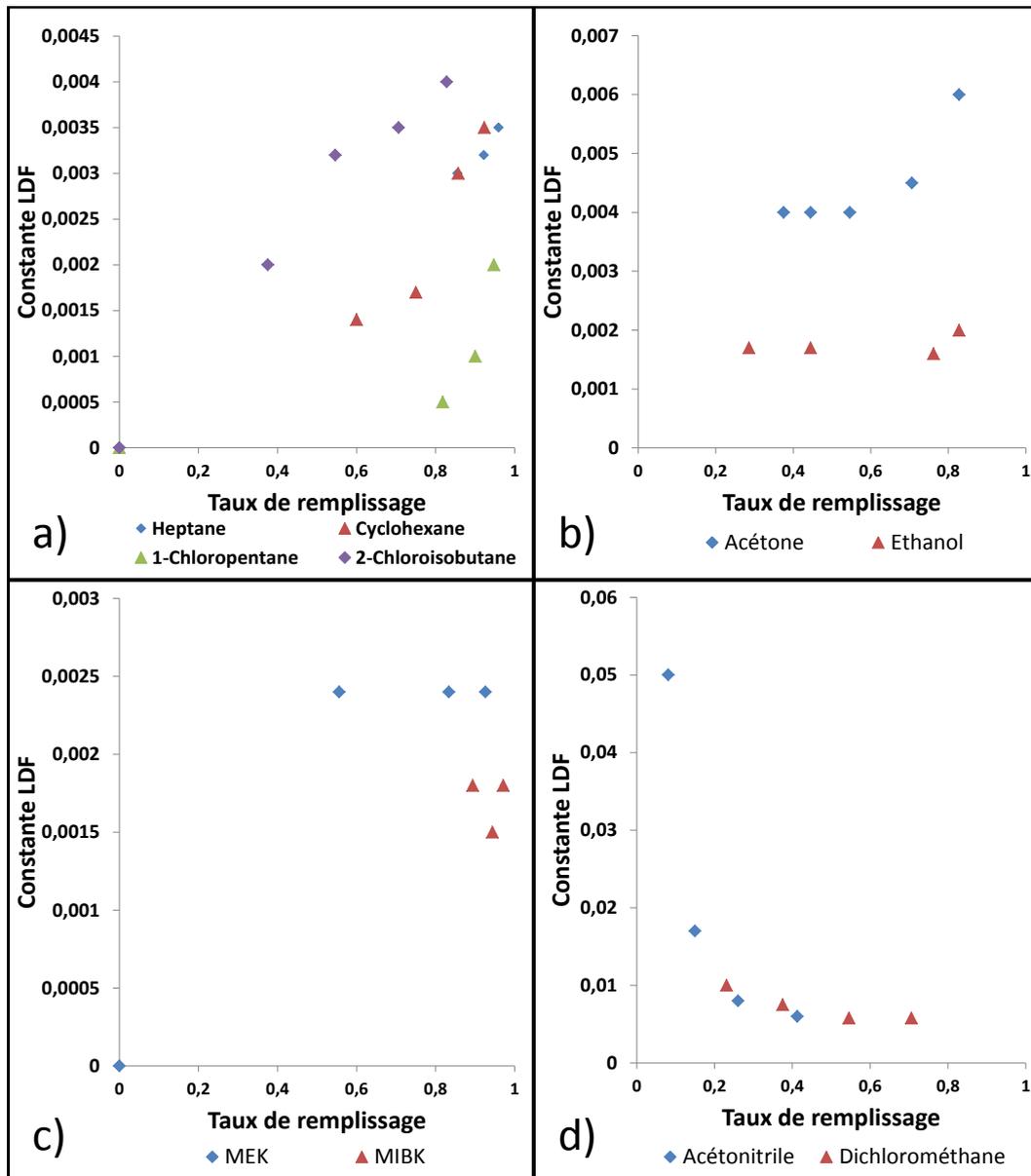


Figure 6.3.1 – Evolution des constantes LDF avec le taux de remplissage
 a) Cas n° 1 : Cyclohexane, Heptane, 1-Chloropentane et 2-Chloroisobutane
 b) Cas n° 2 : Ethanol et Acétone, c) MEK et MIBK
 d) Cas n° 3 : Acétonitrile et Dichlorométhane

Trois comportements se dégagent :

Cas n°1 Les constantes LDF sont croissantes avec le taux de remplissage :

il s'agit de la figure a) et b) pour le cyclohexane, l'heptane, le 1-chloropentane, le 2-chloroisobutane, l'éthanol et l'acétone

Cas n°2 Les constantes LDF sont constantes pour le MEK et le MIBK sur la figure c)

Cas n°3 Les constantes LDF sont décroissantes avec le taux de remplissage pour l'acétonitrile et le dichlorométhane sur la figure d)

Il n'y a pas de tendance générale permettant d'expliquer l'évolution des constantes de transfert en fonction du taux de remplissage. Seul le cas n°1 pourrait être expliqué en supposant que l'équilibre d'adsorption puissent être modélisé à partir du modèle de Freundlich. Il n'est alors plus question d'un taux de remplissage mais d'un taux de recouvrement. La croissance des constantes de diffusivité pourraient alors être expliquées à partir de l'approche de MS.

Pour ces constituants, l'évolution des constantes de transfert rappellent le modèle d'Higashi qui dans son approche, propose d'explicitier le coefficient de diffusion de surface à partir du modèle d'équilibre de Langmuir :

$$D_S = \frac{D_{S0}}{1 - \theta} \quad (6.3.1)$$

Où D_S est la diffusivité de surface en m^2/s , D_{S0} est la diffusivité de surface à taux de recouvrement nul en m^2/s et θ le taux de recouvrement. Peut-on restituer ce comportement avec une approche LDF et un modèle d'équilibre décrivant un mécanisme de remplissage ?

C'est effectivement faisable en appliquant l'équation de MS avec un modèle d'équilibre de Freundlich. En effet le modèle de Freundlich est issu de la théorie du remplissage ($n=1$). La constante LDF corrigée vaut alors $k_{LDF} = \frac{k_{LDF}(\theta=0)}{B}$ avec B la constante de Freundlich. Prenons l'exemple du cyclohexane pour lequel la constante de Langmuir vaut $K = 0,003 \text{ ppmv}^{-1}$. La meilleure constante B est obtenue pour différents intervalles de concentrations en adsorbat conformément à la méthode explicitée dans le chapitre 5. Le tableau 6.6 récapitule les valeurs B pour le cyclohexane à différentes concentration.

C_0	θ	B	$\frac{1}{B} = \frac{k_{LDF}}{k_{LDF}(\theta=0)}$	k_{LDF}
<i>ppmv</i>	—	—	—	s^{-1}
200	0,38	0,73	1,37	0,000855
400	0,55	0,59	1,68	0,00105
600	0,64	0,51	1,96	0,001215
800	0,71	0,45	2,21	0,00138
1000	0,75	0,41	2,45	0,00153
1600	0,83	0,32	3,10	0,001935
2000	0,86	0,29	3,50	0,002175
3000	0,90	0,23	4,42	0,002745
4000	0,92	0,19	5,27	0,003285

Tableau 6.6 – Evolution de la constante cinétique LDF effective avec le taux de remplissage

Ce résultat est illustré sur la figure 6.3.2.

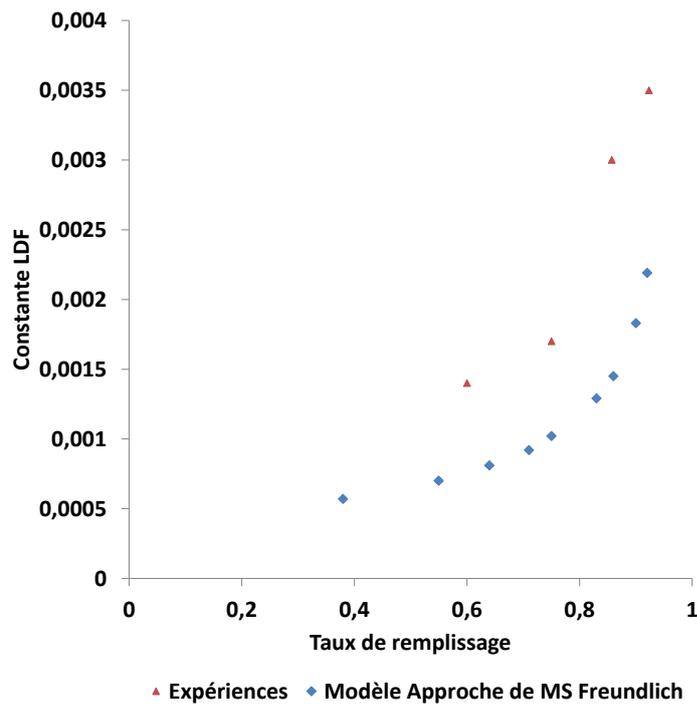


Figure 6.3.2 – Recours au formalisme de MS avec l'équilibre de Freundlich pour déterminer l'évolution de la constante LDF du cyclohexane.

Le modèle et l'expérience ne sont pas parfaitement confondus mais la démarche

permettrait d'expliquer quantitativement l'évolution de k_{LDF} pour l'ensemble des COVs suivants : le cyclohexane, l'heptane, l'éthanol, l'acétone, le 1-Chloropentane, le 2-Chloroisobutane.

En procédant de la même manière pour l'heptane, les constantes cinétiques obtenues à taux de remplissage nul sont les suivantes :

$$\begin{cases} \text{Cyclohexane} & k_{LDF}(\theta = 0) = 0,00041 \text{ s}^{-1} \\ n - \text{Heptane} & k_{LDF}(\theta = 0) = 0,00039 \text{ s}^{-1} \end{cases} \quad (6.3.2)$$

L'approche adoptée permet d'expliquer le cas n°1. Elle a néanmoins tendance à sous estimer la valeur des constantes LDF. Le choix mathématique du modèle de Freundlich n'est pas anodin car il est le seul modèle issu de la théorie du potentiel dont le facteur de correction est indépendant du taux de remplissage, rendant la loi LDF applicable.

D'autres hypothèses peuvent expliquer le cas n°1 à savoir la croissance de la constante LDF avec le taux de remplissage :

- 1- L'adsorption étant hétérogène, des défauts de structure peuvent contraindre la diffusivité des polluants du cas n°1 aux faibles pressions. Ceux-ci présentent d'ailleurs des tailles de molécules importantes.
- 2- L'affinité adsorbant-adsorbat étant forte, le dégagement de chaleur à l'échelle du micropore est important. Cela vient perturber localement la température et par conséquent la diffusivité de surface : l'élévation de température est d'autant plus importante que la concentration C_0 en adsorbat est importante ce qui expliquerait l'augmentation de la diffusivité de surface qui suit une loi d'Arrhénius.
- 3- La forme constante du front n'est pas établie dans le cas n°1.

Le modèle numérique développé nous a permis de mener une étude enrichissante sur le transfert de matière des COVs en milieu microporeux. Nous étudions dans la suite la possibilité d'avoir recours à un modèle dynamique simple et performant : il s'agit de l'équation de LeVan.

6.4 Modélisation des fronts de percée par l'équation du front stable-LDF

L'équation LDF-front stable (« stable » est connu en anglais sous le nom « constant pattern ») fournit la forme asymptotique du front de concentration dans la colonne d'adsorption. Rappelons qu'un front stable, c'est-à-dire qui a une forme constante en se propageant dans la colonne, se forme par effets opposés de l'isotherme courbée qui tend à produire un front de type choc et la cinétique de transfert de matière (et aussi la dispersion axiale) qui tend à l'étaler. En principe, le front stable n'est atteint qu'après une longueur infinie de colonne (forme asymptotique). En pratique, dans la plupart des cas, quelques cm suffisent.

A la sortie du filtre ou de la colonne, l'équation s'écrit :

$$t = t_s - \frac{1}{k_{LDF}} \left(1 + \frac{1}{1-R} \ln \left(\frac{1-X}{X^R} \right) \right) \quad (6.4.1)$$

Cette équation a été présentée dans le chapitre 4 dans la partie 4.4.3.2.R le facteur de séparation et X la concentration adimensionnelle :

$$R = \frac{1}{1+KC_0}$$

$$X = \frac{C}{C_0}$$

Les temps stœchiométriques t_s ont été calculés à partir des bilans de matière réalisés sur les fronts de percée expérimentaux. Les hypothèses sur lesquelles est basée la solution analytique sont les suivantes :

- 1- L'équilibre d'adsorption est décrit par le modèle de Langmuir
- 2- L'écoulement du gaz dans la colonne est piston : l'effet de la dispersion axiale est négligeable sur l'étalement des fronts de percée
- 3- La forme du front est constante à la sortie du lit de charbon actif
- 4- L'adsorption est isotherme

La validation de ce modèle passe par une étape de vérification des hypothèses. Nous nous intéressons tout d'abord à l'aspect négligeable de la dispersion axiale.

6.4.1 Dispersion axiale et étalement des fronts de percée

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'effet de la dispersion axiale sur l'étalement des fronts de percée. Pour ce faire nous étudions certains cas extrêmes répertoriés dans le tableau 6.7 suivant :

<i>Cas</i>	<i>K</i>	<i>C</i> ₀	<i>k</i> _{LDF}	<i>D</i> _{ax}
-	<i>ppmv</i> ⁻¹	<i>ppmv</i>	<i>s</i> ⁻¹	<i>m</i> ² <i>s</i> ⁻¹
1	0,003	500	0,003	0
2	0,003	500	0,003	10 ⁻⁴
3	0,003	6000	0,003	0
4	0,003	6000	0,003	10 ⁻⁴
5	0,0005	500	0,003	0
6	0,0005	500	0,003	10 ⁻⁴
7	0,0005	6000	0,003	0
8	0,0005	6000	0,003	10 ⁻⁴
9	0,003	500	0,0005	0
10	0,003	500	0,0005	10 ⁻⁴
11	0,003	6000	0,0005	0
12	0,003	6000	0,0005	10 ⁻⁴
13	0,0005	500	0,0005	0
14	0,0005	500	0,0005	10 ⁻⁴
15	0,0005	6000	0,0005	0
16	0,0005	6000	0,0005	10 ⁻⁴

Tableau 6.7 – Etude de 16 cas critiques

La constante K de l'isotherme de Langmuir utilisée a été choisie égale à $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$ ou $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ qui représentent les deux extrêmes rencontrés dans notre étude. La concentration minimale utilisée est 500 ppm, la concentration maximale est 6000 ppmv. Le coefficient LDF a été varié entre $3 \cdot 10^{-4}$ et $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Les valeurs utilisées pour la dispersion axiale sont 0 et $10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$. La quantité maximale adsorbée q_m est fixée à $5 \text{ mol}/\text{kg}$. Les figures 6.4.1 et 6.4.2 illustrent ces résultats en proposant une comparaison entre les cas avec ou sans dispersion axiale.

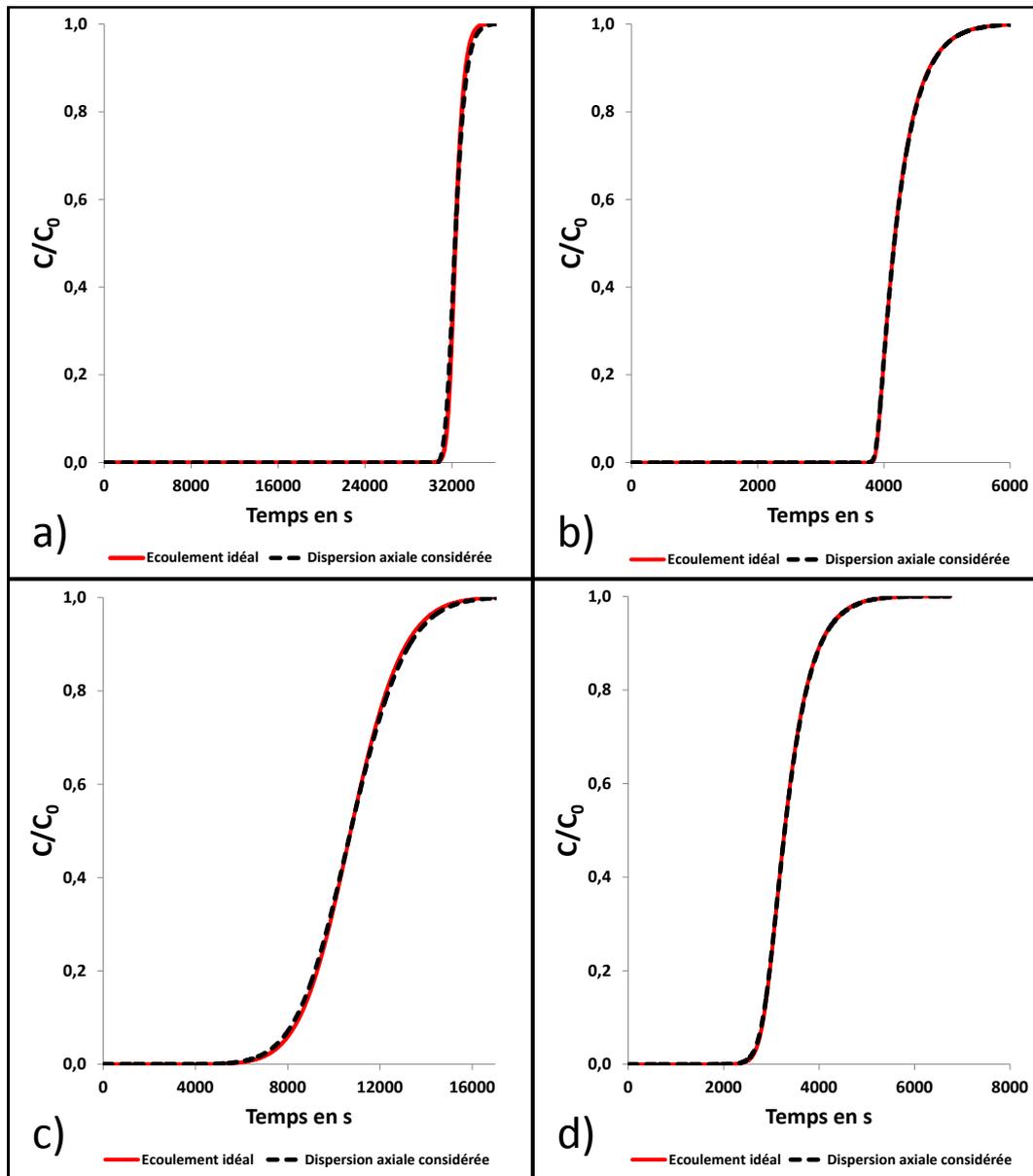


Figure 6.4.1 – Comparaison entre les fronts de percée avec et sans dispersion axiale
 a) cas 1 et 2, b) cas 3 et 4
 c) cas 5 et 6, d) cas 7 et 8

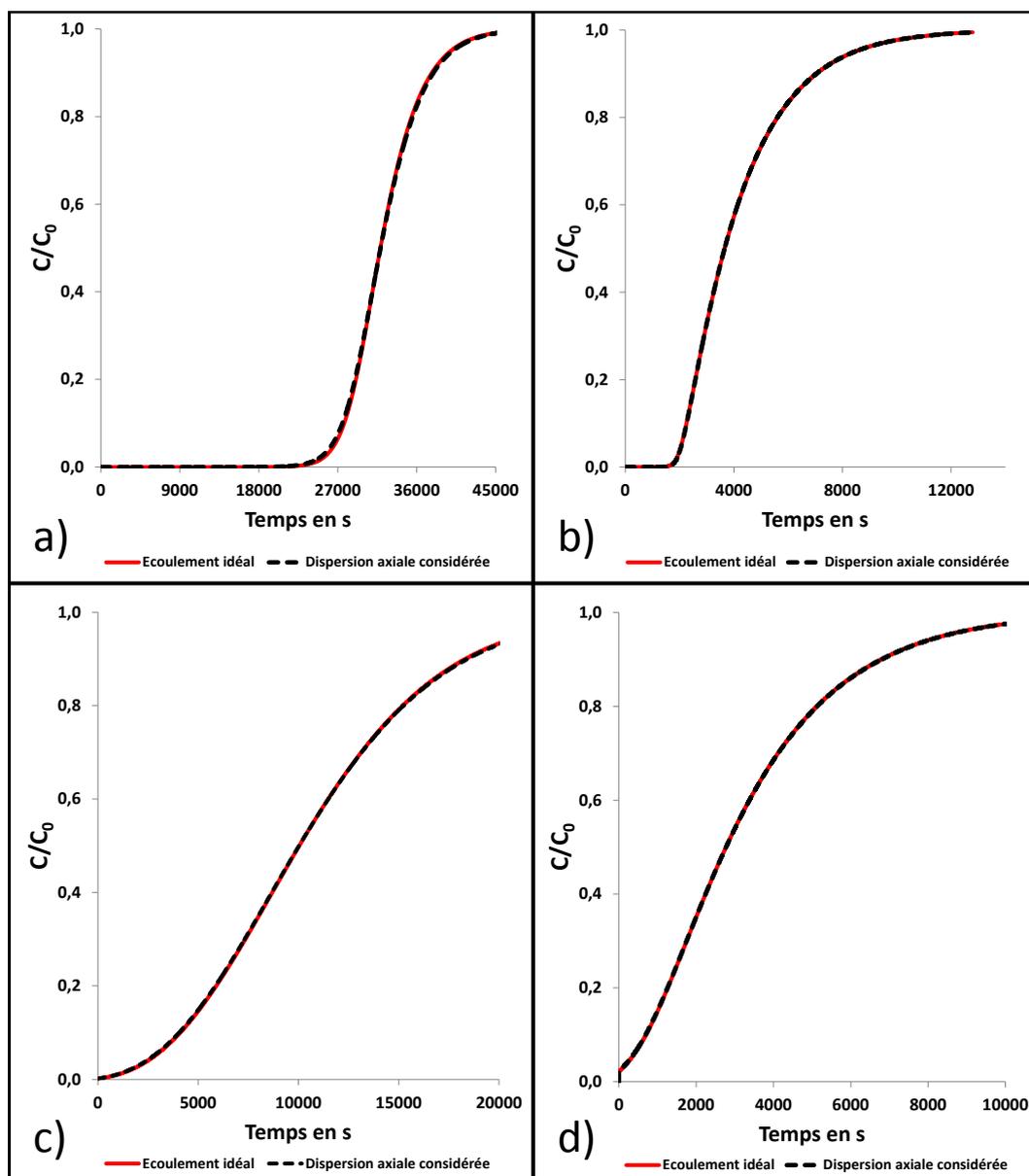


Figure 6.4.2 – Comparaison entre les fronts de percée avec et sans dispersion axiale
 a) cas 9 et 10, b) cas11 et 12
 c) cas13 et 14, d) cas15 et 16

L'ensemble de ces simulations montrent que la dispersion axiale n'a pas d'impact sur l'étalement des fronts de percée dans nos conditions : l'équation du front LDF-stable est donc légitime à condition que la forme constante du front asymptotique soit établie. C'est ce que nous allons étudier dans la prochaine partie.

6.4.2 Critère certifiant l'établissement de la forme constante

La longueur de la colonne d'adsorption n'étant pas infinie, la forme asymptotique et la forme réelle du front de percée ne sont jamais parfaitement superposées. Pour juger si la forme constante est établie, nous proposons d'introduire un critère révélant l'établissement du constant pattern.

Ce critère pourrait consister à comparer tous les fronts de percée simulés aux solutions de l'équation : si les deux résultats sont identiques alors l'équation serait validée. Une autre méthode pourrait consister à examiner les profils de vitesse des concentrations à chaque instant. A partir d'un instant t , la stabilisation des profils de vitesses permettrait de statuer sur l'établissement de la forme constante.

Une fois établie, cette forme asymptotique se déplacerait pour toutes les concentrations à la même vitesse :

$$u_C = u_i \frac{1}{1 + \frac{\rho_{app} \Delta q}{\varepsilon \Delta C}} = u_i \frac{1}{1 + \frac{\rho_{app} \Delta q_0}{\varepsilon \Delta C_0}} = u_{C_0} \quad (6.4.2)$$

Cette équation a été présentée au cours du chapitre 1 dans la partie 1.7.2, l'égalité suivante est déduite de l'équation 6.4.2 :

$$\frac{q}{q_0} = \frac{C}{C_0} \quad (6.4.3)$$

Nous allons utiliser cette équation afin de décrire la stabilisation de la forme du front de percée. Nous réalisons des simulations numériques où l'on trace le profil $\frac{q}{q_0} - \frac{C}{C_0}$ en fonction de la longueur du lit (sous forme réduite, x). Une fois ce terme au voisinage de 0, la forme constante est quasiment établie. Nous choisissons la condition suivante pour statuer sur la forme constante du front :

$$\left| \frac{q}{q_0} - \frac{C}{C_0} \right| < 5\% \quad (6.4.4)$$

Résultats

Nous avons simulé l'ensemble des fronts de percée réalisés au laboratoire. Ce travail conséquent nous a permis de confirmer l'établissement de la forme constante dans la colonne d'adsorption dans l'ensemble des situations. Nous présentons quelques résultats sur les prochaines figures.

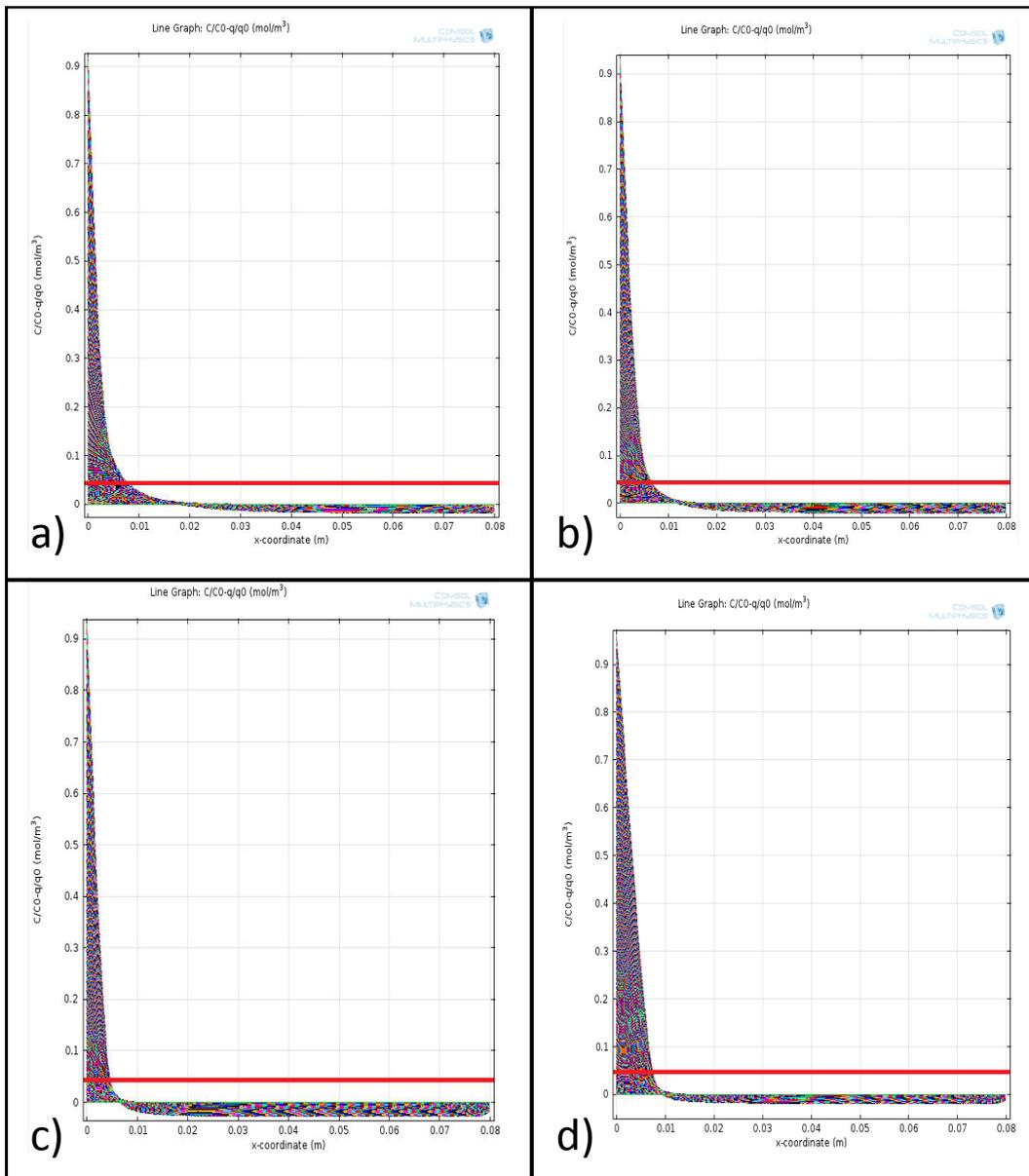


Figure 6.4.3 – Etablissement de la forme constante pour le cyclohexane
a) $C_0 = 500 \text{ ppmv}$, b) $C_0 = 1000 \text{ ppmv}$, c) $C_0 = 2000 \text{ ppmv}$, d)
 $C_0 = 4000 \text{ ppmv}$

6.4 Modélisation des fronts de percée par l'équation du front stable-LDF

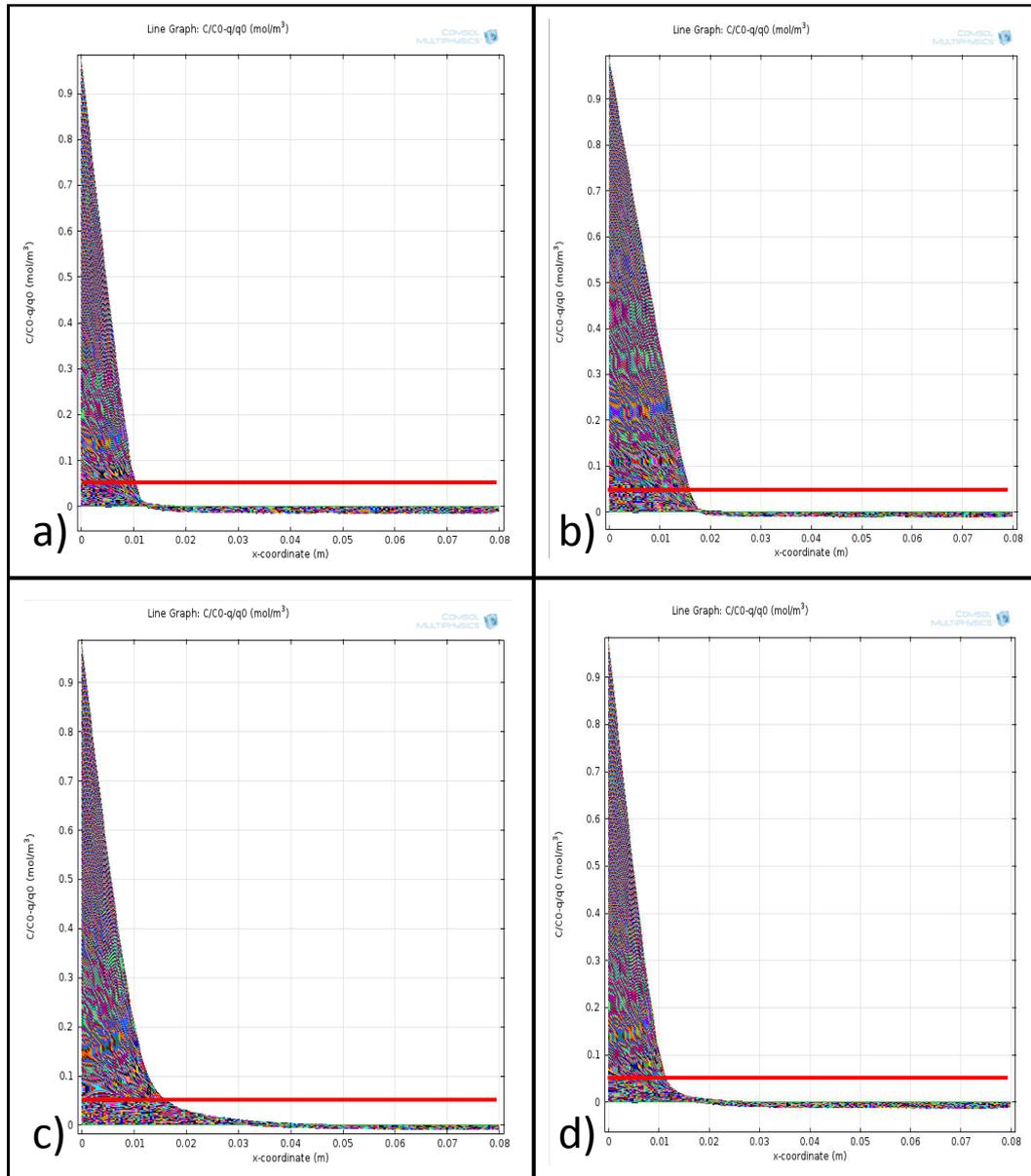


Figure 6.4.4 – Etablissement de la forme constante pour le MIBK et le 1-chloropentane

Les figure 6.4.3 ci-dessus représente l'évolution de la quantité calculée à tous les instants en fonction de z pour le cyclohexane. Ces simulations permettent de conclure que la forme constante est établie à $z \approx L/8$. Pour le MIBK et le 1-chloropentane les simulations permettent de conclure que la forme constante est établie à $z \approx L/4$.

On en conclut que la forme stable est établie dans les cas étudiés dans ce mémoire à savoir pour des abscisses supérieures à 2 cm, .

6.4.3 Adsorption isotherme

Nous étudions dans cette partie l'aspect isotherme de l'adsorption. La colonne est considérée adiabatique avec équilibre thermique gaz-solide. L'isotherme utilisée est DR. On étudiera le cas du cyclohexane. Les quatre situations étudiées sont précisées dans le tableau 6.8.

Cas N°	C_0 (ppmv)	k (s^{-1})
1	500	0,0014
2	1000	0,0017
3	2000	0,003
4	4000	0,0035

Tableau 6.8 – Cas étudiés de l'adsorption isotherme du cyclohexane

On considère la chaleur d'adsorption non-constante, fonction du taux de remplissage. Le calcul de la chaleur isostérique d'adsorption a été réalisé à partir de l'équation 5.6.15 du chapitre 5. Connaissant les paramètres de DR et le coefficient de dilatation δ , la chaleur d'adsorption est modélisée par :

$$-\Delta H_{ads} = 30000 \exp\left(-\sqrt{\frac{C \text{ (ppmv)}}{75}}\right) + 15000 \quad (6.4.5)$$

Conformément aux remarques effectuées dans le chapitre 5, la chaleur isostérique d'adsorption décroît avec le taux de remplissage. La capacité calorifique de la phase adsorbée à pression constante du cyclohexane est fixée à $C_p = 1859 \text{ J/kg/K}$

La figure 6.4.5 montre les résultats des simulations.

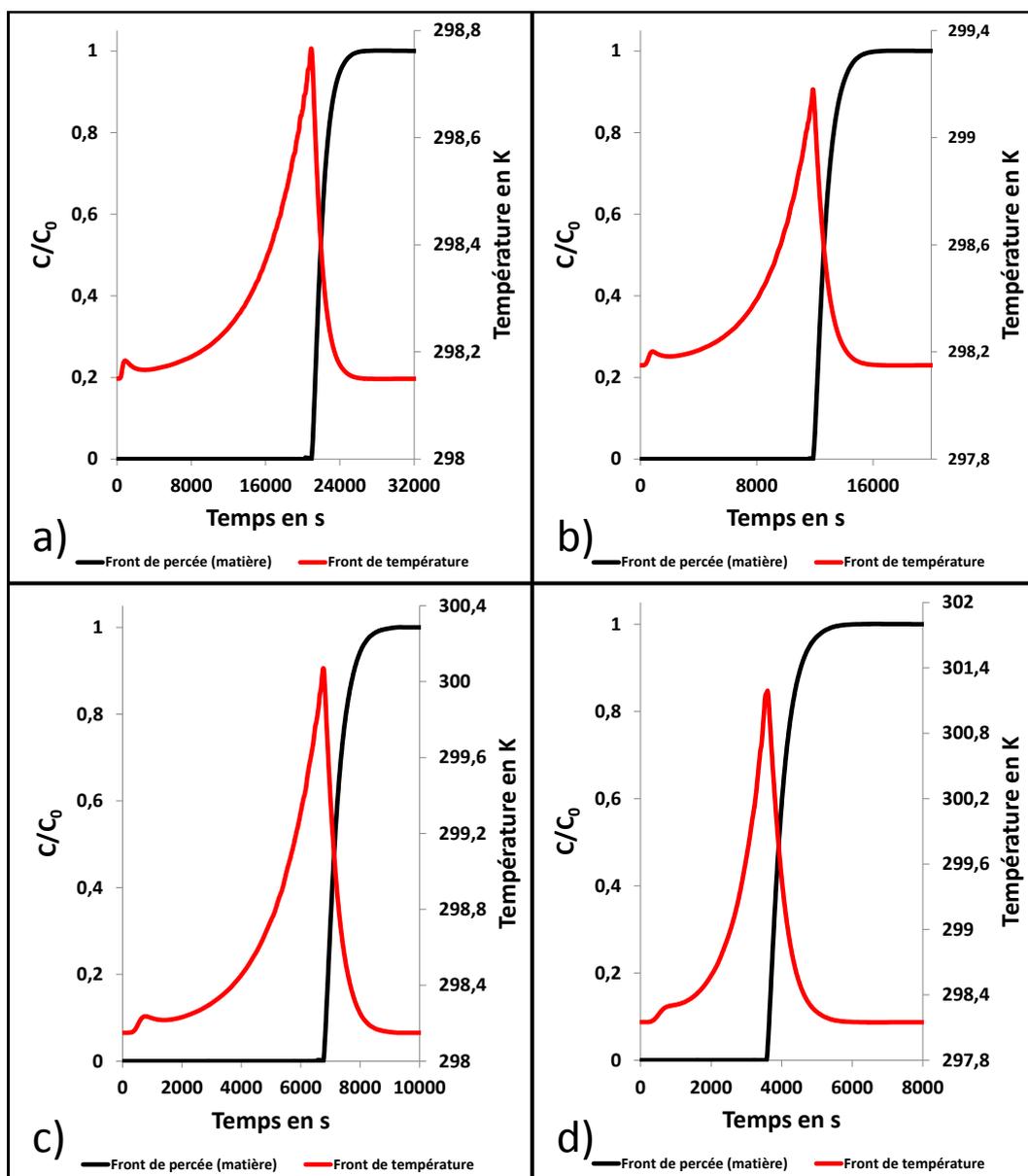


Figure 6.4.5 – Adsorption dynamique non isotherme du cyclohexane

- a) Cas n°1 , b) Cas n°2
c) Cas n°3, d) Cas n°4

Nous constatons que pour les concentrations les plus importantes, l'élévation de température ne dépasse pas les 4 degrés. Ce résultat nous permet de considérer que l'adsorption est quasi isotherme.

6.4.4 Résultats du modèle

Le critère du constant pattern étant vérifié, nous comparons dans ce paragraphe le modèle développé aux simulations numériques du paragraphe 6.2.2. La solution analytique fournit des résultats identiques en tous points à ceux qui ont été obtenus avec le modèle numérique. La figure 6.4.6 illustre la comparaison entre le modèle de LeVan (équation 6.4.1) et les résultats expérimentaux. Cela permet de conclure que le modèle considéré pour les COV peut-être isotherme.

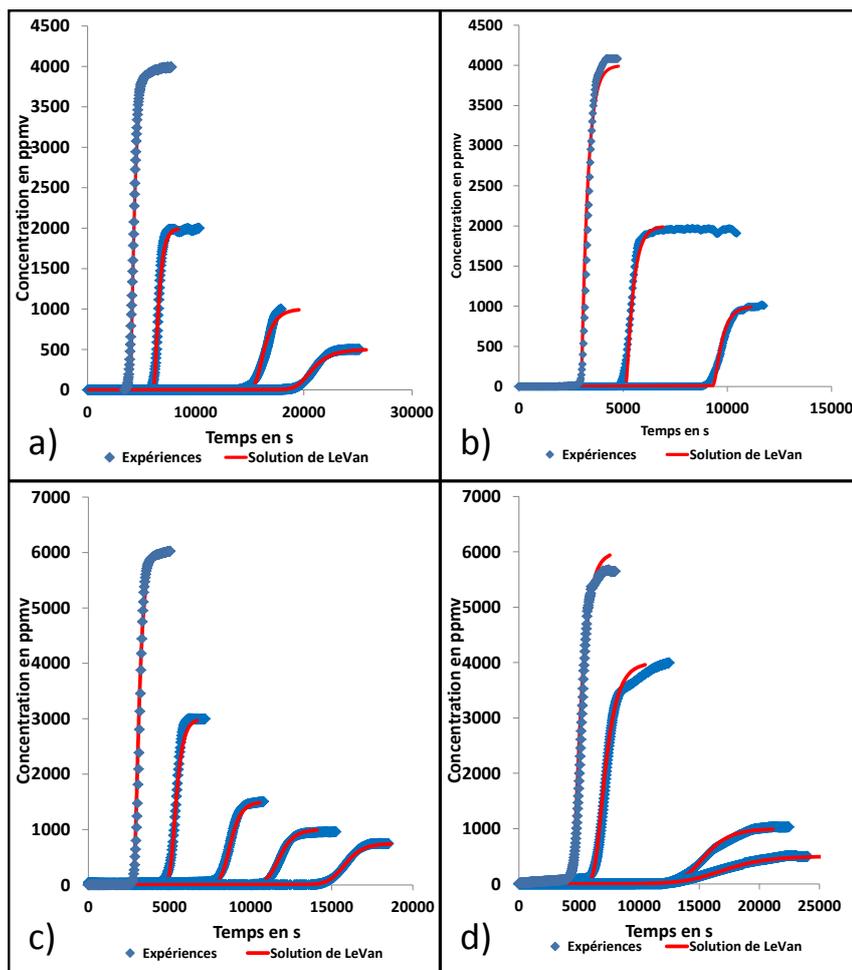


Figure 6.4.6 – Fronts de percée expérimentaux et analytiques (solution de LeVan)
 a) Cyclohexane, b) N-heptane
 c) Acétone, d) Ethanol

6.4.5 Conclusion

L'équation de front LDF-front stable constitue un outil simple et performant pour la modélisation de l'adsorption dynamique de COV sur lit fixe de charbon actif. Toutes les hypothèses ont été vérifiées dans cette section ce qui nous permet de valider l'équation analytique du front stable-LDF en vue de la prédiction des temps de percée sur la colonne de laboratoire.

Dans la suite, nous nous interrogeons sur la validité des hypothèses concernant cette fois les cartouches de masque à gaz.

6.5 Fronts de percée monoconstituant sur cartouche de masque à gaz

6.5.1 Validité du modèle LDF - front stable: résultats expérimentaux et du modèle sur cartouche réelle

Pour étudier la validité de l'équation LDF-front stable, nous avons choisi de travailler sur le produit de référence à savoir le cyclohexane. Par conséquent nous avons réalisé des mesures de fronts de percée sur le banc INRS avec des cartouches réelles de marque Spérian contenant le charbon actif à l'étude. Il y a deux modèles de cartouches Spérian : les grandes cartouches sont des galettes en inox qui contiennent environ 250 g de charbon actif tandis que les plus petites cartouches en plastiques contiennent environ 150 g.

Le détail des conditions des expériences est donné dans le chapitre 4 « Matériels et méthodes ». Dans cette nouvelle configuration expérimentale, les temps stœchiométriques sont nettement plus importants du fait de la grande masse d'adsorbant contenue dans la cartouche. Cette réalité se traduit par des temps d'expériences dépassant 12 voire même 14 heures pour obtenir un front de percée complet aux concentrations inférieures ou égales à 500 ppmv. Pourtant, l'intégralité du front s'avère être indispensable pour accéder aux informations suivantes : la quantité adsorbée à l'équilibre (restituée par bilan de matière sur le front de percée complet), le coefficient k_{LDF} si le modèle est applicable, le coefficient k_{LDF} et le coefficient de dispersion axiale D_{ax} si le modèle de front stable n'est pas applicable pour des raisons d'écoulement (présence de dispersion axiale significative). Cette démarche nécessite néanmoins plusieurs manipulations afin de procéder à l'optimisation à deux paramètres.

Les fronts de percée ont été réalisés à des concentrations de 1000, 4000 et 6000

ppmv. Ces expériences nous ont fourni l'opportunité de vérifier avec succès une nouvelle fois l'équilibre d'adsorption mesuré par méthode gravimétrique à 4000 ppmv et par la méthode des fronts de percée. Pour autant, le modèle n'est pas prédictif. Les fronts de percée expérimentaux sont parfaitement représentés à partir de l'équation de LeVan comme le montre la figure 6.5.1. A 6000 ppmv, le coefficient LDF vaut $0,0011\text{ s}^{-1}$. Toutefois, cette valeur est trois fois inférieure à la valeur mesurée à 4000 ppmv sur la colonne de laboratoire ($0,0035\text{ s}^{-1}$).

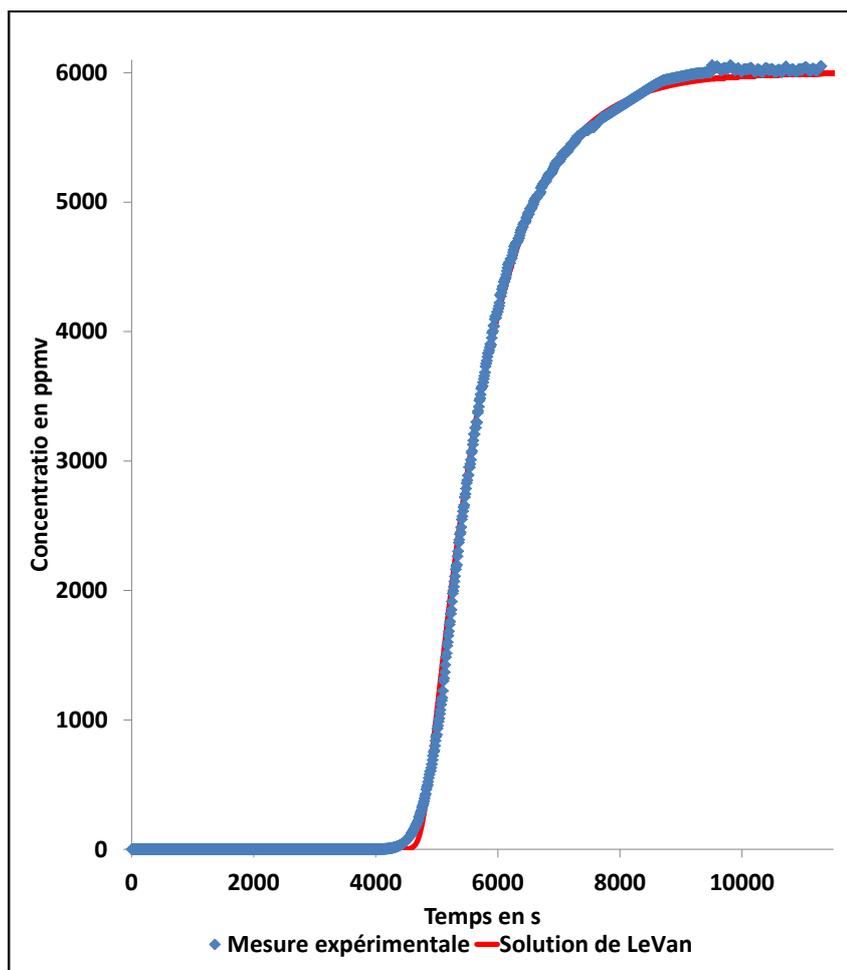


Figure 6.5.1 – Front de percée de cyclohexane à 6000 ppmv sur cartouche de masque à gaz

A 1000 ppmv, la valeur est aussi largement inférieure. Ainsi, même si nous sommes parvenus à représenter parfaitement la courbe de percée expérimentale, nous constatons une très grande différence de la valeur du coefficient d'un montage expérimental à l'autre. Ceci peut remettre en question, pour la cartouche, une ou

plusieurs des trois hypothèses à la base du modèle : adsorption isotherme, forme du front est constante en sortie, écoulement non piston. Ces points sont étudiés dans la suite.

6.5.2 Réacteur non isotherme

Sur la colonne de laboratoire, l'adsorption était sensiblement isotherme. Peut-on faire la même hypothèse sur une cartouche réelle dont le diamètre est plus large ? Pour répondre à cette question, nous simulons un front de percée de cyclohexane à 6000 ppmv sur une cartouche de masque à gaz de 235 g et de 10 cm de diamètre à un débit de 30 L /min avec le coefficient LDF que nous avons déterminé sur la colonne. Ce modèle numérique reprend les mêmes hypothèses que le modèle LDF-front stable mais avec en plus un bilan thermique. La figure 6.5.2 illustre les résultats de la simulation comparés au front expérimental. D'abord on voit une élévation de température qui n'excède pas les 5°C.

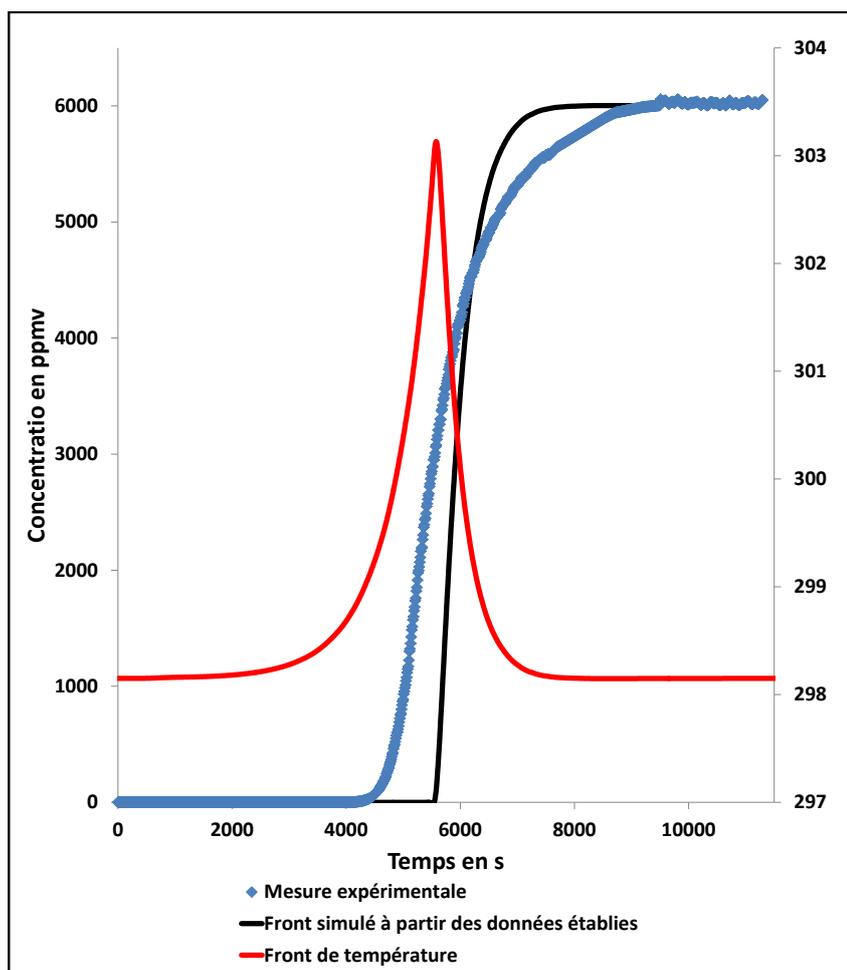


Figure 6.5.2 – Adsorption non isotherme sur cartouche Spéria inox, comparaison entre la théorie et l’expérience

Par conséquent, l’adsorption peut être considérée isotherme. Ensuite, le front de percée calculé est plus raide que le front expérimental. Si l’on admet que le coefficient doit être le même puisqu’il ne dépend que du charbon et du corps, l’étalement plus important du front expérimental est dû à un autre phénomène : soit la forme asymptotique du front n’est pas établie à la sortie, soit l’écoulement du gaz dans la cartouche n’est pas piston.

6.5.3 Etablissement de la forme constante (front stable)

Dans cette partie, l’intérêt d’avoir judicieusement introduit un critère afin de statuer sur l’établissement de la forme stabilisée du front de matière prend tout son

sens : la même simulation en conditions isothermes nous permet de mettre en évidence une forme de front assez éloignée de la forme asymptotique puisque $\left| \frac{q}{q_0} - \frac{C}{C_0} \right| > 5\%$. C'est la figure 6.5.3 qui va nous permettre de procéder à cette conclusion déterminante :

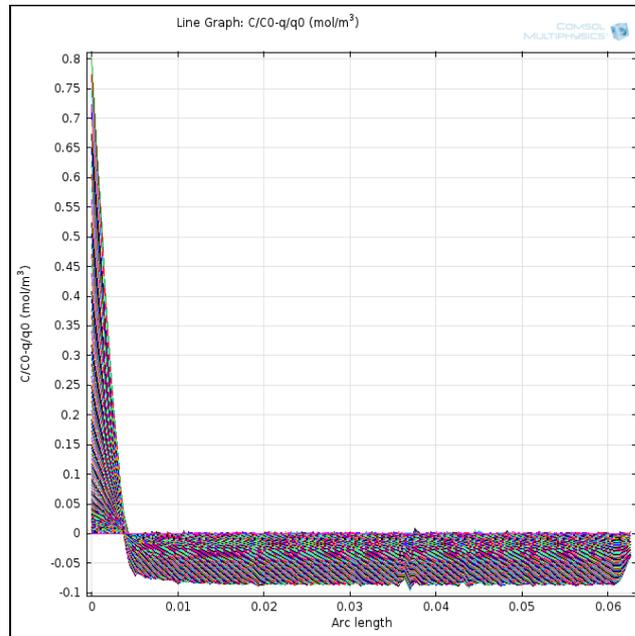


Figure 6.5.3 – Ecart entre la forme du front réel et la forme asymptotique

En effet la forme constante du front n'est pas établie pour $k_{LDF} = 0,003 \text{ s}^{-1}$. Ce résultat a des conséquences sur l'étalement du front de matière qui est, de fait, plus raide. Par conséquent, la constante LDF obtenue par optimisation à partir de l'équation de LeVan ne permet pas une mesure fiable du transfert de matière intra-grain. Lorsque nous utilisons le modèle de LeVan avec $k_{LDF} = 0,0011 \text{ s}^{-1}$, nous supposons donc une forme stabilisée ce qui semble faux. Ce résultat peut expliquer la faible valeur de la constante de transfert ajustée qui permettrait de compenser la raideur du front de percée qui n'est pas encore stabilisé expérimentalement. En conclusion, nous sommes donc amenés à envisager un autre phénomène permettant d'expliquer l'étalement du front de percée : c'est l'écoulement du fluide.

6.5.4 Ecoulement du fluide dans une cartouche de masque à gaz

La dispersion axiale dans ce cas d'étude pourrait-elle expliquer à elle seule la dispersion du front de matière ? Nous adoptons dans cette partie l'approche suivante :

ajuster le terme de dispersion axiale sans modifier la constante cinétique LDF pré-déterminée sur la colonne du LRGP. La figure 6.5.4 met en évidence l'influence de la dispersion axiale sur l'étalement du front de percée simulé.

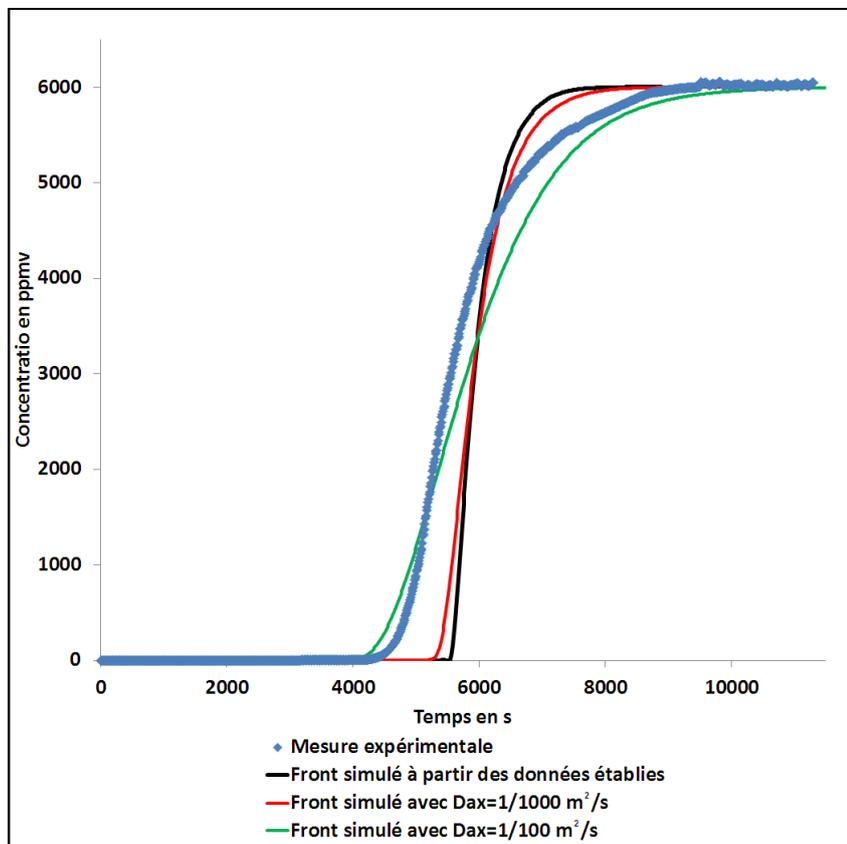


FIGURE 6.5.4 – Prise en considération de la dispersion axiale dans le modèle numérique

Cette figure montre que notre approche est insuffisante pour représenter correctement l'écoulement du fluide dans le lit fixe. Mais l'influence de la dispersion axiale est visible et significative. Il faut donc en tenir compte en sachant qu'une valeur supérieure à $10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ est extrêmement élevée. Cette dernière se situe plutôt entre $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ et $10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ [14-18].

En gaz, la dispersion axiale est faible. Les seuls problèmes possibles concernant l'étalement du front sont liés à l'établissement de la forme constante et aux entrées-sorties de la cartouche, c'est-à-dire si le fluide est bien distribué et bien collecté sur toute la section.

Il est clair que l'écoulement dans la cartouche est méconnu, de récentes études menées par Hashisho [1] montrent clairement l'impact de l'écoulement du fluide dans le milieu poreux ce qui, à l'avenir, nous suggère d'envisager une modélisation 2D de l'hydrodynamique du fluide au sein du lit fixe. Cette approche permettrait de lever un verrou scientifique de l'étude consacrée à la détermination des temps de claquages par les préventeurs du travail [19].

6.5.5 Validité d'un modèle d'adsorption 1D dynamique isotherme prédictif : utilisation pour l'INRS

Suite à l'étude réalisée, nous posons la question de la validité d'un modèle purement prédictif permettant à l'INRS de fournir des temps de percée aux industriels sans réaliser d'études expérimentales complémentaires dans ce paragraphe.

Compte tenu des différents efforts déployés, nous sommes à présent en mesure de proposer un modèle prédictif et de discuter de ses limites d'utilisation. Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- 1- Le modèle de DR est utilisé pour prévoir l'équilibre d'adsorption de tous les COV. Cela nécessite de réaliser une isotherme d'adsorption du cyclohexane sur le charbon actif contenu dans la cartouche de masque à gaz. Nous avons pu montrer les deux limites de ce modèle : la première est que le volume microporeux disponible n'est le même pour tous les adsorbats ce qui engendre des écarts sur la quantité maximale adsorbée de plus ou moins 25%. La deuxième limite est l'incertitude de calcul du coefficient d'affinité β qui, d'une corrélation à l'autre, peut varier de 10 à 20% ce qui engendre des écarts de prévisions importants aux faibles concentrations en adsorbat comme détaillé dans le chapitre 2.
- 2- Le transfert de matière limitant est la diffusion de surface qui est supposée Fickienne en utilisant l'approche Linear Driving Force. Par principe de précaution, nous retenons pour chaque simulation la plus faible constante cinétique relative à chaque constituant rencontrée au cours de l'étude à savoir $k_{LDF} = k_{min}$.
- 3- Les volumes morts dans la cartouche de masque à gaz sont négligés.
- 4- La forme constante du front de concentration dans la colonne n'est pas établie et la dispersion axiale vaut $D_{ax} = 10^{-4}m^2/s$.
- 5- L'adsorption est isotherme.

Comparaisons des résultats expérimentaux et des simulations

La figure 6.5.5 présente un exemple de fronts de percée simulés comparés aux fronts de percée expérimentaux (colonne LRGP) du MIBK. Les autres figures sont disponibles en annexe G.

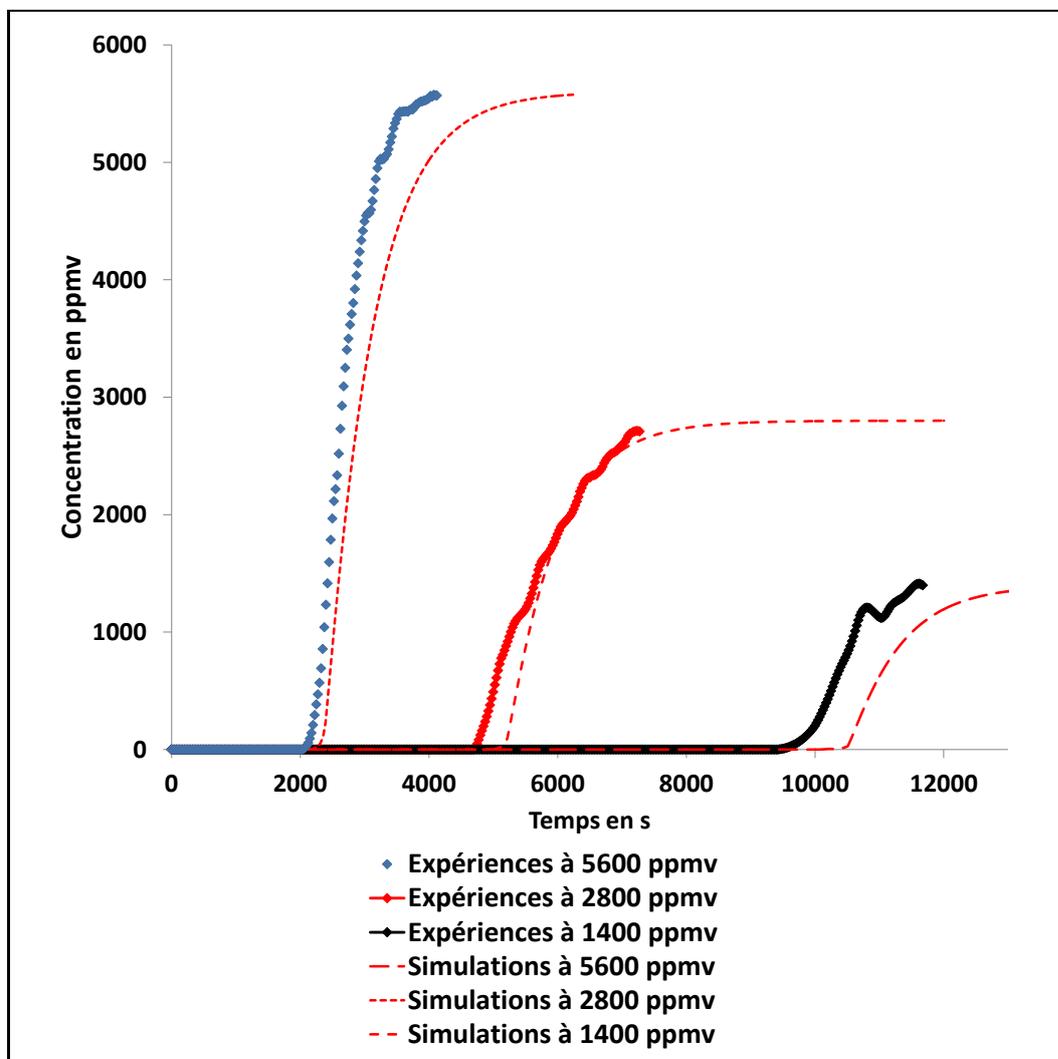


FIGURE 6.5.5 – Fronts de percée expérimentaux et théoriques du MIBK

Les cas du MIBK et du 1-Chloropentane illustrés sur la figure en annexe G montrent que le modèle fournit une prévision à 10% près, mais le modèle développé ne sous estime pas nécessairement le temps de claquage. Ce résultat est clair sur le front de percée du MIBK à 1400 ppmv.

Pour le MEK, le Cyclohexane et le 2-Chloroisobutane, 8 fronts de percée sur 11 fournissent de très bon résultats (moins de 10% d'erreur). A noter que la prévision aux très faibles concentrations est problématique comme expliqué dans le chapitre 2, ce qui explique les quelques 20 % d'erreur à 500 ppmv. Dans un cas le temps est surestimé, dans l'autre le temps est sousestimé ce qui signifie qu'il n'est pas possible d'établir une règle systématique.

Pour le Dichlorométhane, le fait d'avoir pris comme molécule de référence le cyclohexane engendre une sousestimation systématique de 10% à 30% de l'équilibre d'adsorption et du temps de percée. Nous retenons de cette dernière figure que l'utilisation du modèle de D-R ne peut pas être cohérente si le volume microporeux disponible est constant pour tous les COV à l'étude. Si l'utilisation d'une constante par produit ne permet pas une excellente prévision, elle constitue un meilleur outil pour prévoir le temps de claquage conformément au principe de précaution puisque cela sousestime le temps de percée du filtre anti-gaz.

Une figure supplémentaire en annexe G présente les résultats des COV suivants : Acétone, Acétonitrile, Ethanol, Heptane. Pour ces 4 derniers constituants, le choix du volume microporeux constant dans le modèle de D-R engendre également des écarts avec la quantité adsorbée de l'ordre de 20 à 30% ce qui explique les écarts entre la prévision et l'expérience. Lorsque la molécule est petite comme dans le cas de l'acétone, nous montrons clairement que le modèle sousestime le temps de claquage. Pour une molécule plus grande comme l'heptane, la quantité adsorbée est surestimée. Globalement, ces résultats sont tout à fait logiques et mettent clairement en évidence les limites du modèle de Dubinin-Raduskevitch.

Ces derniers résultats montrent qu'il serait préférable de choisir un volume microporeux adapté à chaque molécule et de retenir une constante cinétique par constituant. Dans ces conditions, la prévision des temps de percée est comprise entre 5 et 15%. A ce jour, vu le peu de constituants sur lesquels nous avons travaillé, il est difficile de proposer une corrélation permettant de fournir un volume microporeux disponible en fonction des propriétés des molécules (diamètre cinétique, polarisabilité etc...) sans réaliser une excellente caractérisation texturale de l'adsorbant tout comme il est difficile de prévoir la diffusivité microporeuse dans un matériaux adsorbant aléatoire.

Pour rendre ce modèle totalement prédictif et pertinent, la marche à suivre serait la suivante :

- 1- Déterminer la structure du matériau adsorbant (distribution de taille

de pores, connexité)

- 2- Déterminer l'équilibre d'adsorption par simulation moléculaire (Monte Carlo)
- 3- Déterminer la diffusion de surface des molécules d'adsorbat par simulation moléculaire (Kinetics Monte Carlo ou Dynamique Moléculaire)
- 4- Modéliser l'hydrodynamique dans une cartouche de masque à gaz
- 5- Utiliser un modèle d'adsorption dynamique non-isotherme

Les points 2 et 3 sont difficilement applicables aux charbons actifs dans la mesure où la structure poreuse n'est pas nanostructurée. D'autre part, les groupes fonctionnalisés à la surface de l'adsorbant sont à prendre en considération notamment pour expliquer l'adsorption de l'eau.

6.6 Conclusion

Nous avons mesurés des fronts de percée de dix corps à plusieurs concentrations d'entrée sur une colonne de laboratoire et certains sur une cartouche de masque à gaz. Différents modèles ont été testés. Cinq points notables se dégagent de cette étude :

- 1- Le modèle de DR permet un calcul de l'équilibre d'adsorption raisonnable à des concentrations en COV supérieures à 500 ppmv. Cette approche nécessite néanmoins de quantifier au préalable le volume microporeux pour chaque adsorbat, ce n'est donc pas prédictif
- 2- Connaissant l'équilibre DR, il est possible de déterminer les paramètres de Langmuir en vue d'utiliser l'équation du front LDF front stable
- 3- L'application de cette équation sur un front de percée expérimental permet d'ajuster une valeur du coefficient de transfert de matière k_{LDF}
- 4- Un modèle numérique plus complexe incluant de la dispersion axiale a été développé permettant la prédiction des temps de claquages sur une colonne d'adsorption
- 5- Dans une cartouche de masque à gaz, l'écoulement du gaz n'est pas piston et conduit à une dispersion du front (par rapport à une colonne de laboratoire) qui diminue le temps de percée. Il est conseillé de minorer le coefficient de transfert de masse par principe de précaution. Une meilleure connaissance de l'écoulement dans une cartouche de masque à gaz permettrait d'améliorer la prédiction du modèle numérique.

Bibliographie

- [1] LASHAKI M.J., FAYAZ M., NIKNADDAF S. and HASHISHO Z., **Effect of the adsorbate kinetic diameter on the accuracy of the Dubinin–Radushkevich equation for modeling adsorption of organic vapors on activated carbon**, *Journal of Hazardous Materials* (2012), 241–242, 154–163
- [2] QI N., APPEL W.S. and LEVAN M.D., **Adsorption Dynamics of Organic Compounds and Water Vapor in Activated Carbon Beds**, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2006), 45, 2303-2314
- [3] RIBEIRO A.M., SAUER T.P., GRANDE C.A, MOREIRA R.F.P.M., LOUREIRO J.M. and RODRIGUES A.E., *Ind. Eng. Chem. Res.* (2008), 47, 7019-7026
- [4] DELAGE F., PRE P. and LE CLOIREC P., **Mass Transfer and Warming during Adsorption of High Concentrations of VOCs on an Activated Carbon Bed: Experimental and Theoretical Analysis**, *Environ. Sci. Technol.* (2000), 34, 4816-4821
- [5] CHUANG C.L., CHIANG P.C. and CHANG E.E., **Modeling VOCs adsorption onto activated carbon**, *Chemosphere* (2003), 53, 17-27
- [6] MURILLO R., GARCIA T., AYLON E., CALL M.S., NAVARRO, M.V. LOPEZ and MASTRAL A.M., **Adsorption of phenanthrene on activated carbons: Breakthrough curve modeling**, *Carbon* (2004), 42, 2009-2017
- [7] FLETCHER A.J., YUZAK Y. and THOMAS K.M., **Adsorption and desorption kinetics for hydrophilic and hydrophobic vapors on activated carbon**, *Carbon* (2006), 44, 989-1004
- [8] LI L., LIU Z., QIN Y., SUN Z., SONG J. and TANG L., **Estimation of volatile organic compound mass transfer coefficients in the vacuum desorption of acetone from activated carbon**, *J. Chem. Eng. Data* (2010), 55, 4732-4740
- [9] NASTAJ J.F., AMBROZEK B. and RUDNICKA J., **Simulation studies of a vacuum and temperature swing adsorption process for the**

- removal of VOC from waste air streams, *Int. Commun. Heat Mass Transfer* (2006), 33, 80-86
- [10] MALEK A. and FAROOQ S., **Kinetics of hydrocarbon adsorption on activated carbon and silica gel**, *AIChE J.* (1997), 43, 761-776
- [11] LORIMIER C., SUBRENAT A., LE COQ L. and LE CLOIREC P., **Adsorption of Toluene onto Activated Carbon Fibre Cloths and Felts: Application to Indoor Air Treatment**, *Environmental Technology* (2005), 26, 1217-1230
- [12] SHIM W.G., LEE J.W. and MOON H.,W., **Equilibrium and Fixed-Bed Adsorption of n-Hexane on Activated Carbon**, *Separation Science and Technology* (2003), 38, 3905-3926
- [13] CHAUVEAU R., GREVILLOT G., MARSTEAU S. and VALLIERES C., **Values of the mass transfer coefficient of the linear driving force model for VOC adsorption on activated carbons**, *Chemical engineering research and design* (2013), 91, 955-962
- [14] AKOSMAN C. and WALTER J.K., **The role of axial dispersion in fixed beds of reacting solid particles**, *Chemical Engineering and Processing* (2004), 43, 181-185
- [15] R.P.P.L. RIBEIRO, GRAND C.A. and RODRIGUES A.E., **Activated carbon honeycomb monolith – Zeolite 13X hybrid system to capture CO₂ from flue gases employing Electric Swing Adsorption**, *Chemical Engineering Science* (2013), 104, 304-318
- [16] ARIBIKE D. S. and OLAFADEHAN O. A., **Modeling of Fixed Bed Adsorption of Phenols on Granular Activated Carbon**, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* (2008), 42, 257-263
- [17] GUNN D.J., **Axial and radial dispersion in fixed beds**, *Chemical Engineering Science* (1987), 42, 363-373
- [18] ASNINA L. D., KACHMARSKIB K., FEDOROVA A.A., and Chekryshkina Y.S., **Description of the Dynamics of Vapor Adsorption in a Fixed Bed of an Adsorbent Using Various Approximations of the Mixed-Diffusion Model**, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* (2009), 43, 260-267
- [19] INRS, « **PREMEDIA, Logiciel pour la prédiction de la durée d'utilisation d'une cartouche d'APR** », <<https://premedia.inrs.fr/Premedia/jsp/Accueil.jsp>>, 2014

Chapitre 7

Adsorption dynamique de l'eau sur charbon actif

En milieu humide, les préventeurs du travail [1] et certains fabricants [2] prévoient une baisse significative de la performance des cartouches de masque à gaz : la coadsorption eau – COV devient problématique notamment aux fortes humidités tant sur le plan équilibre [3] que cinétique [4]. Pour comprendre la coadsorption eau – COV, il est primordial d'étudier dans un premier temps l'adsorption dynamique de l'eau seule sur charbon actif microporeux.

Les charbons actifs sont des adsorbants hydrophobes pour lesquels l'équilibre de sorption de l'eau à température ambiante peut être décrit par une isotherme de type V dans la classification IUPAC. L'objectif de ce chapitre est de développer un modèle de fronts de percée pour représenter la dynamique de sorption de l'eau sur un lit-fixe d'adsorbant. Pour caractériser la rétention de l'eau sur le charbon actif il convient de distinguer deux mécanismes : l'adsorption multicouche qui est prédominante aux faibles pressions puis la condensation capillaire aux fortes humidités.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la mesure et à la modélisation de l'équilibre d'adsorption. La deuxième partie du chapitre s'intéresse à la détermination expérimentale des constantes LDF inhérentes au transfert de l'eau dans un grain d'adsorbant. Dans la troisième et dernière partie, nous présentons les fronts de percée expérimentaux et procédons à la modélisation de l'adsorption dynamique non-isotherme sur lit fixe de charbon actif. Nous comparons ainsi les résultats aux simulations réalisées sous Comsol Multiphysics. Notre démarche nous permettra de conclure sur la pertinence de notre approche en vue de procéder à la modélisation de l'adsorption dynamique multiconstituant.

7.1 Equilibre d'adsorption de l'eau sur charbon actif

7.1.1 Mesures d'équilibres : résultats expérimentaux

Les isothermes d'adsorption déterminées par méthode gravimétrique ont été mesurées à 40°C, 30°C et 25°C et sont représentées sur la figure 7.1.1. Les isothermes obtenues sont de type V. Elles sont caractéristiques d'un adsorbant microporeux hydrophobe. La température n'a que peu d'influence sur les quantités sorbées.

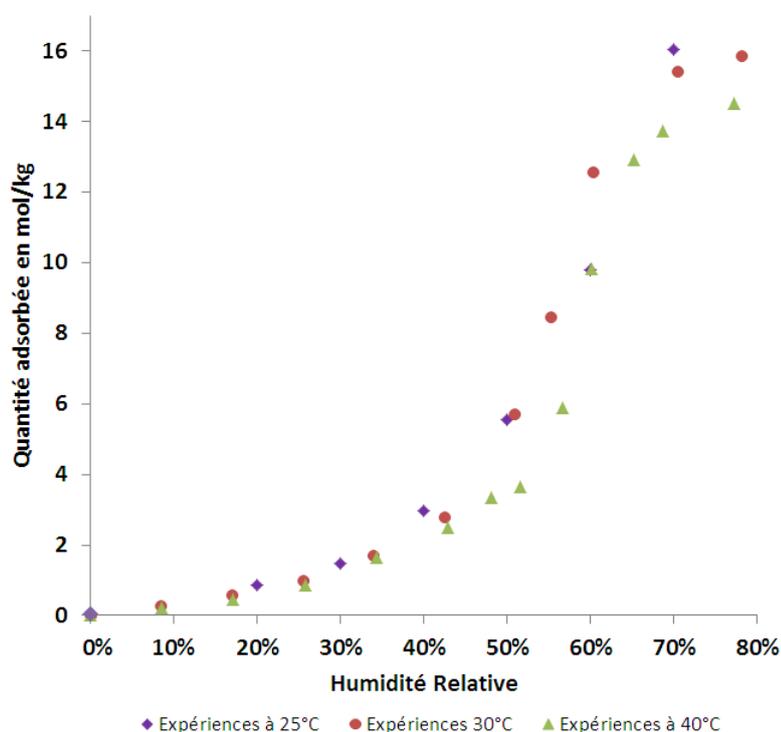


FIGURE 7.1.1 – Isothermes d'adsorption expérimentales de l'eau à 25°C, 30°C et 40°C

Les isothermes sont constituées de deux zones distinctes. Jusqu'à 35% d'humidité relative, l'équilibre est associé au développement d'un film physisorbé multicouche réversible. Pour des humidités relatives plus importantes, la condensation capillaire devient prépondérante.

7.1.2 Modélisation des isothermes à l'aide du modèle de Dubinin – Serpinski

Cette équation à 3 paramètres présentée au chapitre 2 permet d'obtenir un bon modèle d'équilibre pour l'adsorption eau-charbon actif PICA. Son expression est donnée par l'équation 7.1.1 :

$$q_e = \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{k} \left(\frac{1}{cx} + kq_0 - 1 \right) + \sqrt{\frac{1}{k^2} \left(\frac{1}{cx} + kq_0 - 1 \right)^2 + \frac{4q_0}{k}} \right) \quad (7.1.1)$$

Cependant, les paramètres (table 2) sont ajustés (voir figure 7.1.2).

Paramètres	k	q ₀	c
Valeurs	0.018	1.4	1.8

Table 7.1 – Paramètres de l'équation de Dubinin-Serpinski

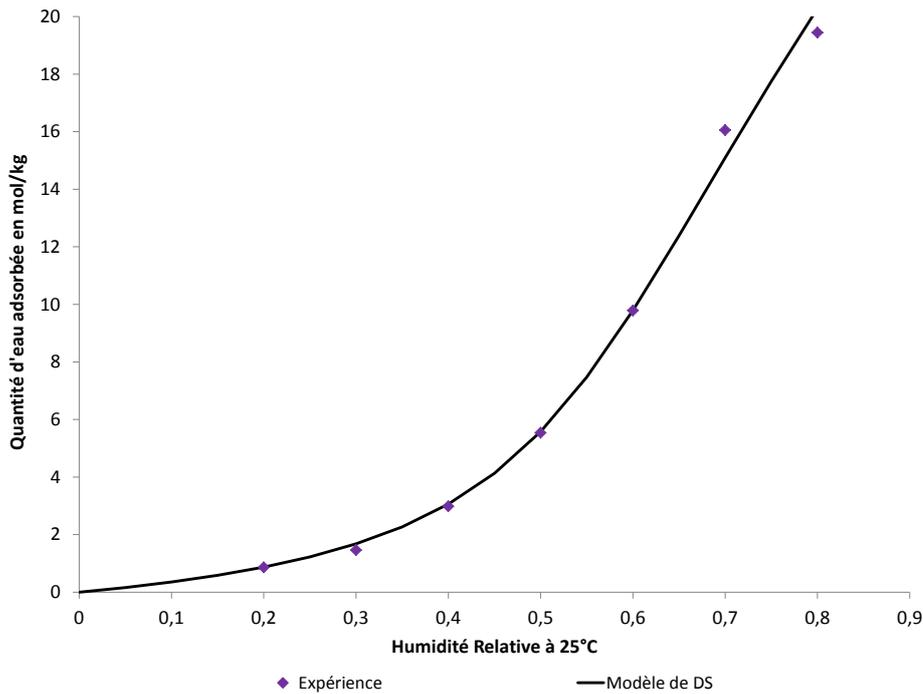


FIGURE 7.1.2 – Isotherme expérimental de l'eau à 25°C (points) et modélisation par l'équation de Dubinin-Serpinski (trait)

Même si cette modélisation permet de représenter exactement l'isotherme expérimentale, les trois paramètres ne sont aucunement prédictifs. Un modèle basé sur la distribution réelle de taille de pores a été développé en se basant sur le modèle BET et sur la loi de Kelvin pour représenter la condensation capillaire.

7.1.3 Construction d'un modèle d'équilibre : sorption de l'eau et structure du charbon actif

7.1.3.1 Adsorption multicouches aux faibles humidités relatives

Les isothermes expérimentales montrent que pour des humidités relatives inférieures à 35%, le phénomène prépondérant est la physisorption réversible d'une multicouche de molécules d'eau. Dans cette région le modèle BET peut-être supposé applicable et nous l'avons utilisé pour décrire l'équilibre d'adsorption aux basses pressions. L'équation s'écrit :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{t}{t_m} = \frac{C_{BET} x}{(1-x)(1+(C_{BET}-1)x)} \quad (7.1.2)$$

x Rapport $p/psat$

t_m Epaisseur d'une couche d'adsorbat en m

q_m Quantité adsorbée monocouche en mol/kg

C_{BET} Constante BET qui a été définie au chapitre 5 selon l'équation :

$$C_{BET} = C_{\infty} \exp\left(\frac{E_1}{RT} - \frac{E_i}{RT}\right) \quad (7.1.3)$$

E_i Energie d'interaction entre la couche $i-1$ et la couche i qui est supposée supérieure à la chaleur de vaporisation pour $i=0$.

Cette énergie est égale à la chaleur de vaporisation E_V pour $i>0$.

R Constante des gaz parfaits en $J/mol/K$

T Température en K

C_{∞} Constante BET à température infinie

Dans cette approche, il est supposé que la dilatation de l'eau adsorbée est négligeable entre 25°C et 40°C, que la chaleur de vaporisation de l'eau est constante et égale à 40500 J/kg sur cet intervalle de température tandis que la quantité maximale adsorbée à la surface du charbon actif est également supposée invariante sur l'intervalle de température considéré. La détermination des paramètres q_m et C_{∞} peut s'opérer en utilisant une méthode de minimisation de sommes de moindres carrés. Connaissant la surface spécifique du charbon actif de l'ordre de 950 m^2/g mesurée par manométrie d'adsorption au diazote à 77K, nous sommes en mesure

de proposer un ordre de grandeur de q_m . L'ordre de grandeur de la chaleur différentielle nette de l'eau sur du charbon actif est également connue. Ici la quantité q_m été estimée à 17 mol/kg , l'énergie E_1 à 60 kJ/mol , la chaleur nette différentielle vaut $19,5 \text{ kJ/mol}$ et la constante C_∞ vaut $6 \cdot 10^{-5}$. Le modèle BET est tracé à 30°C et 40°C sur la figure 7.1.2.

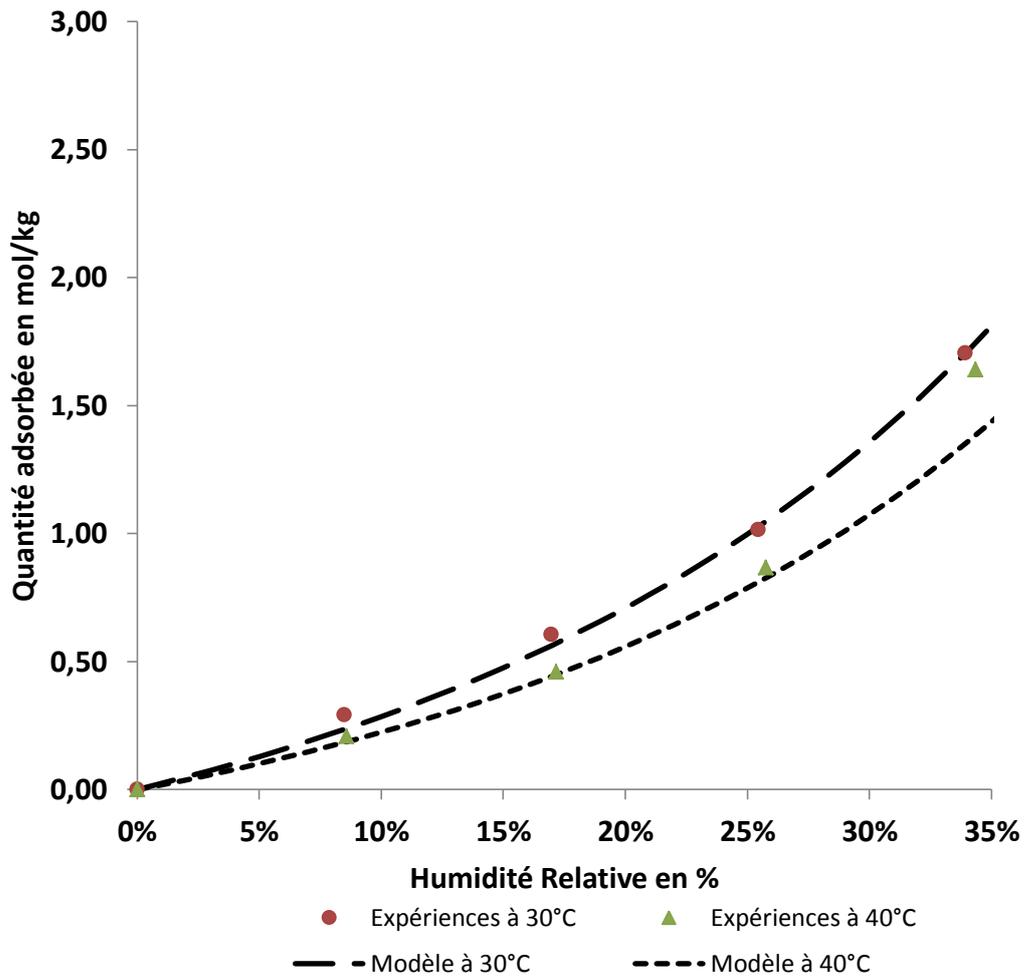


FIGURE 7.1.3 – Modélisation de l'équilibre d'adsorption eau charbon actif à basse pression

La figure 7.1.3 montre une très bonne concordance entre les mesures expérimentales et le modèle BET pour les isothermes à 30°C et 40°C et jusqu'à une humidité relative de 35%. En outre, cette démarche nous permet d'accéder à l'énergie d'adsorption de la première couche E_1 .

Malheureusement le modèle BET ne permet pas de représenter l'isotherme d'adsorption au-delà de 35% d'humidité relative. Pour obtenir un modèle d'isotherme complet, il est nécessaire de s'intéresser au phénomène de condensation capillaire en prenant en considération le développement d'un film multicouche physisorbé. En effet, pour les charbons actifs hydrophobes, la chimie de surface a une faible influence sur l'interaction eau/adsorbant. Selon Do [5], c'est la distribution de la taille des pores qui va influencer l'allure de l'isotherme de sorption de l'eau. Nous allons construire un modèle explicitement fondé sur la distribution de la taille des pores de l'adsorbant. La distribution de la taille des pores de l'adsorbant déterminée dans le chapitre 4 va être utilisée pour développer ce modèle.

7.1.3.2 Evaluation de l'épaisseur du film multicouche physisorbé

La présence de la multicouche physisorbé va diminuer le volume disponible pour la condensation capillaire. Il est donc nécessaire dans un premier temps d'explicitement l'épaisseur t du film adsorbé à partir de l'équation BET. De nombreuses études portées sur des matériaux non poreux ont permis de proposer des expressions de t [6-7]. D.D.Do [5] propose d'accéder à cette valeur à partir de l'équation BET en utilisant la formule 7.1.3.

Dans la figure 7.1.4, le modèle théorique développé reprend la distribution de la taille des pores déterminée dans le chapitre 4. Cette approche permet de prendre en considération les deux phénomènes étudiés permettant une description cohérente des équilibres de type IV ou V. L'approche adoptée met cependant en évidence les limites du modèle proposé dont l'intention première était d'établir un modèle d'équilibre à partir de la structure de l'adsorbant.

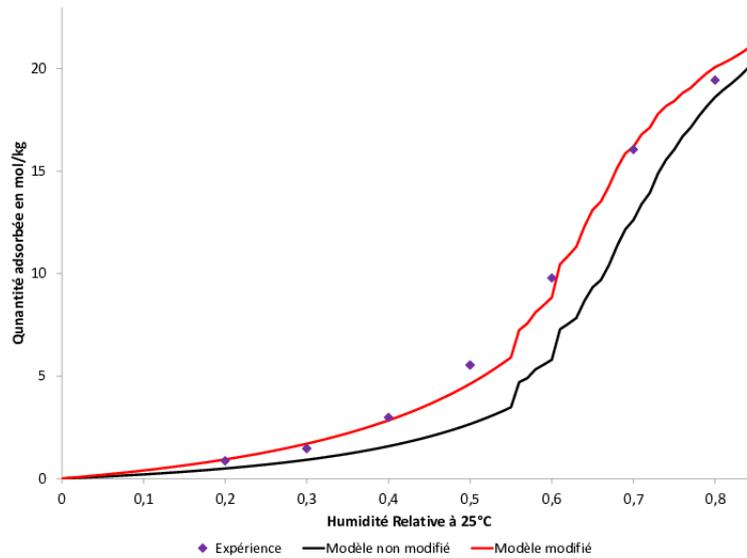


Figure 7.1.4 – Modèles d'équilibre calculés en supposant C_{BET} constante avec r (courbe noire) et avec modification de la constante BET (courbe rouge)

Une nette amélioration de ce modèle serait possible en affinant la distribution de la taille des pores en procédant à la caractérisation de l'adsorbant au dioxyde de carbone. Finalement, deux paramètres conditionnent le modèle : C_{BET} et r_{Kc} qui décrivent l'affinité eau-charbon actif aux très basses pressions et pour le second un rayon critique de condensation capillaire. Ces deux paramètres ont été ajustés : $C_{BET} = 0,13957$ et $r_{Kc} = 1,3 \text{ nm}$

7.2 Détermination expérimentale des fronts de percée d'eau

Les fronts de percée ont été déterminés sur le banc expérimental du LRGP présenté dans le chapitre 4. Le générateur d'air humide est placé en amont de la colonne d'adsorption, l'humidité relative et la température du gaz en sortie de colonne sont enregistrées en continu grâce à des sondes Sensirion. Les fronts ont tous été mesurés à 25°C avec des valeurs de RH variant de 20 à 70% par pas de 10%.

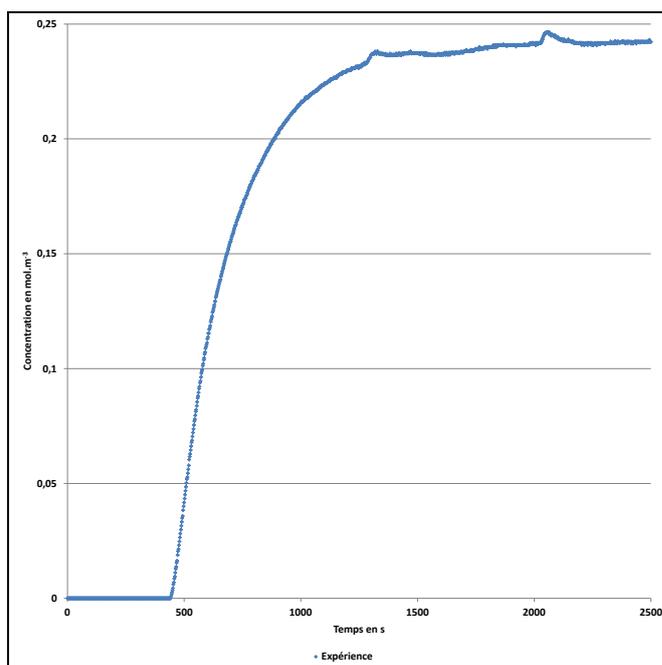


Figure 7.2.1 – Front expérimental à 20% d’humidité à 25°C

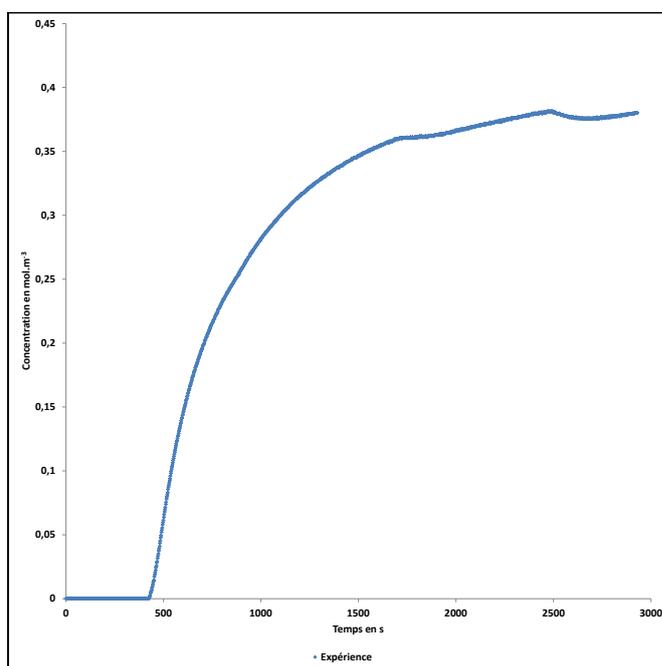


Figure 7.2.2 – Front expérimental à 30% d’humidité à 25°C

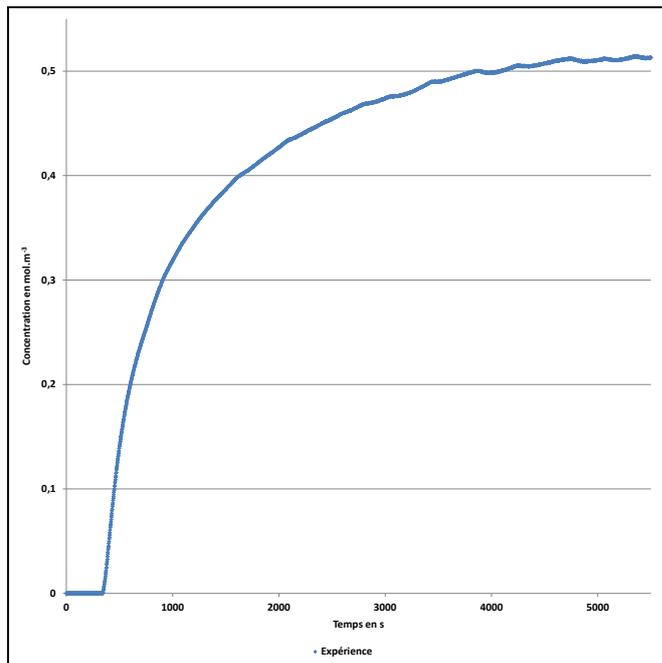


Figure 7.2.3 – Front expérimental à 40% d’humidité à 25°C

Les fronts expérimentaux pour des humidités relatives inférieures ou égales à 40% montrent une dissymétrie importante avec une trainée du front.

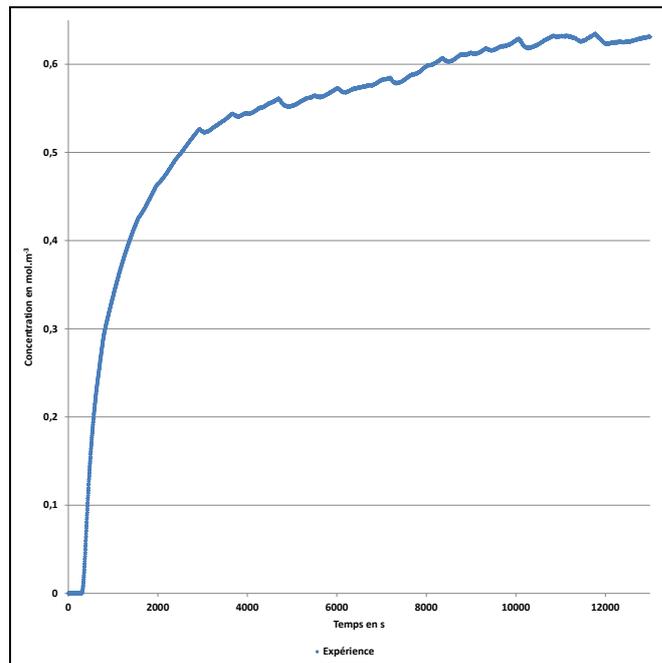


Figure 7.2.4 – Front expérimental à 50% d’humidité à 25°C

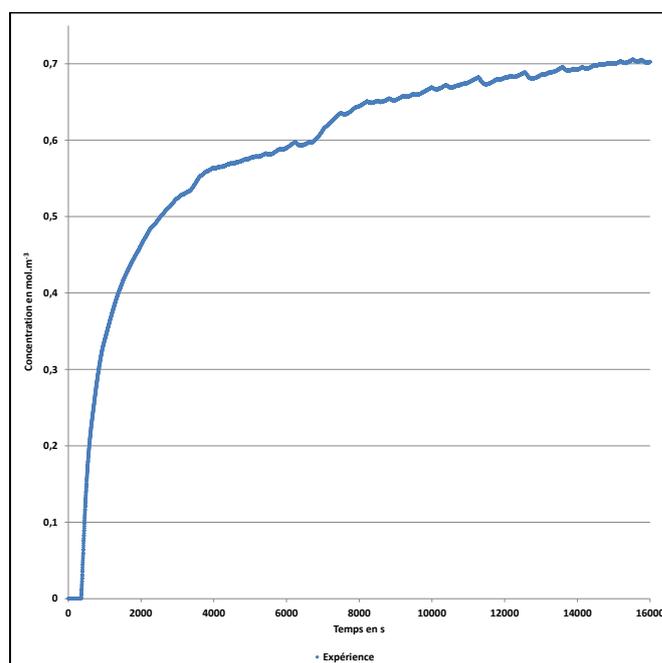


Figure 7.2.5 – Front expérimental à 60% d’humidité à 25°C

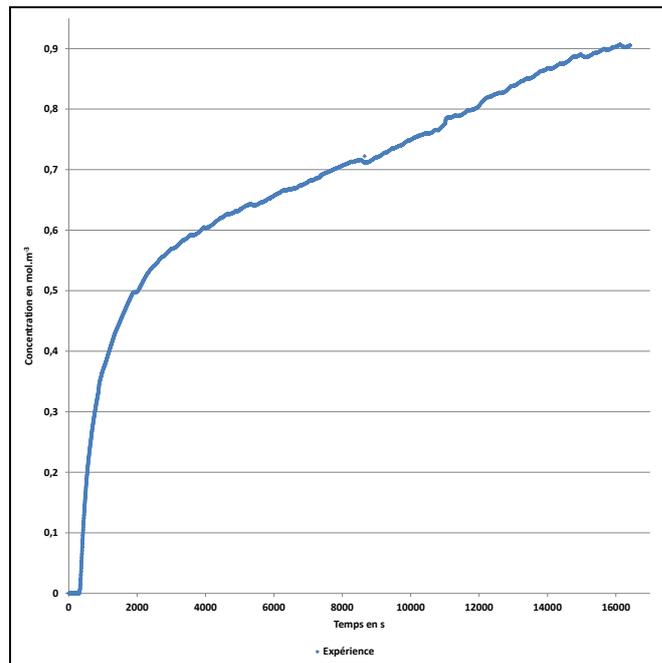


Figure 7.2.6 – Front expérimental à 70% d'humidité à 25°C

Les fronts expérimentaux pour des humidités relatives supérieures ou égales à 50% présentent un étalement du front de percée. A partir de 50% d'humidité relative, le phénomène de condensation capillaire doit être pris en considération. Ce dernier est responsable du dédoublement des fronts de percée, ce phénomène s'apparente à la formation d'un film liquide dans les micropores. En effet l'isotherme d'adsorption de type V présente un point d'inflexion, ce dernier est responsable du dédoublement du front de percée.

7.3 Modélisation de la dynamique d'adsorption : fronts de percée d'eau

La modélisation de fronts de percée d'eau sur charbon actif est généralement réalisée à partir d'un bilan de matière sur un réacteur 1D piston parfois supposé idéal [8-9] ou isotherme [10]. Le transfert de masse peut être représenté avec 2 mécanismes : le transport externe du fluide dans un film à la surface du grain et le transport intra cristallin dans les micro-mésopores. Est associé à chaque échelle un mécanisme de diffusion qui va contribuer à la cinétique d'adsorption dans le grain de charbon actif.

Nous nous intéresserons plus particulièrement au transport de matière intra cristallin qui s'avère être le mécanisme diffusionnel limitant [10].

La loi LDF sera utilisée pour décrire la cinétique dans le grain de charbon. Une étude sur la variation du coefficient de transfert de masse sera menée pour comprendre quelle diffusion s'opère à l'échelle du micropore. L'objectif du modèle est de prédire les résultats expérimentaux obtenus au cours des manipulations au laboratoire.

7.3.1 Facteur thermodynamique

Il s'agit d'un mécanisme plus complexe qu'il n'y paraît. Expérimentalement, de nombreux auteurs [11] se sont intéressés à la diffusion de la vapeur d'eau dans le charbon actif. La principale conclusion expérimentale est une variation de la diffusivité en fonction de l'humidité relative. Cette diffusivité est parfois mesurée de manière quasi statique [12] ou ajustée [13] à partir d'un modèle dynamique de type LDF.

Afin de proposer une approche cinétique conforme à l'approche de MS, l'évolution du facteur de correction thermodynamique est déterminé.

7.3.1.1 Evolution du facteur thermodynamique

Le facteur de correction est défini selon :

$$\Gamma = \frac{\partial \ln p}{\partial \ln \theta} \quad (7.3.1)$$

Le facteur thermodynamique ne présente pas d'expression analytique simple. Il est calculé numériquement. Dans notre cas nous l'avons calculé à partir du modèle de Dubinin-Serpinski.

Pour simplifier le calcul numérique dans le modèle développé, le facteur thermodynamique a été exprimé à partir d'un polynôme d'ordre 4 ajusté. Il est illustré sur la figure 7.3.1.

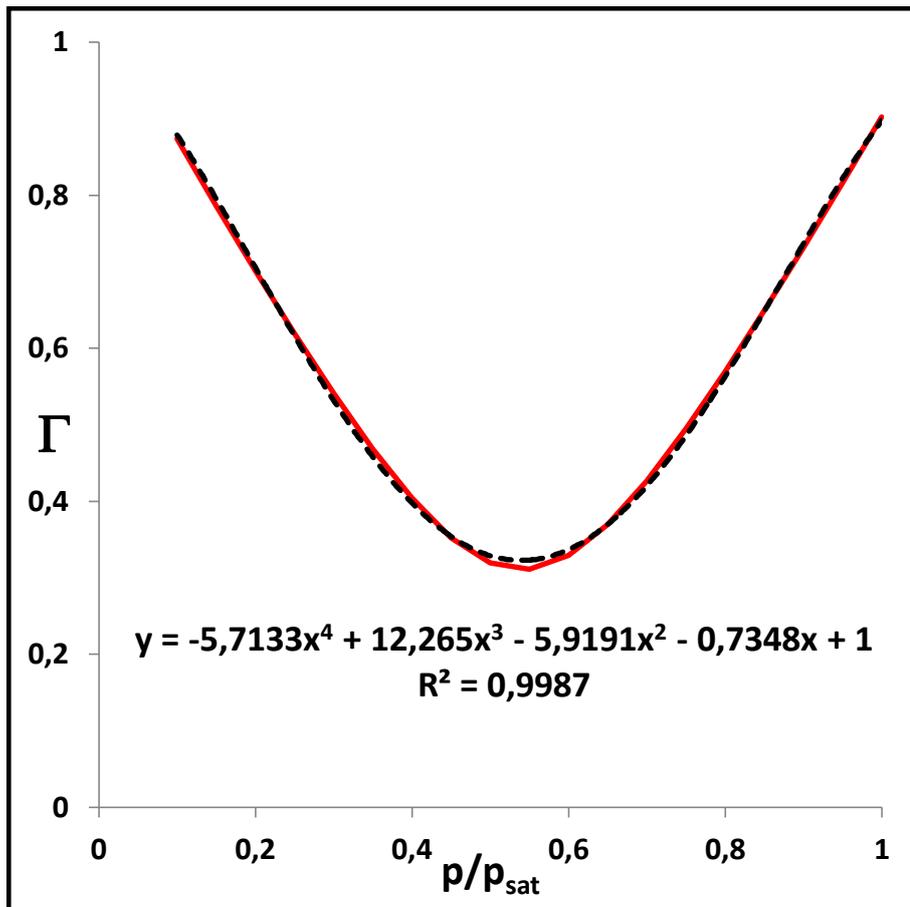


FIGURE 7.3.1 – Expression polynômiale du facteur de correction thermodynamique

Trait plein rouge : facteur déduit du modèle de DS

Trait pointillé noir : polynôme d'ordre 4 ajusté

Le polynôme a été choisi de manière à obtenir un facteur thermodynamique égal à 1 pour un taux de remplissage égal à zéro.

Comment va évoluer la diffusivité avec la température ?

7.3.1.2 Influence de la température sur les paramètres cinétiques

La résolution simultanée du bilan de matière et du bilan de chaleur est nécessaire afin de calculer à chaque pas de temps la température du grain à la position z . Nous avons montré dans le chapitre 5 que la variation de température du système ne dépasse pas les 5 degrés. Par conséquent il est possible de supposer que

l'équilibre d'adsorption n'est pas modifié : les mesures d'équilibre d'adsorption de l'eau sur charbon actif à 25°C et à 30°C sont proches. Deux grandeurs peuvent évoluer considérablement avec la température : la pression de vapeur saturante et la diffusivité. La première dépend de la température du fluide suivant la loi d'Antoine, la seconde évolue selon la température de la phase adsorbée supposée à l'équilibre thermique avec la phase solide dans les micropores en suivant un processus activé.

Pression de vapeur saturante

La loi d'Antoine permet le calcul de la pression de vapeur saturante pour l'eau et les COV. Cette relation s'exprime selon :

$$p_{sat}(mmHg) = 10^{A - \frac{B}{T+C}} \quad (7.3.2)$$

Pour l'eau, les paramètres de la loi d'Antoine sont :

$$(A; B; C) = (8,07131; 1730,63; 233,426) \quad (7.3.3)$$

Un calcul d'incertitude mène au résultat suivant :

$$\frac{\Delta p_{sat}}{p_{sat}} = B \frac{\Delta T}{(T+C)^2} \ln 10 \quad (7.3.4)$$

Pour une élévation de 1 degré à 25°C, la pression de vapeur saturante de l'eau augmente de 5,8%. L'humidité relative diminue et la quantité adsorbée à l'équilibre évolue par conséquent.

Diffusivité de surface

L'influence de la température sur la diffusion de surface corrigée est mise en évidence par la relation :

$$D_S = D_{S\infty} \Gamma \exp((-E_S)/RT) \quad (7.3.5)$$

Supposons que nous travaillons aux très faibles pressions tel que $\Gamma = cste$, posons $D = \frac{D_S}{D_{S\infty} \Gamma}$, l'équation s'écrit alors :

$$\ln D = \frac{-E_S}{RT} \quad (7.3.6)$$

Ce qui mène au calcul d'incertitude suivant :

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{E_S}{R} \frac{\Delta T}{T^2} \quad (7.3.7)$$

Pour chiffrer l'incertitude, il s'avère indispensable de connaître l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation inhérente au processus de diffusion de surface. Cette énergie d'activation est une grandeur qui s'étend de quelques kJ/mol à plusieurs dizaines de kJ/mol dans la littérature.

Le calcul d'incertitude a été mené pour différents écarts de température et différentes valeurs de E_S comprises entre 3 et 25 kJ/mol . Les résultats sont répertoriés dans le tableau 7.2.

E_S	ΔT	$\frac{\Delta D}{D}$									
kJ/mol	K	%									
3	3	1	5	3	2	10	3	4	25	3	10
3	5	2	5	5	3	10	5	7	25	5	17
3	10	4	5	10	7	10	10	14	25	10	34
3	15	6	5	15	10	10	15	20	25	15	51
3	20	8	5	20	14	10	20	27	25	20	68

TABLE 7.2 – Calcul d'incertitude relative de D à 298,15K

Ainsi, pour des élévations de température de l'ordre de 10 à 15 degrés, la diffusivité peut, indépendamment du taux de remplissage, augmenter de 5 à 50% : tout dépend de la valeur de l'énergie d'activation. Certains auteurs considèrent que cette énergie est faible ce qui leur permet de supposer que la diffusivité est indépendante de la température. C'est le cas dans le modèle de Kupiec [14] ou de Ruthven [15].

En regardant d'un peu plus près les travaux de Smith [10] sur la dynamique d'adsorption de l'eau sur charbon actif, d'importantes élévations de température ont été à la fois mesurées et modélisées. L'isotherme d'adsorption a été représentée avec le modèle de Mahle non corrigé, l'isotherme d'adsorption de l'eau sur charbon actif est sigmoïdale et particulièrement étalée ce qui laisse présager une faible variation du facteur de correction thermodynamique avec la pression en eau. Tous les paramètres ne sont pas précisés pour permettre d'utiliser le modèle de Kupiec. Il manque notamment la chaleur d'adsorption qu'on estime à 40 kJ/mol . L'isotherme de l'eau est également ajustée avec le modèle de Freundlich.

Dans ce cas particulier où l'élévation de température est importante, la chute de la diffusivité de surface induite par la correction thermodynamique ne permet pas de ralentir la cinétique d'adsorption car l'énergie d'activation du processus de diffusion est importante. Ce cas montre que la température et la correction thermodynamique influencent la diffusion de surface.

Ainsi l'énergie d'activation E_S du processus de diffusion de surface constitue dans la suite un paramètre à ajuster au même titre que la diffusion de surface à taux de remplissage nul et à température infinie $D_{S\infty}$.

7.3.2 Cinétique d'adsorption de l'eau sur un grain de charbon actif

7.3.2.1 Diffusion de surface isotherme pour un équilibre d'adsorption de type V

Diffusivité de surface aux basses pressions

Avant de démarrer cette partie, il peut être utile de connaître un ordre de grandeur expérimental de la diffusivité aux basses pressions en eau. Pour ce faire, il est supposé que :

- 1- L'isotherme aux basses pressions est linéaire
- 2- La mesure du front de percée expérimental à 20% à 25°C est juste avec la sonde Sensirion SHT75
- 3- Le constant pattern est établi
- 4- L'adsorption est isotherme
- 5- Le mécanisme limitant est intra grain : c'est la diffusion de surface

A partir de ces hypothèses, le modèle de Levan est applicable, le facteur de séparation vaut $R = 0,56$ et la constante LDF ajustée en réduisant l'erreur entre la courbe théorique et la courbe expérimentale par la méthode du gradient réduit généralisé mène à la valeur $k_{LDF,i} = 0,015 s^{-1}$ soit une diffusivité de surface égale à $3 \cdot 10^{-10} m^2/s$. L'équilibre n'étant pas tout à fait linéaire sur ce domaine de pressions, le front théorique calculé est symétrique ce qui n'est pas conforme à l'allure expérimentale, c'est la raison pour laquelle cette valeur ne constitue qu'un ordre de grandeur. De plus le constant pattern n'a pas été vérifié numériquement. En outre, la sonde sensirion SHT75 présente de fortes incertitudes aux basses pressions comme indiqué dans le chapitre 4. Dans la suite, nous prendrons comme valeur de diffusivité $10^{-10} m^2/s$.

Démarche générale

La plupart des auteurs se contente d'utiliser la loi LDF afin d'ajuster la constante cinétique d'adsorption de l'eau sur charbon actif et d'en déduire un coefficient de diffusion. L'analyse à posteriori montre que cette diffusivité est variable avec le taux de remplissage.

Dans cette partie, nous avons opté pour la démarche inverse en partant de l'isotherme d'adsorption ajustée avec le modèle de DS. L'approche de MS fournit une formule explicite pour le facteur de correction thermodynamique. Une fonction polynômiale de degré 4 permet d'exprimer ce facteur de correction Γ en fonction de l'humidité relative x à 25°C :

$$\Gamma(x) = -5,7133x^4 + 12,265x^3 - 5,9191x^2 - 0,7348x + 1 \quad (7.3.8)$$

L'équation à résoudre dans notre problème est :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_{s0} \text{div} (\Gamma \nabla q) \quad (7.3.9)$$

Les conditions sont les suivantes :

Conditions initiales : le charbon actif est vierge : $q(r, t = 0) = 0$

Conditions limites : la surface du grain de charbon actif est saturée en eau à la concentration C_0 : $q(r = R, t > 0) = q_0$, $\left(\frac{\partial q}{\partial r}\right)_{r=0} = 0$

Ici, la concentration en eau dans la phase gaz n'est considérée qu'à l'extérieur du grain, elle est supposée constante et égale à C_0 ce qui explique que la quantité adsorbée à la surface du solide soit égal à q_0 .

Pour exprimer le facteur de correction en fonction de la quantité adsorbée, il convient de fournir la bijection f telle que :

$$\frac{p}{p_{sat}} = f\left(\frac{q_e}{q_{sat}}\right) \quad (7.3.10)$$

Soit :

$$\frac{q_e}{q_{sat}} = f^{-1}\left(\frac{p}{p_{sat}}\right) \quad (7.3.11)$$

Ici, f^{-1} est l'équation d'équilibre donc le modèle DS. Ne disposant pas de solution analytique, la fonction f est approchée par une fonction numérique f_0 illustrée sur la figure 7.3.3, La fonction numérique f_0 s'exprime selon :

$$f_0(x) = \frac{7,4x}{\left(1 - \frac{x}{2,5}\right)(1 + 11,6x)} \quad (7.3.12)$$

Ainsi formulé, le facteur thermodynamique est incorporé dans le modèle numérique.

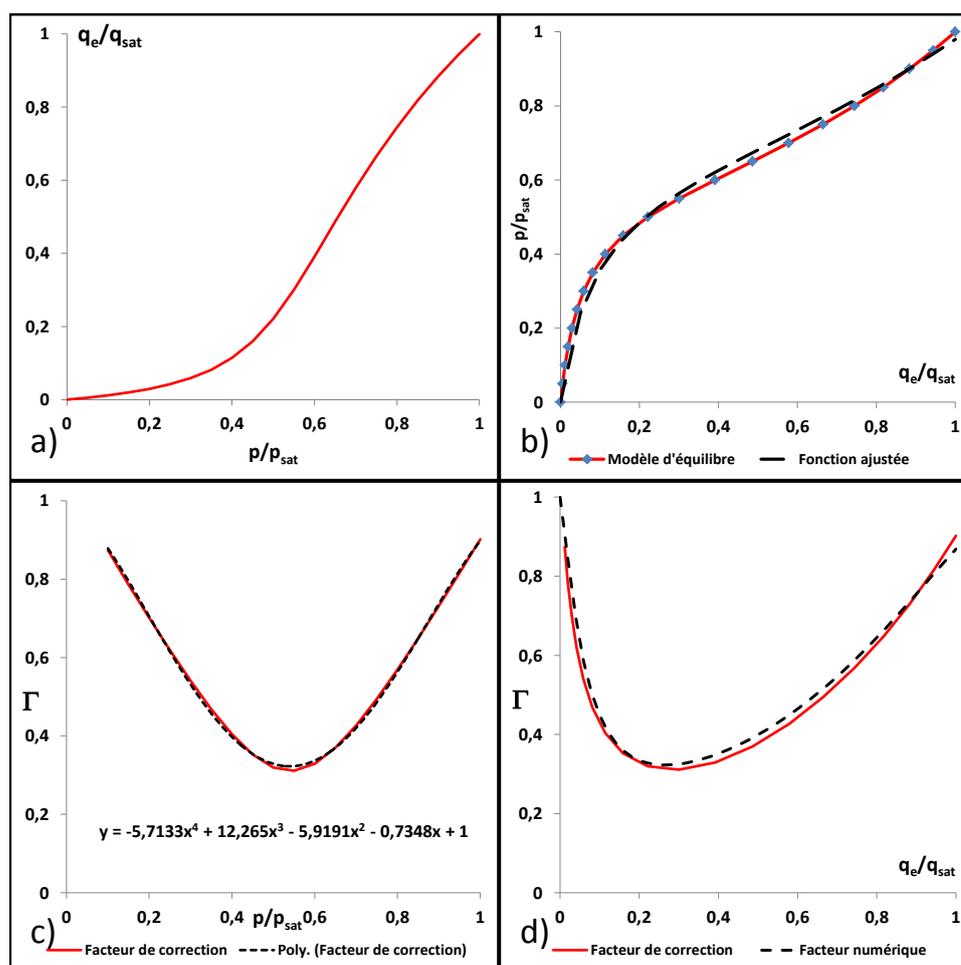


Figure 7.3.2 – Fonction numérique utilisée pour modéliser la facteur de correction
 a) Equilibre d'adsorption f^{-1} ; b) Fonction inverse de l'équilibre : f
 c) Facteur de correction Γ en fonction de HR ; d) Facteur de correction $\Gamma \left(f_0 \left(\frac{q_e}{q_{sat}} \right) \right)$

La figure 7.3.2 reprend la démarche appliquée pour la détermination de f_0 . La sous figure a) reprend l'équilibre d'adsorption correspondant à la fonction f^{-1} . A partir de cette courbe, il est possible de déterminer la fonction inverse f de l'équilibre (sous figure b) La sous figure c) représente le facteur de correction Γ en fonction de HR tel que déterminé précédemment. Enfin en couplant l'expression du facteur de correction et f , il est possible d'obtenir la sous figure d) représentant le facteur de correction en fonction de la quantité sorbée $\Gamma \left(f_0 \left(\frac{q_e}{q_{sat}} \right) \right)$.

Nous allons dans la suite réaliser des simulations pour déterminer, pour chaque condition, le meilleur coefficient de diffusion grâce aux mathématiques de Crank. Ayant détaillé le facteur thermodynamique en fonction du taux de remplissage, il nous est à présent possible de réaliser cette étude.

Ce travail comprend 18 simulations réalisées sur l'ensemble du domaine d'humidité relative. Dans la première simulation, l'humidité relative de la phase fluide est égale à 5%. Dans la dernière simulation, l'humidité relative vaut 90%. Pour chaque simulation, des points théoriques qui correspondent chacun à la somme des dix premiers termes de la série de Crank au temps t sont superposés à la solution numérique en ajustant la diffusivité Fickienne. Cette diffusivité, qui est supposée constante, est directement proportionnelle à la constante cinétique LDF. Jusqu'ici il était difficile d'expliquer pourquoi le facteur thermodynamique n'était pas exactement le coefficient correcteur d'une constante cinétique LDF à taux de remplissage nul : il n'y a pas de relation de dépendance linéaire entre ces deux facteurs. Le premier est explicite et inhérent au mécanisme de MS, le second est intuitif et par conséquent mis en évidence grâce à ces simulations.

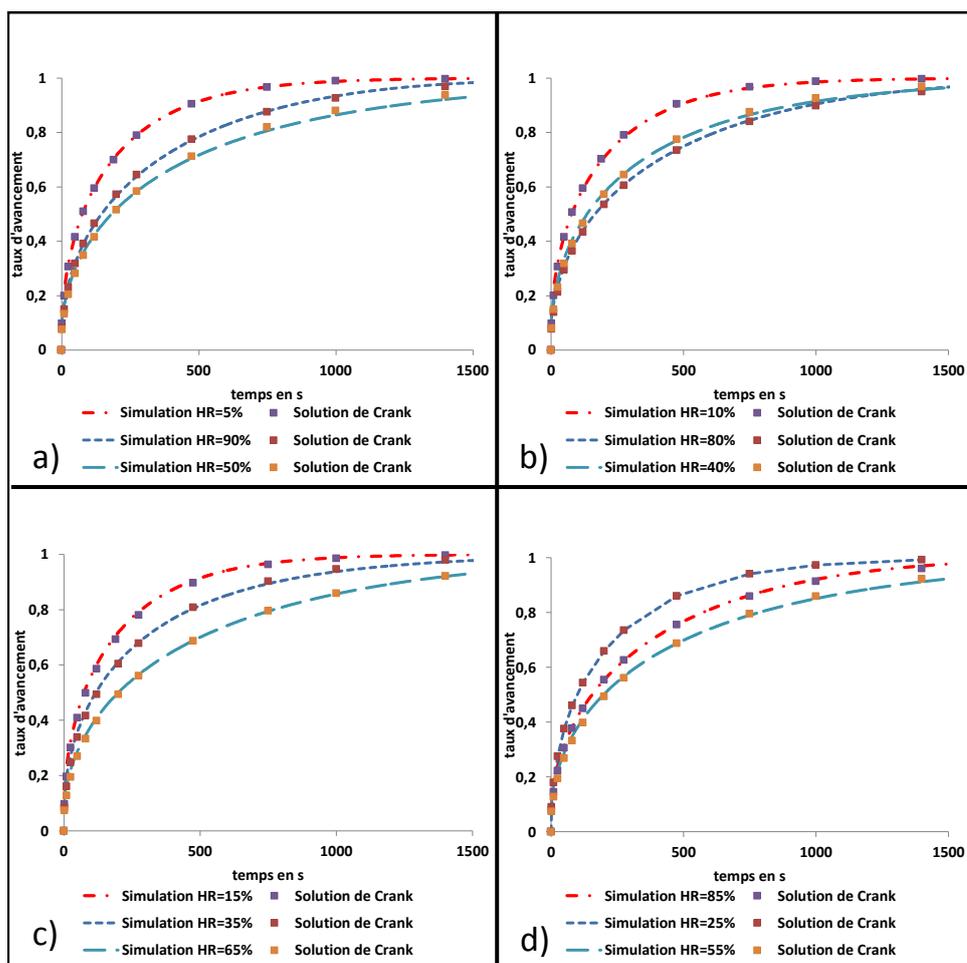


Figure 7.3.3 – Evolution du taux d'avancement en fonction du temps à différentes humidités relatives

- a) Simulations à HR=5, 50 et 90% ; b) Simulations à HR=10, 40 et 80%
- c) Simulations à HR=15, 35 et 65% ; d) Simulations à HR=25, 55 et 85%

Les valeurs des diffusivités sont récapitulées dans le tableau 7.3, la diffusivité à $HR = 20\%$ a été fixée à $10^{-10} m^2/s$. Cela correspond à une constante LDF de $6 \cdot 10^{-3} s^{-1}$.

HR	Diffusivité de Crank(m^2/s)	HR(%)	Diffusivité de Crank(m^2/s)
5	$1,2 \cdot 10^{-10}$	50	$5 \cdot 10^{-11}$
10	$1,2 \cdot 10^{-10}$	55	$4,5 \cdot 10^{-11}$
15	$1,15 \cdot 10^{-10}$	60	$4,5 \cdot 10^{-11}$
20	10^{-10}	65	$4,5 \cdot 10^{-11}$
25	$9,5 \cdot 10^{-11}$	70	$4,75 \cdot 10^{-11}$
30	$8,5 \cdot 10^{-11}$	75	$5 \cdot 10^{-11}$
35	$7,5 \cdot 10^{-11}$	80	$5,5 \cdot 10^{-11}$
40	$6,5 \cdot 10^{-11}$	85	$6 \cdot 10^{-11}$
45	$5,5 \cdot 10^{-11}$	90	$6,5 \cdot 10^{-11}$

Table 7.3 – Diffusivités de Crank ajustées aux simulations numériques

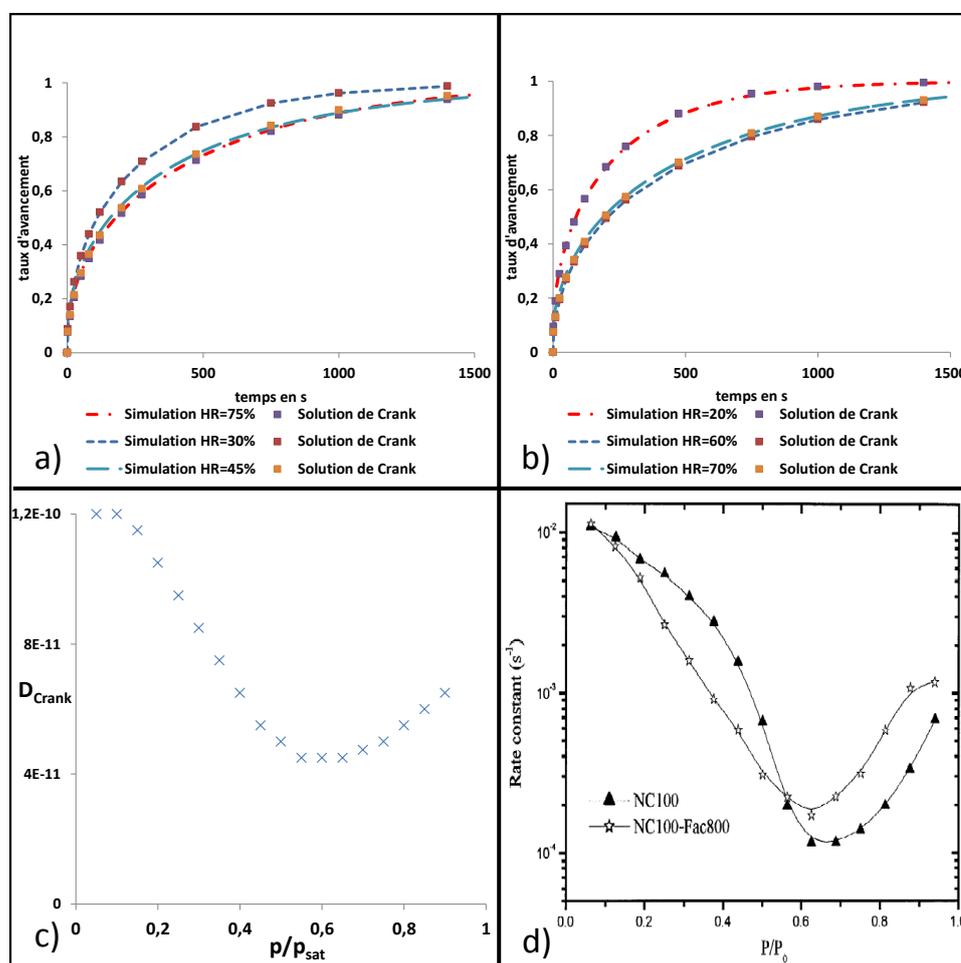


Figure 7.3.4 – Evolution du taux d'avancement en fonction du temps à différentes humidités relatives

- a) Simulations à HR=30, 45 et 75%; b) Simulations à HR=20, 60 et 70%
- c) Diffusivités de Crank en fonction de l'HR ; d) Constantes LDF en fonction de l'HR [19]

La figure 7.3.4 présente également l'évolution de la diffusivité de Crank en fonction de l'humidité relative. A titre de comparaison, un exemple de variation de la constante LDF en fonction de l'humidité relative issu de la littérature [16] a été ajouté.

La diffusivité étant proportionnelle à la constante LDF, les allures sont comparables. A noter que la figure d) possède une échelle log en ordonnées qui, lorsque l'on s'en affranchit, accentue la barrière cinétique mise en évidence. La raideur de cette barrière cinétique est évidemment fonction de la courbure de l'isotherme de type V ce qui explique qu'elle diffère d'un système à l'autre. Cependant l'allure de la courbe de la diffusivité de Crank obtenue est similaire à celle publiée.

Relation entre k_{LDF} et l'humidité relative

L'objectif du préventeur reste d'utiliser un outil simple et représentatif de la réalité de l'équilibre d'adsorption. Est-il possible de s'affranchir de ces simulations, d'utiliser le modèle LDF et d'exprimer k_{LDF} en fonction de l'humidité relative ?

Pour corrélérer k_{LDF} à la pression en eau, il est préférable d'avoir un facteur thermodynamique constant mais qui prend tout de même en considération la courbure de l'isotherme. Ce n'est pas possible en utilisant l'isotherme de DS, ni le modèle d'isotherme développé. L'utilisation du modèle de Freundlich est la solution envisagée. Il convient au préalable d'ajuster l'équilibre d'adsorption expérimental avec le modèle de Freundlich :

$$q_e = A \exp \left(B \ln \left(\frac{p}{p_{sat}} \right) \right) = A \left(\frac{p}{p_{sat}} \right)^B \quad (7.3.13)$$

Une fois le paramètre B déterminé pour chaque point de l'équilibre, l'évolution de $1/B$ peut être tracée en fonction de l'humidité relative. L'équation de DS est égalisée avec l'équation de Freundlich en deux points : l'humidité $\frac{p}{p_{sat}}$ et $\frac{p}{2p_{sat}}$. Le système s'écrit :

$$\begin{cases} q_{DS1} = q_{DS} \left(\frac{p}{p_{sat}} \right) = A \left(\frac{p}{p_{sat}} \right)^B \\ q_{DS2} = q_{DS} \left(\frac{p}{2p_{sat}} \right) = A \left(\frac{p}{2p_{sat}} \right)^B \end{cases} \quad (7.3.14)$$

Soit :

$$\begin{cases} B = \frac{\ln\left(\frac{q_{DS1}}{q_{DS2}}\right)}{\ln 2} \\ A = \frac{q_{DS1}}{\left(\frac{p}{p_{sat}}\right)^B} \end{cases} \quad (7.3.15)$$

Cette démarche nous permet de retenir le modèle de Freundlich le plus approprié sur un domaine de pression choisi.

Le tableau 7.4 récapitule les valeurs de A, de B et du facteur de correction à utiliser.

HR (%)	A	B	Γ	HR (%)	A	B	Γ
5	3,38	1,07	0,94	50	30,57	2,40	0,42
10	4,26	1,14	0,87	55	37,16	2,59	0,39
15	5,30	1,23	0,81	60	41,51	2,73	0,37
20	6,61	1,34	0,75	65	42,77	2,81	0,36
25	8,32	1,46	0,69	70	41,53	2,82	0,35
30	10,59	1,60	0,63	75	38,89	2,78	0,36
35	13,7	1,76	0,57	80	35,78	2,71	0,37
40	17,98	1,96	0,51	85	32,77	2,60	0,38
45	22,7	2,17	0,46	90	30,12	2,47	0,4

TABLE 7.4 – Paramètres du modèle de Freundlich et calcul du facteur de correction

Ces valeurs peuvent être comparées à celles obtenues précédemment. La figure 7.3.5 représente les valeurs du facteur de correction calculées à partir du tableau 7.3 et celles obtenues grâce au modèle de Freundlich (tableau 7.4).

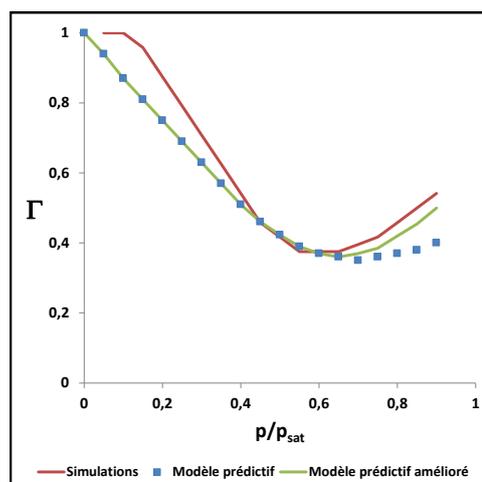


FIGURE 7.3.5 – Evolution du facteur de correction en fonction de l'humidité relative à 25°C

Attention, les simulations numériques (en rouge sur la figure) rendent compte d'un facteur associé aux diffusivités de Crank issues de la figure 3.3.5 c). Pour les fortes humidités, il est possible d'obtenir un meilleur résultat en ajustant la valeur de B. Cette valeur s'obtient en minimisant l'erreur entre l'équilibre DS et l'équilibre de Freundlich avec la méthode du gradient réduit généralisé ou simplement par dichotomie. Cette démarche permet alors de restituer plus justement le facteur de correction aux fortes humidités. Ce résultat est mis en évidence sur la figure précédente. Aucune méthode n'a permis de suggérer une meilleure appréciation de la diffusivité aux basses pressions.

Cette première partie nous a permis de concevoir la cinétique d'adsorption isotherme et de valider le mécanisme cinétique entrepris à partir de l'équilibre d'adsorption (DS), puis de proposer un modèle LDF valide pour simuler l'adsorption dynamique de l'eau. Le recours au modèle de Freundlich sur un intervalle d'humidité relative donné permet de simplifier l'équation de MS et d'utiliser la loi LDF avec un terme de correction $\frac{1}{B}$ disponible dans la table 7.5. Cette approche est possible à condition de supposer l'adsorption isotherme.

La suite est consacrée à la cinétique non-isotherme.

7.3.2.2 Diffusion de surface : modèle non-isotherme sur un grain de charbon actif

Dans ce paragraphe, la démarche utilisée est similaire mais en considérant les bilans de matière non-isothermes. Le bilan de chaleur sur la particule mène à

l'équation déjà explicitée dans le chapitre 5 :

$$\rho_{app} C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} + \rho_{app} C_{pa} q \frac{\partial T_s}{\partial t} = (-\Delta H_s) \rho_{app} \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{6h(1-\varepsilon)}{D_p} (T - T_s) \quad (7.3.16)$$

La température T_s est supposée homogène dans le grain et la cinétique d'adsorption qui vient d'être présentée dans le paragraphe précédent s'exprime selon :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_{S0} \operatorname{div}(\Gamma \nabla q) \quad (7.3.17)$$

Avec :

$$D_{S0} = D_{S0,\infty} \exp\left(-\frac{E_S}{RT}\right) \quad (7.3.18)$$

Les grandeurs $C_{ps}, C_{pa}, \Delta H_s, h$ sont dans un premier temps supposées indépendantes de la température. Les mesures expérimentales ont montré que les quantités sorbées pouvaient être considérées comme constante entre 25 et 30°C. Entre ces deux valeurs, la pression de vapeur saturante varie. et par conséquent l'humidité relative.

Reprenons la fonction $f^{-1}\left(\frac{p}{p_{sat}}\right) = \frac{q_e}{q_{sat}}$. En supposant que la variation de la pression en vapeur d'eau est négligeable devant la variation de la pression de vapeur saturante avec la température, En posant $HR_0 = \frac{p}{p_{sat}(298,15K)}$, le facteur de correction thermodynamique s'exprime :

$$\Gamma\left(\frac{q_e}{q_{sat}}\right) = \Gamma\left(f^{-1}\left(\frac{p}{p_{sat}(T)}\right)\right) = \Gamma\left(f^{-1}\left(HR_0 \frac{p_{sat}(298,15K)}{p_{sat}(T)}\right)\right) \quad (7.3.19)$$

Les conditions sont les suivantes :

Conditions initiales : $q(r, t = 0) = 0, T_s(t = 0) = T = 298,15 K$

Conditions limites : $q(r = R, t > 0) = q_0, \left(\frac{\partial q}{\partial r}\right)_{r=0} = 0, \left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{r=0} = 0$

La température du fluide est supposée constante. Les paramètres utilisés sont répertoriés dans le tableau 7.5.

ΔH_s	C_{pa}	h	E_S	D_{S0}
kJ/mol	$J/mol/K$	$W/m^2/K$	kJ/mol	m^2/s
-40	75,3	56	15	10^{-10}

TABLE 7.5 – Paramètres utilisés pour le modèle

Les simulations sont effectuées à quatre concentrations en eau qui correspondent aux humidités relatives de 20%, 40%, 60% et 80% à 25°C. La figure 7.3.6 présente les résultats obtenus par le modèle.

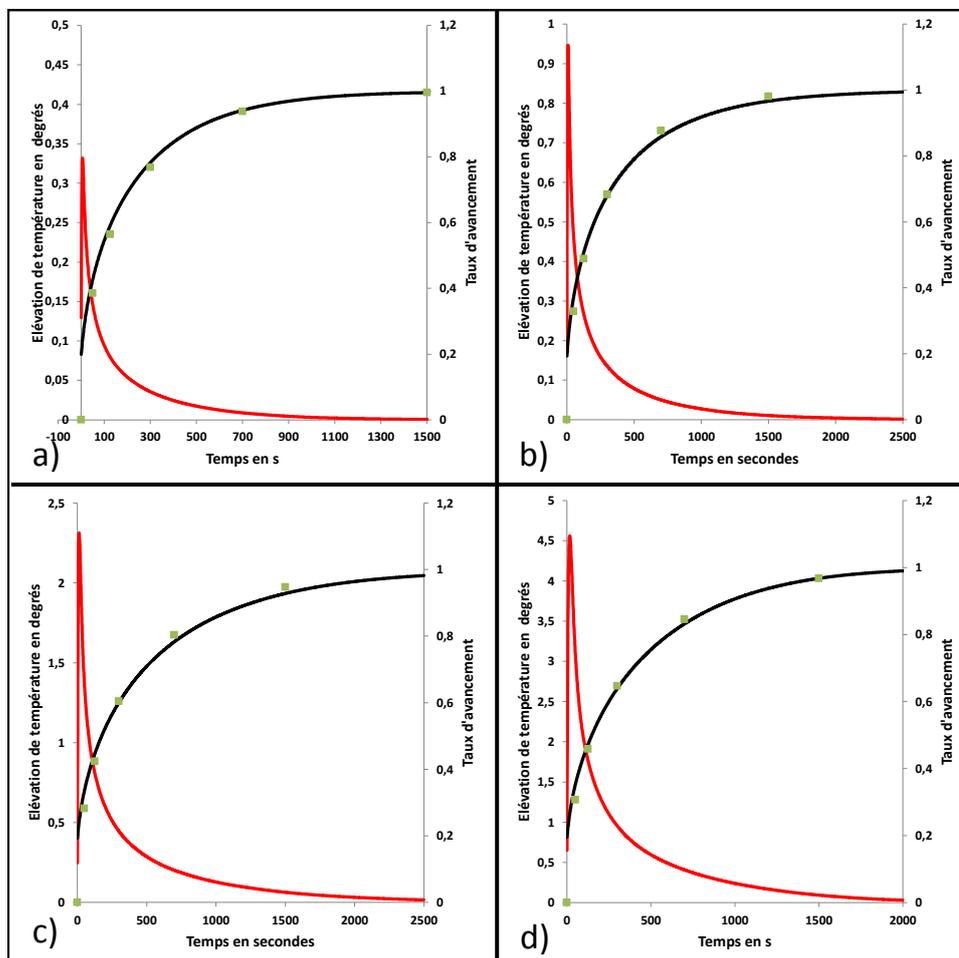


FIGURE 7.3.6 – Résultat du modèle non isotherme pour un grain de charbon actif
En rouge le profil de température, en noir le taux d'évolution, en vert le modèle de Crank

- a) HR (25°C) = 20% , b) HR (25°C) = 40%
c) HR (25°C) = 60% , d) HR (25°C) = 80%

Ayant pris en considération l'influence de la température sur la cinétique, il n'est pas surprenant de voir l'augmentation de température maximale à 80% atteindre jusqu'à 4,5 degrés. Les diffusivités de Crank obtenues sont comparées à celles déterminées avec l'approche isotherme à travers l'expression du facteur de correction équivalent sur la figure 7.3.7.

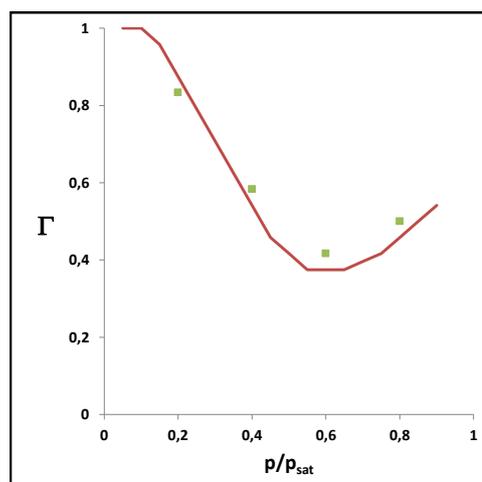


FIGURE 7.3.7 – Comparaison du facteur de correction entre le modèle isotherme en rouge et le modèle non isotherme en vert

Cette figure montre que la cinétique d'adsorption peut-être représentée à partir d'un modèle LDF : la température ne perturbe pas énormément la cinétique. Cette observation n'est pas surprenante au vu des calculs réalisés dans le paragraphe 7.3.2 : pour une valeur de E_S comprise entre 10 et 25 kJ/mol , l'écart avec la diffusivité à 298,15 K pour une élévation de température de 3 degrés est compris entre 4 et 10 %. Cette remarque est possible car nous avons pu prendre en considération l'influence des variations de la pression de vapeur saturante avec la température.

Dans la suite, les différents paramètres du modèle sont étudiés.

Influence de la chaleur isostérique

Etant directement responsable de la génération de chaleur, cette grandeur influence la température maximale du système et par conséquent la cinétique d'adsorption. Des valeurs de la chaleur isostérique de 20, 40 et 60 kJ/mol ont été utilisées pour étudier l'influence de ce paramètre sur l'augmentation de température et sur la cinétique. Les calculs ont été menés pour une humidité de l'air à 25°C de 80%.

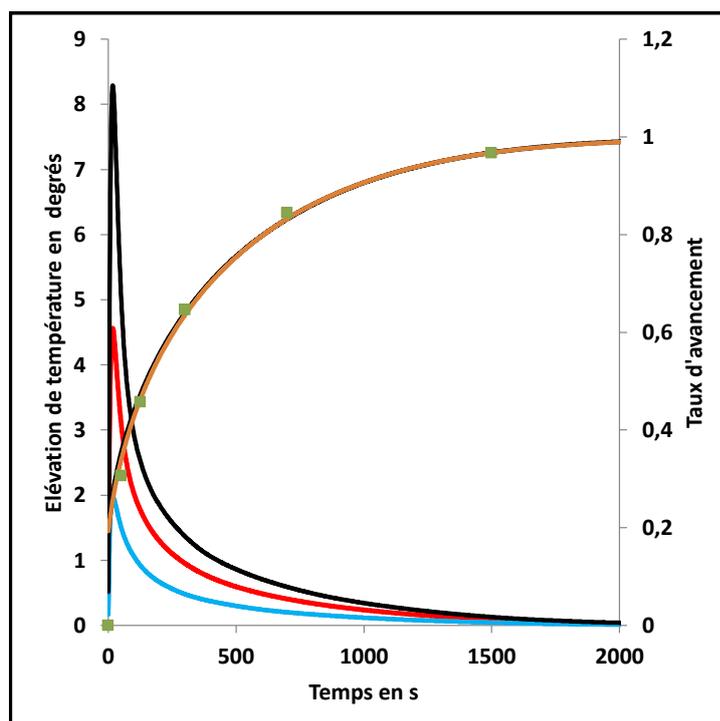


FIGURE 7.3.8 – Résultat du modèle non isotherme pour un grain de charbon actif HR = 80%
 En rouge le profil de température, en noir $\Delta H_s = 60 \text{ kJ/mol}$,
 en rouge $\Delta H_s = 40 \text{ kJ/mol}$, en bleu $\Delta H_s = 20 \text{ kJ/mol}$

Sans surprise, l'augmentation de la chaleur isostérique conduit à une augmentation de la température plus importante. Par contre, si la température dans le grain évolue, le taux d'avancement est quasiment inchangé.

Influence de la capacité calorifique

Comme énoncé dans le chapitre 5, la capacité calorifique à pression constante de l'eau adsorbée est comprise entre 58 et $233 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Après simulation, il est montré qu'en utilisant la capacité de l'eau vapeur, le système voit sa température augmenter de plus de 10°C ce qui est exclu.

Dans la suite, la capacité de l'eau adsorbée est supposée égale à $233 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ en supposant que le comportement thermique de l'état adsorbé est proche de celui de l'état condensé.

Influence du coefficient de convection et de l'énergie d'activation du processus de diffusion de surface

Que se passe-t-il si le coefficient de convection est plus faible ? Dans une telle situation, le grain adopte un comportement plus proche d'un système adiabatique et le front thermique est beaucoup plus étalé tandis que la température maximale atteinte est plus élevée. Ce résultat a-t-il une influence sur la cinétique d'adsorption ? Oui à condition que la température soit suffisamment élevée, que le front thermique soit suffisamment étalé et que l'énergie d'activation soit suffisamment élevée. Expérimentalement, nous n'avons pas relevé d'élévations de température supérieures à trois degrés, par conséquent, même si $h = 0 \text{ W/m}^2/\text{K}$, et que $E_S = 25 \text{ kJ/mol}$, la cinétique n'augmente pas de plus de 10%.

La modélisation de la cinétique d'adsorption non-isotherme du grain a permis de montrer les points suivants :

- 1- Les résultats annoncés par Kupiec [14] sont comparables à ceux simulés : l'élévation de température n'excède pas cinq degrés
- 2- L'énergie d'activation peut-être relativement élevée, elle ne permettra pas d'engendrer une augmentation de la diffusivité de surface vue l'élévation de température maximale relevée : il est donc possible de considérer la diffusion comme isotherme
- 3- Le déplacement d'équilibre engendré par la variation de l'humidité relative liée à l'évolution de la température dans le grain n'a pas beaucoup d'impact sur la cinétique du système
- 4- Le modèle de Freundlich s'avère extrêmement utile pour représenter facilement l'équilibre d'adsorption tout en restant fidèle aux mécanismes de diffusion de surface quasi-isotherme
- 5- La capacité calorifique de l'eau adsorbée est assimilée à la capacité calorifique de l'eau à l'état liquide

La partie suivante est consacrée à la modélisation de l'adsorption dynamique non isotherme de l'eau sur lit fixe de charbon actif.

7.3.3 Cinétique d'adsorption non isotherme de l'eau sur un lit fixe de charbon actif

L'intérêt est à présent porté sur la colonne d'adsorption. L'idée est d'étudier le profil de température dans le système et son influence sur l'étalement du front de percée.

7.3.3.1 Démarche

Le bilan de chaleur sur une tranche dz de la colonne d'adsorption s'écrit, comme explicité dans le chapitre 5, selon :

$$-D_H \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \varepsilon \rho_f C_{pf} \frac{\partial T}{\partial t} + u \rho_f C_{pf} \frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{4h_w}{D_p} (T - T_{paroi}) + \frac{6h(1-\varepsilon)}{D_p} (T_s - T) \quad (7.3.20)$$

h_w	Coefficient de convection à la paroi en $W m^{-2} K^{-1}$
D_p	Diamètre du lit en m
C_{pf}	Capacité calorifique massique à pression constante du fluide en $J kg^{-1} K^{-1}$
ρ_f	Masse volumique de l'air en $kg m^{-3}$
D_H	Conductivité thermique axiale en $W m^{-1} K^{-1}$
ε	Porosité du lit en m^3/m^3
u	Vitesse en fût vide en m/s
T_{paroi}	Température à la paroi en K
T_s	Température du grain en K

Le bilan de chaleur sur la particule est le même que formulé dans la partie précédente.

$$\rho_{app} C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} + \rho_{app} C_{pa} q \frac{\partial T_s}{\partial t} = (-\Delta H_s) \rho_{app} \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{6h(1-\varepsilon)}{D_p} (T - T_s) \quad (7.3.21)$$

ρ_{app}	Masse volumique apparente du lit en $kg m^{-3}$
h	Coefficient d'échange de chaleur par convection entre le fluide et le solide en $W m^{-2} K^{-1}$

Les paramètres de références sont répertoriés dans le tableau 7.6 suivant :

D_H	C_{pf}	h_w	C_{pa}	h	E_S
$W/m/K$	$J/mol/K$	$W/m^2/K$	$kJ/mol/K$	$W/m^2/K$	$J/mol/K$
0,1	1030	15	233	56	5000

TABLE 7.6 – Paramètres du modèle non isotherme

Ici, le coefficient de convection h a été calculé au cours du chapitre 5, la dispersion axiale de la chaleur D_H et le coefficient d'échange à la paroi h_w ont été estimés au cours du même chapitre. La capacité calorifique à pression constante de

la phase adsorbée C_{pa} a été estimée dans le paragraphe «Influence de la capacité calorifique» du présent chapitre. L'énergie d'activation du processus de diffusion de surface E_S a été choisi arbitrairement et la capacité calorifique à pression constante de l'air humide, C_{pf} , est issue d'une valeur de la bibliographie [17].

Dans cette partie, le modèle d'équilibre utilisé est celui de DS. L'approche LDF est utilisée. La constante LDF a été définie selon l'équation :

$$k_{LDF} = k_0 \exp\left(-\alpha \frac{p}{p_{sat}}\right) \quad (7.3.22)$$

Cette approche permet de simplifier le modèle cinétique et de faire converger le modèle pour l'ensemble des concentration en eau imposées à l'entrée du montage.

Avec $k_0 = 0,1 \text{ s}^{-1}$ à $T = 298 \text{ K}$ et $\alpha = \frac{100}{18}$

7.3.3.2 Résultats

La constante cinétique LDF ajustée pour le front expérimental mesuré à HR=20% ($\alpha = 0$) est égale à $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ soit environ trois fois les valeurs utilisées jusqu'à présent dans ce manuscrit.

Par conséquent, la puissance dégagée par la physisorption est trois fois supérieure aux prévisions. La chaleur isostérique d'adsorption a été corrigée à 20 kJ/mol , les résultats sont alors conformes à ce que nous avons obtenus précédemment. Pour la cinétique, l'approche LDF est supposée applicable et la loi d'Eyring (équation 7.3.18) [18] est utilisée pour faire évoluer la diffusion de surface avec la température. Les figures 7.3.9 à 7.3.14 présentent les simulations réalisées à 20, 30, 40, 50, 60 et 70%.

L'accord entre le modèle et l'expérience est correct sur toute la gamme d'humidité à savoir entre 20% et 70%.

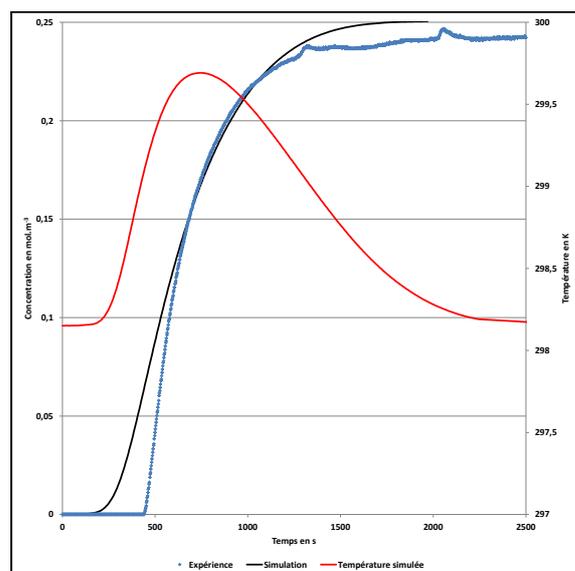


FIGURE 7.3.9 – Front de percée d'eau à 20% d'humidité à 25°C

La cinétique étant particulièrement importante aux basses pressions, la génération de chaleur engendre ici un pic de température de l'ordre de 1,5°C.

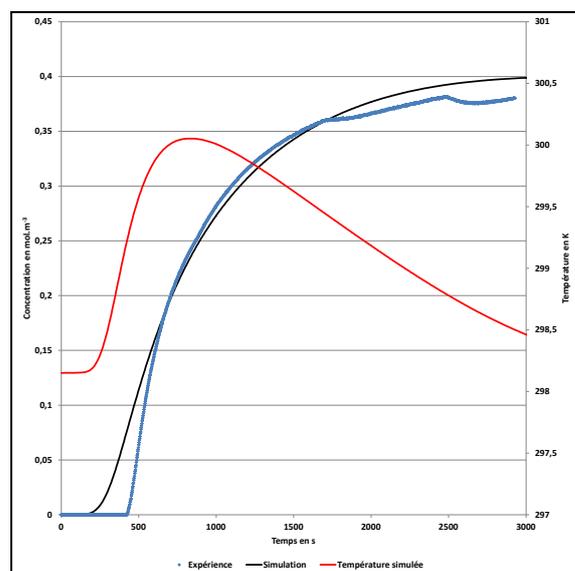


FIGURE 7.3.10 – Front de percée d'eau à 30% d'humidité à 25°C

La tendance se confirme à 30%.

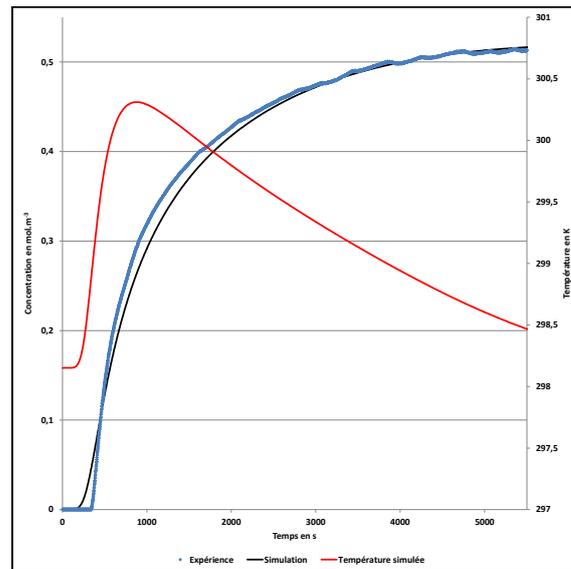


FIGURE 7.3.11 – Front de percée d'eau à 40% d'humidité à 25°C

A partir de 40% d'HR à 25°C, la température simulée correspond davantage aux prévisions. Concernant le front de matière, la simulation est satisfaisante.

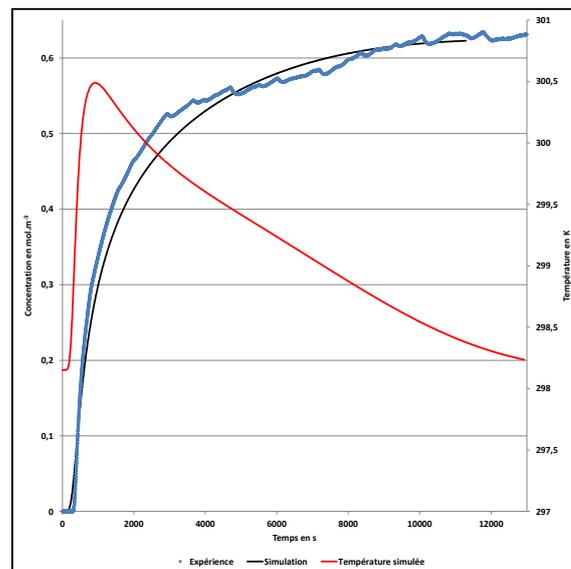


FIGURE 7.3.12 – Front de percée d'eau à 50% d'humidité à 25°C

Jusqu'à 50% d'HR à 25°C, il n'y a pas de dédoublement de front de matière et de température car le point d'inflexion de l'isotherme, caractéristique des types V, n'a pas été franchi.

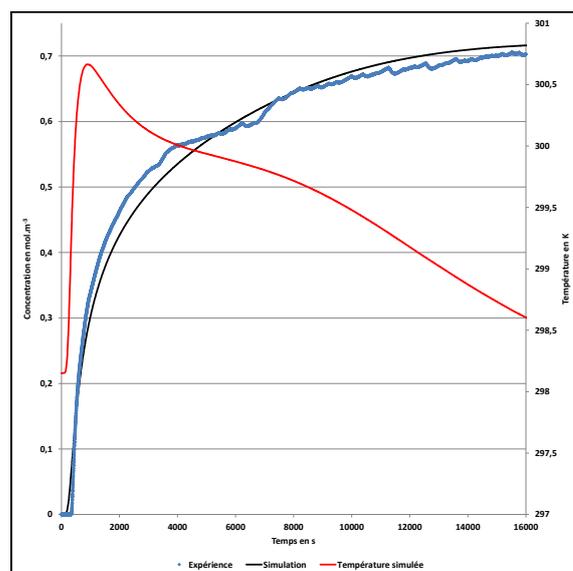


FIGURE 7.3.13 – Front de percée d'eau à 60% d'humidité à 25°C

A 60%, le point critique est sur le point d'être franchi.

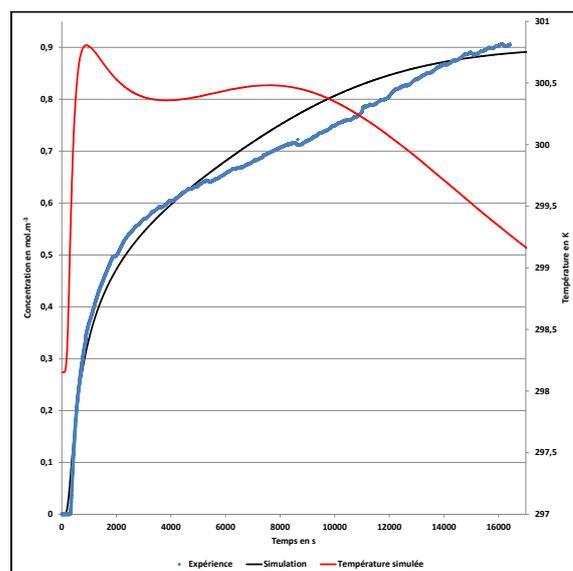


FIGURE 7.3.14 – Front de percée d'eau à 70% d'humidité à 25°C

Au delà de 60% et notamment ici à 70%, un dédoublement du front est visible sur la simulation comme sur l'expérience. Pour autant, sa modélisation n'est pas très représentative de la réalité expérimentale.

Dans la littérature, la constante cinétique peut varier d'un facteur 50 pour Ri-biero [9] et d'un facteur 20 pour Qi [8]. Ce résultat est lié à la courbure de l'isotherme d'adsorption. En calculant le facteur de correction à partir d'une équation DS ajustée à partir des isothermes des auteurs cités, la constante cinétique varie au moins d'un facteur 10. Dans notre étude, la raideur de l'isotherme aux fortes humidités est plus faible.

Aux faibles pressions, Galliero [19] montre que la diffusivité de surface de l'adsorbant dans une géométrie plan / plan baisse lorsque la densité de la phase adsorbée augmente à savoir lorsque la monocouche d'adsorbat se forme. Ce résultat constaté par dynamique moléculaire est également conforme à nos résultats expérimentaux.

7.3.3.3 Résultats avec un modèle d'équilibre simplifié

Après avoir modélisé ces différentes situations, on s'interroge sur la possibilité d'utiliser l'équation de Freundlich pour s'affranchir de la correction thermodynamique variable avec le taux de remplissage. Trois simulations ont été réalisées à 30%, 50% et 70%. Les constantes relatives à l'équilibre de Freundlich sont consignées dans le tableau 7.5.

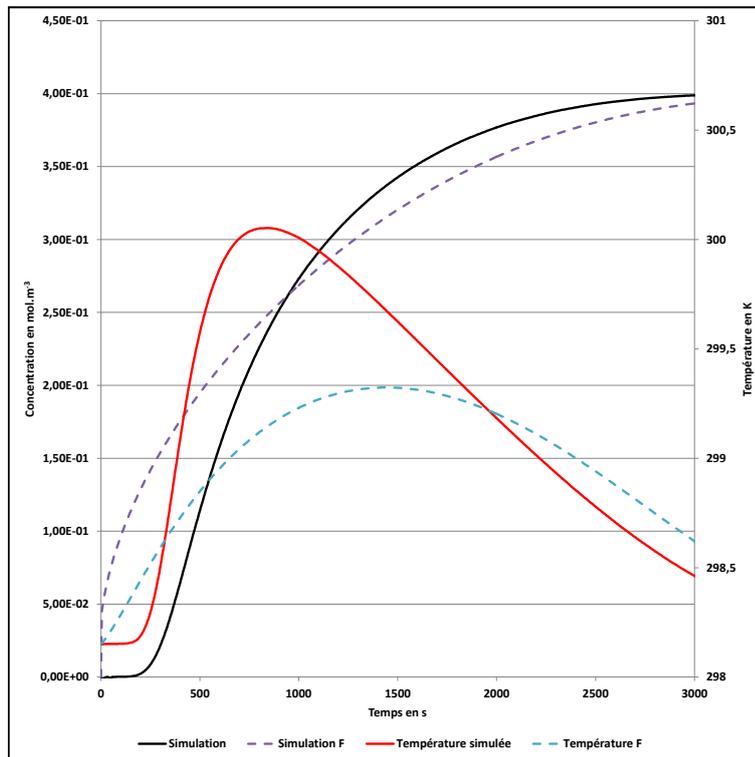


FIGURE 7.3.15 – Comparaison entre la modélisation avec l'équilibre de DS (traits pleins) et le modèle de Freundlich (traits pointillés), simulations à 30% d'HR à 25°C

La figure 7.3.15 montre que le modèle de Freundlich ne permet pas de représenter ce front de façon correcte, son utilisation n'est pas une bonne solution pour simplifier le modèle/ dynamique aux basses pressions en eau.

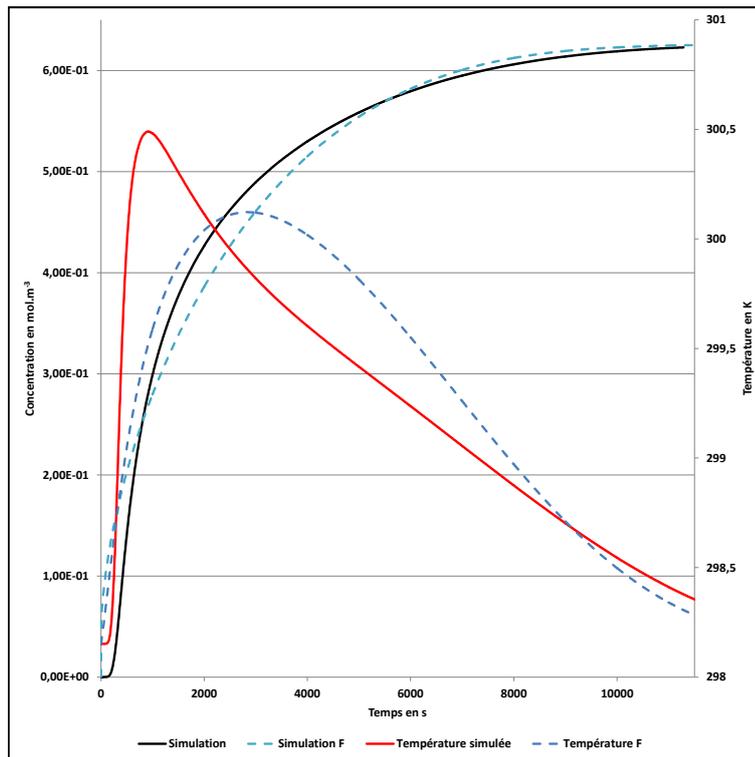


FIGURE 7.3.16 – Comparaison entre la modélisation avec l'équilibre de DS (traits pleins) et le modèle de Freundlich (traits pointillés), simulations à 50% d'HR à 25°C

A partir de 50% d'HR à 25°C, le modèle de Freundlich est appréciable et permet de retranscrire plus simplement l'équilibre et le transfert de matière formulé par MS. Ce résultat est illustré sur la figure 7.3.16.

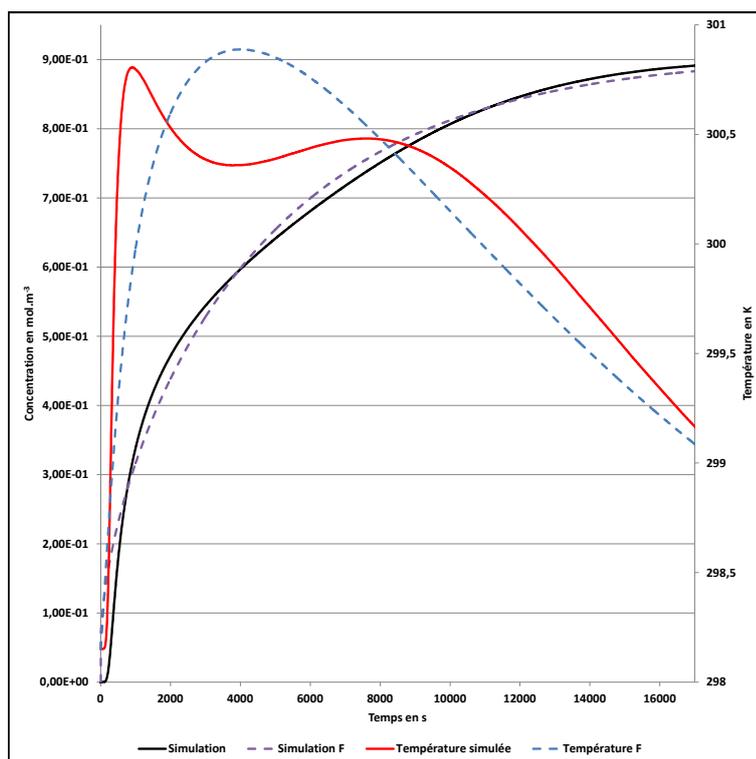


FIGURE 7.3.17 – Comparaison entre la modélisation avec l'équilibre de DS (traits pleins) et le modèle de Freundlich (traits pointillés), simulations à 70% d'HR à 25°C

Au delà, on pourrait penser que le dédoublement du front ne pourrait être décrit correctement avec le modèle de Freundlich puisqu'il représente ici une isotherme de type III. La figure 7.3.17 montre que la différence n'est pas flagrante ce qui constitue un résultat encourageant en vue de simplifier la modélisation.

Ainsi le modèle de Freundlich pourrait permettre aux moyennes et fortes pressions de fournir une description aussi bonne qu'avec le modèle de Dubinin-Serpinski représentant une isotherme de type V.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons modélisé l'adsorption dynamique de l'eau sur un domaine complet d'humidité de 20% à 70% à 25°C à partir de deux modèles d'équilibre : celui de DS et celui de Freundlich. Le premier modèle d'équilibre a permis une juste description de l'équilibre d'adsorption de l'eau. Avec le modèle

de DS, le recours au formalisme de MS a permis de mettre en évidence une barrière de diffusion au point d'inflexion de l'isotherme. Ce phénomène s'apparente physiquement à la condensation capillaire dans les micropores.

A partir du modèle de Freundlich, les équations de transfert sont simplifiées et l'approche LDF est applicable. Cependant, il est impossible de décrire l'aspect sigmoïdal de l'équilibre d'adsorption.

La modélisation de l'adsorption dynamique non-isotherme a permis de mettre en évidence une très légère élévation de température. Ce résultat nous permet de simplifier les équations du modèle.

Ainsi les résultats présentés permettent d'envisager un réacteur piston idéal et quasi isotherme pour la modélisation de l'adsorption dynamique de l'eau. Le processus limitant étant la diffusion interne au grain, le mécanisme déterminant pour une humidité relative supérieure à 20% à 25°C est la diffusion de surface. Sur ce domaine, la diffusivité est cent fois inférieure à la diffusivité de Knudsen. Aux très faibles humidités, la diffusion de Knudsen pourrait être le mécanisme responsable du transfert de matière dans l'adsorbant hydrophobe.

Le calcul du facteur thermodynamique fournit de manière prédictive des informations importantes sur le transfert de matière. Cette étude nous a permis de mettre en évidence une barrière de diffusion déjà constaté expérimentalement dans la littérature pour les isothermes de type V. D'un point de vue dynamique, un dédoublement des fronts de percée est constaté au niveau de ce minimum cinétique (ici aux fortes humidités) : ce minimum se positionne, au niveau du point d'inflexion de l'isotherme d'adsorption ce qui est caractéristique du phénomène de condensation capillaire.

Bibliographie

- [1] IRSST, *Rapport R-542, Mise au point et validation d'un outil de calcul de temps de service des cartouches filtrantes pour vapeurs organiques* (2008)
- [2] BREY L.A., **International Society for Respiratory Protection**, 2012
- [3] LODEWYCKX P. and VANSANT E.F, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* (1999), 60, 612-617
- [4] LODEWYCKX P. and VANSANT E.F, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* (2000), 61, 461-468
- [5] DO D.D., NGUYEN C. and DO H.D., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* (2001), 187-188, 51-71
- [6] LIPPENS B.C. and de BOER J.H., *J. of Catal.* (1965), 4, 319-323
- [7] HARKINS W.D. and JURA G., *J. Chem. Phys.* (1943), 11, 431
- [8] QI N., APPEL W.S., FINN J.E. and LEVAN M.D., *Ind. Eng. Chem. Res.* (2006), 45, 2303-2314
- [9] RIBEIRO A.M., SAUER T.P., GRANDE C.A, MOREIRA R.F.P.M., LOUREIRO J.M. and RODRIGUES A.E., *Ind. Eng. Chem. Res.* (2008), 47, 7019-7026
- [10] NARAYAN S., HARRISON B., LIANG S., EVANS M., CROLL L. and SMITH S., *Carbon* (2008), 46, 397-404
- [11] HARDING A.W., FOLEY N.J., NORMAN P.R., FRANCIS D.C. and M. THOMAS K.M., **Diffusion Barriers in the Kinetics of Water Vapor Adsorption/Desorption on Activated Carbons**, *Langmuir* (1998), 14, 3858-3864
- [12] COSSARUTTO L. , ZIMNYZ T., KACZMARCZYK J. , SIEMIENIEWSKA T. , BIMER J. and WEBER J.V. , **Transport and sorption of water vapour in activated carbons**, *Carbon* (2001), 39, 2339-2346
- [13] FOLEY N. J., THOMAS K. M., FORSHAW P. L., STANTON D. and NORMAN P. R., **Kinetics of Water Vapor Adsorption on Activated Carbon**, *Langmuir* (1997), 13, 2083-2089

- [14] KUPIEC K. and GEORGIU A., **Analysis of thermal effects in a spherical adsorbent pellet**, *International Journal of Heat and Mass Transfer Volume* (2005), 48, 5047-5057
- [15] RUTHVEN D.M. – **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**, John Wiley & Sons, 1984, 189
- [16] ZIMMY T. , FINQUENEISEL G., COSSARUTTO L., WEBER J.V. Weber, **Water vapor adsorption on activated carbon preadsorbed with naphthalene**, *Journal of Colloid and Interface Science* (2005), 285, 56-60
- [17] MEL'GUNOV M.S., AYUPOV A.B., FENELONOV V.B. and VAINER B.G., **Direct contact free real-time acquisition of temperature profiles in adsorbent bed during vacuum swing adsorption**, *Adsorption* (2013), 19, 835-840
- [18] EYRING H., **The activated complex in chemical reactions**, *J. Chem. Phys.* (1935), 3, 107-115
- [19] HOANG H. and GALLIERO G., , *J. Chem. Phys.* (2012), 136

Chapitre 8

Adsorption dynamique multiconstituante

Ce chapitre présente le travail réalisé sur l'adsorption dynamique multiconstituante. Nous montrons dans la première partie comment modéliser de manière prédictive l'adsorption des mélanges de COV sur lit fixe de charbon actif . Nous présenterons ensuite la coadsorption eau / cyclohexane.

8.1 Adsorption binaire de COV sur lit fixe de charbon actif

8.1.1 Fronts expérimentaux sur la colonne du LRGP

Des mesures de fronts ont été réalisées sur la colonne du LRGP en utilisant un mélange de deux COV apolaires : cyclohexane / heptane. Pour chaque COV, trois concentrations ont été envisagées : à 1000 ppmv, à 2000 ppmv et à 4000 ppmv. Chaque mesure a été doublée afin de s'assurer de la reproductibilité des mesures. Les résultats pour le mélange cyclohexane / heptane sont représentés sur les figure 8.1.1 et 8.1.2.

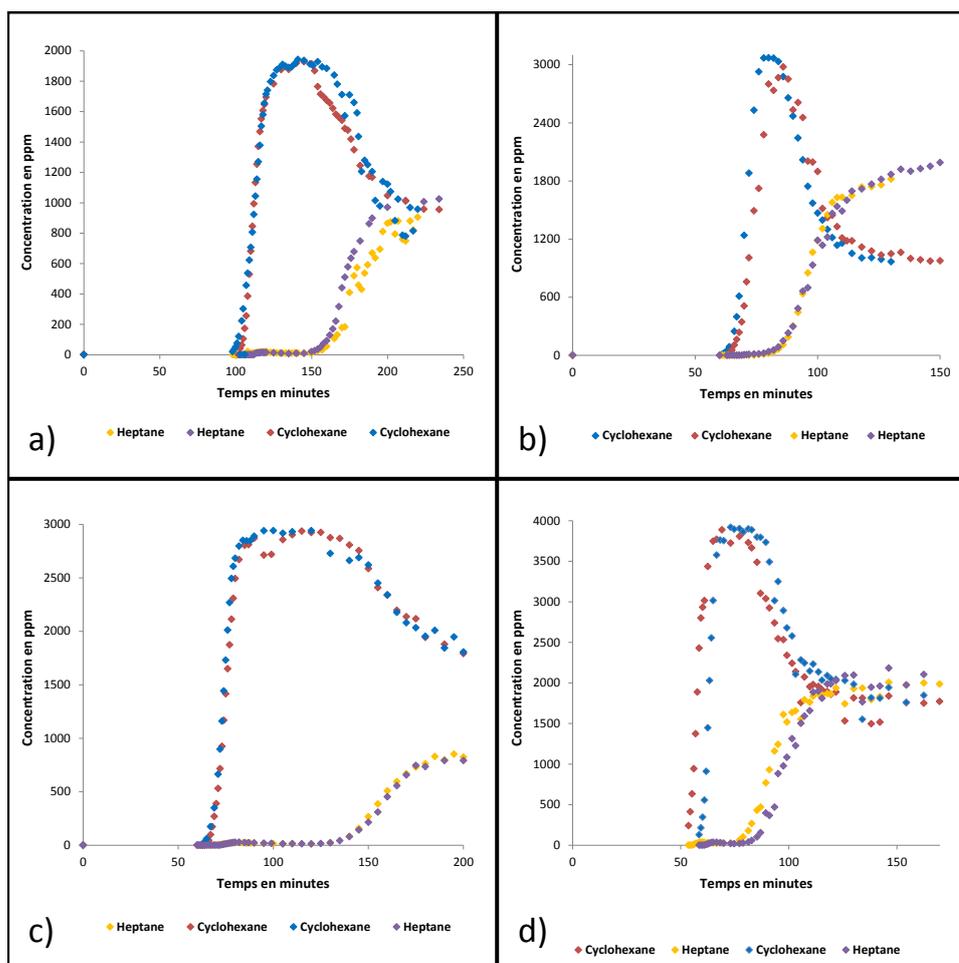


Figure 8.1.1 – Fronts de percée expérimentaux

- a) Expérience n°1 : Cyclohexane et heptane à 1000 ppmv
- b) Expérience n°2 : Cyclohexane à 1000 ppmv et heptane à 2000 ppmv
- c) Expérience n°3 : Cyclohexane à 2000 ppmv et heptane à 1000 ppmv
- d) Expérience n°4 : Cyclohexane et heptane à 2000 ppmv

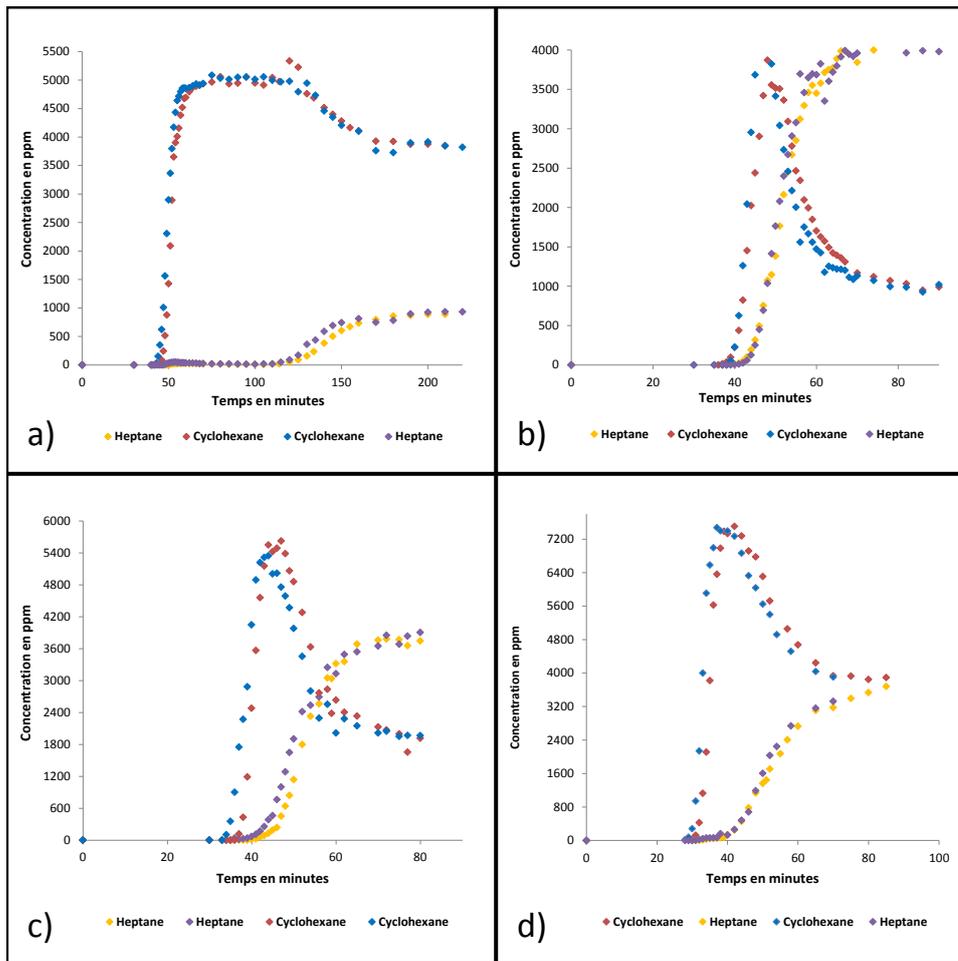


Figure 8.1.2 – Fronts de percée expérimentaux

- a) Expérience n°5 : Cyclohexane à 4000 ppmv et heptane à 1000 ppmv
- b) Expérience n°6 : Cyclohexane à 1000 ppmv et heptane à 4000 ppmv
- c) Expérience n°7 : Cyclohexane à 2000 ppmv et heptane à 4000 ppmv
- d) Expérience n°8 : Cyclohexane et heptane à 4000 ppmv

Le cyclohexane est le COV qui perce le premier comme attendu compte tenu de l'affinité des deux COV pour le charbon, cet aspect a été présenté dans le chapitre 6. Les temps de percée à 10% sont rassemblés dans le tableau 8.1.

Cas	Concentration (ppmv)		Temps de percée	
	Cyclohexane	Heptane	Cyclohexane	Heptane
n°1	1000	1000	99 min	159 min
n°2	1000	2000	66 min	87 min
n°3	2000	1000	68 min	140 min
n°4	2000	2000	53 min	82 min
n°5	4000	1000	47 min	130 min
n°6	1000	4000	39 min	45 min
n°7	2000	4000	35 min	43 min
n°8	4000	4000	30 min	43 min
-	1000	0	257 min	-
-	2000	0	103 min	-
-	4000	0	66 min	-
-	0	1000	-	154 min
-	0	2000	-	84 min
-	0	4000	-	51 min

Tableau 8.1 – Temps de percée expérimentaux à 10%

Ces résultats montrent l'influence d'un deuxième COV sur le temps de claquage du cyclohexane : ce dernier engendre une baisse importante du temps de claquage.

L'heptane ayant une affinité beaucoup plus importante vis à vis du charbon PICA que le cyclohexane, le temps de claquage de la cartouche d'heptane est comparable au temps de claquage de l'heptane seul. Ce COV n'est donc pas perturbé par une faible concentration en cyclohexane (1000 ppmv). Pour une concentration en cyclohexane égale à 2000 ppmv, le temps de claquage de l'heptane à 10% est légèrement plus faible que le temps de claquage de l'heptane seul. A 4000 ppmv de cyclohexane, ce phénomène s'accroît, nous chiffrons alors un écart de l'ordre de 15%.

Le temps de percée du cyclohexane est largement diminué en présence d'heptane. Rien qu'à 1000 ppmv d'heptane, le temps de percée du cyclohexane vaut entre 40 et 65% du temps de claquage du cyclohexane seul. Ce phénomène est d'autant plus important que la concentration en cyclohexane est faible et que la concentration en heptane est importante. Le cas critique est donc le mélange n°6 : le cyclohexane perce au bout de 39 min, ce dernier perce au bout de 257 min lorsqu'il est seul.

Ces résultats expérimentaux montrent l'intérêt de prévoir à l'aide d'un modèle d'équilibre multiconstituant le temps de claquage du système. Les quantités ad-

sorbées expérimentales sont calculées à partir de bilans de matières sur les fronts de percée, ces valeurs sont récapitulées dans le tableau 8.2.

Concentration en ppmv		Quantité adsorbée à l'équilibre en <i>mol/kg</i>	
Cyclohexane	Heptane	Cyclohexane	Heptane
960	900	0,57	2,06
990	1950	0,23	2,16
980	4150	0,05	2,48
1800	900	0,70	1,72
1760	1970	1,30	2,15
1970	3900	0,25	2,15
3820	900	0,90	1,43
3850	1600	1,02	1,63
3900	3700	0,96	2,25

Tableau 8.2 – Quantités adsorbée à l'équilibre calculées par bilan de matière

Nous vérifions dans la suite que ce phénomène de coadsorption est observé sur une cartouche réelle.

8.1.2 Fronts expérimentaux sur cartouche réelle

Des fronts de percée complets ont été réalisés sur des cartouches Spérian en utilisant le montage expérimental de l'INRS. Deux mélanges ont été utilisés : 2 COV polaires éthanol / acétone et le mélange cyclohexane / heptane avec les concentrations répertoriées dans le tableau 8.3.

Expérience n°	Concentrations d'entrée	
	Cyclohexane (ppm)	Heptane (ppm)
1	3800	3500
2	3000	1500
Expérience n°	Concentrations d'entrée	
	Ethanol (ppm)	Acétone (ppm)
3	1700	1700
4	3800	3800

Tableau 8.3 – Récapitulatif des manipulations expérimentales

La figure 8.1.3 représente les fronts obtenus.

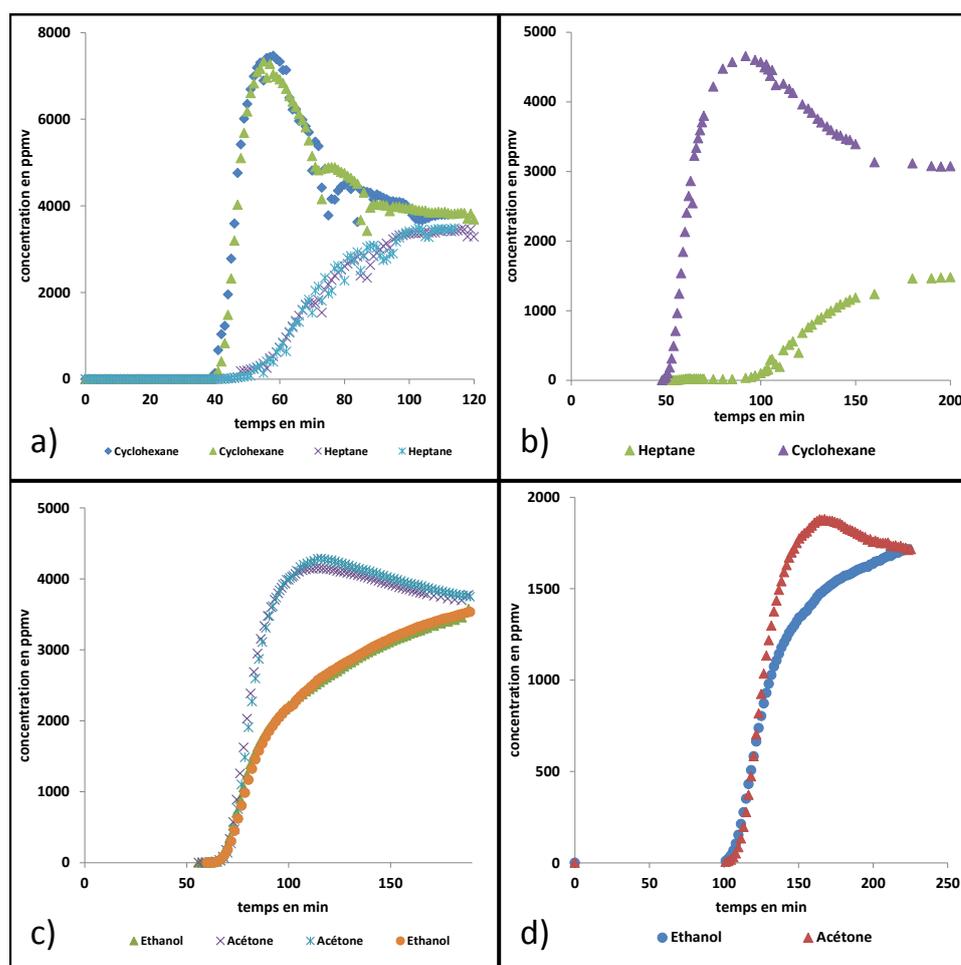


Figure 8.1.3 – Fronts de percée binaires expérimentaux sur cartouche de masque à gaz
 a) Expérience n°1, b) Expérience n°2, c) Expérience n°3, d) Expérience n°4

D'un point de vue équilibre, le mélange acétone / éthanol présente la particularité suivante : les deux constituants percent au même temps. Ce résultat n'est pas surprenant car ces deux COV possèdent approximativement la même affinité vis-à-vis du charbon actif. Ce n'est pas le cas du mélange cyclohexane / heptane où le cyclohexane sort en premier conformément aux résultats et aux explications fournies dans la sous-section précédente.

Un bilan de matière sur les fronts de percée nous permet de remonter aux quantités adsorbées à l'équilibre et de mettre ainsi en évidence l'influence d'un deuxième COV sur le temps de claquage du système.

Ces deux sous-sections nous ont permis de présenter les fronts de percée binaires réalisés au laboratoire, nous consacrons la suite de la section à la modélisation de ces fronts de percée expérimentaux.

8.1.3 Modélisation des fronts de percée binaires

Dans cette partie, l'indice 1 est toujours utilisé pour l'espèce la moins retenue par la colonne d'adsorption tandis que l'indice 2 est utilisé pour l'espèce la plus retenue. Les concentrations des polluants 1 et 2 à l'entrée de la colonne sont notées respectivement C_{10} et C_{20} .

La modélisation a été réalisée en considérant le système isotherme.

8.1.4 Description de la colonne d'adsorption

Dans des conditions isothermes, l'adsorption dynamique binaire est caractérisée par une transition d'ordre 2. A un temps t donné, la colonne d'adsorption est divisée en quatre parties.

- 1- La première partie est la plus proche de l'entrée, elle contient du charbon actif saturé en polluants 1 et 2 aux concentrations C_{10} et C_{20} .
- 2- Dans la partie 2, le fluide contient le polluant 1 à la concentration $C_1 > C_{10}$ et $C_2 < C_{20}$. Le charbon actif qui est préalablement saturé en polluant 1 est contraint à un déplacement d'équilibre lié à la présence du polluant 2. L'adsorption préférentielle du polluant 2 favorise la désorption du polluant 1. Le transfert de matière s'apparente à un mécanisme de contrediffusion.
- 3- La partie 3 est la zone où le constituant 1 s'adsorbe seul sur le charbon actif jusqu'à atteindre l'équilibre. La concentration dans la phase fluide du polluant 2 est nulle.
- 4- La dernière partie est la plus proche de la sortie, elle correspond à l'emplacement où l'adsorbant est encore vierge.

La colonne est schématisée sur la figure 8.1.4.

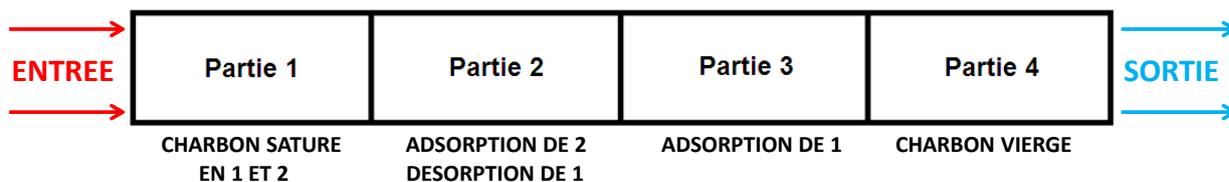


Figure 8.1.4 – Représentation d’une colonne d’adsorption dans le cas où l’adsorbat est un mélange binaire 1-2

A la sortie de la colonne d’adsorption, les profils de concentrations en fonction du temps peuvent être séparés en 4 étapes :

- 1- Dans la première étape, les concentrations en polluants sont nulles à la sortie de la colonne.
- 2- L’étape n°2 commence lorsque le polluant 1 perce la colonne.
- 3- L’étape n°3 commence lorsque le polluant 2 perce à son tour la colonne d’adsorption, à cet instant t, la concentration en polluant 1 est maximale.
- 4- Dans la dernière étape, les concentrations en polluants 1 et 2 à la sortie du système d’épuration sont égales aux concentrations d’entrée.

Ces quatre étapes sont illustrées sur la figure 8.1.5.

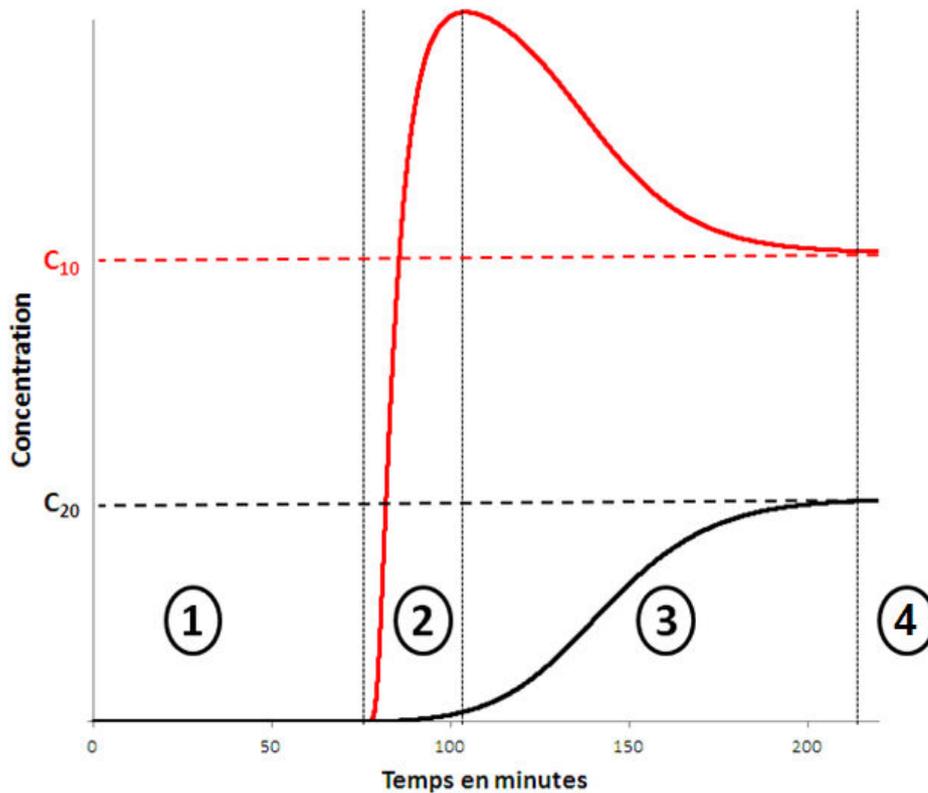


Figure 8.1.5 – Fronts de percée d'un mélange binaire

Les fronts de percée sont modélisés dans la partie suivante.

8.1.5 Modèle d'adsorption dynamique

La modélisation dynamique nécessite une description théorique de l'équilibre d'adsorption ainsi qu'une approche cinétique afin de prévoir la dispersion des fronts de matière.

8.1.5.1 Choix du modèle d'équilibre multiconstituant

Nous avons évoqués le besoin d'utiliser un modèle de coadsorption pour la modélisation dynamique multiconstituante. Il existe à ce sujet plusieurs modèles théoriques comme les modèles de type Langmuir étendus aux mélanges (Toth,

Sips), la théorie du potentiel étendu à plusieurs constituant, les théories IAST [1-3] et RAST [4-6] ou encore la VST [7-9].

Nombre de paramètres	Modèle prédictif explicite	Modèle prédictif implicite	Modèle non prédictif
2	Langmuir [19-21], théorie du potentiel [22-24]	théorie IAST	théorie RAST
3 ou plus	Toth [10-12], Sips [13-15]	équation Viriel [16-18]	

Tableau 8.4 – Quelques modèles macroscopiques multiconstituants

Dans le tableau 8.4, nous entendons par modèle prédictif une équation permettant de calculer l'équilibre d'adsorption à plusieurs constituants uniquement à partir des données d'équilibre à un constituant. Concernant le choix du modèle d'équilibre, nous avons préféré le modèle de Langmuir étendu aux mélanges pour trois raisons :

- 1- Le modèle de Langmuir étendu au mélange nécessite uniquement les données d'équilibres monoconstituants comme le modèle DR étendu on encore les modèles de Sips et Toth étendus aux mélanges
- 2- L'équation d'équilibre choisie est explicite contrairement à la théorie IAST il convient de calculer pour chaque couple de concentration la pression réduite puis les quantités adsorbées à l'équilibres
- 3- Enfin l'équation Maxwell-Stefan [25-27] peut être explicitée simplement à partir du modèle de Langmuir étendu pour modéliser le transfert de matière

Avec ce modèle d'équilibre et comme présenté dans le chapitre 2, les équations d'équilibre s'écrivent :

$$\begin{cases} \theta_{1,eq} = \frac{C_{10}K_1}{1+C_{10}K_1+C_{20}K_2} \\ \theta_{2,eq} = \frac{C_{20}K_2}{1+C_{10}K_1+C_{20}K_2} \end{cases} \quad (8.1.1)$$

Avec :

$\theta_{i,eq}$ Ratio de la quantité adsorbée à l'équilibre du constituant i sur la quantité maximale adsorbée du constituant i à l'équilibre

C_{i0} Concentration du constituant i à l'entrée du lit fixe en mol/m^3

K_i Constante de Henry du constituant i en m^3/mol

Les données d'équilibre, disponibles dans le chapitre 6, sont précisées dans le tableau 8.5.

Constituant i	q_m (mol/kg)	K_i (m ³ /mol)
Cyclohexane	3,2	73,4
Heptane	2,55	144,6
Acétone	4,5	19,6
Ethanol	6,2	19,6

Table 8.5 – Données d'équilibre relatives aux COV à l'étude

8.1.5.2 Approche cinétique

Le transfert de matière entre la phase gazeuse et la phase adsorbée est décrit par la loi LDF. Pour les différentes étapes de transfert, une loi LDF globale est appliquée.

Les phénomènes de transport dans les différentes parties de la colonne d'adsorption explicitées à travers la figure 8.1.6 sont détaillées d'un point de vue cinétique.

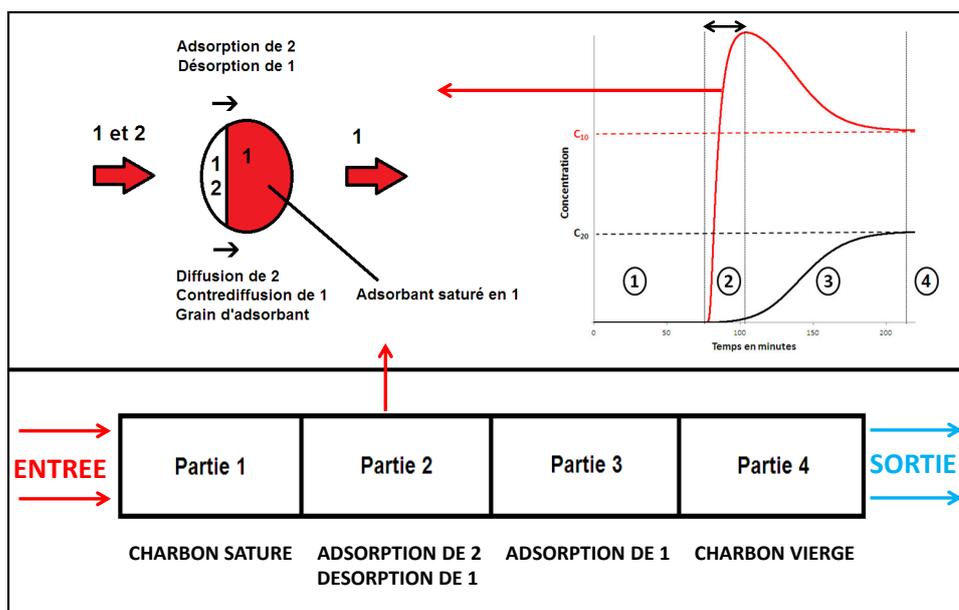


FIGURE 8.1.6 – Mécanisme de transfert dans le grain d'adsorbant dans la partie 2

- 1- La première partie de la colonne est saturée en polluants 1 et 2 aux concentrations C_{10} et C_{20}

- 2- Dans la partie 2, le charbon actif qui est préalablement saturé en polluant 1 est contraint à un déplacement d'équilibre lié à la présence du polluant 2. L'adsorption préférentielle du polluant 2 favorise la désorption du polluant 1. Le transfert de matière s'apparente à un mécanisme de codiffusion [28-32]. En réalisant des simulations, nous constatons que la diffusivité de l'espèce 2 ne dépend quasiment pas de la présence de l'espèce 1 : nous supposons dans la suite que l'espèce la mieux adsorbée ne voit pas son mécanisme de diffusion perturbé par la présence de l'autre constituant. Par conséquent, le transfert de matière de l'espèce 2 dans la colonne s'écrit :

$$\frac{\partial q_2}{\partial t} = k_{LDF,2} (q_{e2} - q_2) \quad (8.1.2)$$

$k_{LDF,2}$ Constante LDF du constituant 2 seul en s^{-1}

Concernant l'espèce 1, sa diffusivité dans le grain est fonction de sa concentration et de la concentration de l'espèce 2 dans le mélange gazeux. La diffusion de l'espèce 1 dans le grain s'écrit :

$$\frac{\partial q_1}{\partial t} = \left[k_{1,R} + (k_{2,C} - k_{1,R}) \frac{C_2}{C_{20}} \right] (q_{e1} - q_1) \quad (8.1.3)$$

Avec :

$$k_{1,R} = k_{LDF,1} + (k_{1,C} - k_{LDF,1}) \frac{C_1}{C_{10}} \frac{C_2}{C_{20}} \quad (8.1.4)$$

- C_{10} Concentration du constituant 1 à l'entrée du lit fixe en mol/m^3
 C_{20} Concentration du constituant 2 à l'entrée du lit fixe en mol/m^3
 $k_{LDF,1}$ Constante LDF du constituant 1 seul en s^{-1}
 $k_{1,C}$ Constante LDF du constituant 1 lorsque l'adsorbant est initialement vierge en 1 et saturé en 2 à la concentration C_{20} en s^{-1}
 $k_{2,C}$ Constante LDF du constituant 2 lorsque l'adsorbant est initialement vierge en 2 et saturé en 1 à la concentration C_{10} en s^{-1}
 $k_{i,R}$ Constante LDF associée au phénomène de codiffusion du constituant i en présence du constituant j en s^{-1}

Ces deux constantes $k_{1,C}$ et $k_{2,C}$ sont déterminées par la suite à partir de simulations mettant en jeu le formalisme de Maxwell Stephan et le modèle de Langmuir étendu. Ces dernières permettent de prendre en considération la compétition dans les mécanismes de transfert.

Ainsi, lorsque l'espèce 2 est absente, le constituant 1 diffuse seul conformément au point 3-

Dans le cas contraire, l'espèce 2 a un rôle important car il s'agit de l'espèce qui, en s'adsorbant, engendre la désorption de l'espèce 1. Prenons le cas où il n'y a plus de constituant 1 dans la phase gaz, la cinétique de désorption de 1 s'écrit :

$$\frac{\partial q_1}{\partial t} = \left[k_{LDF,1} + (k_{2,C} - k_{LDF,1}) \frac{C_2}{C_{20}} \right] (q_{e1} - q_1) \quad (8.1.5)$$

Nous supposons ici que la contribution cinétique du constituant 2 dans la désorption du constituant 1 est proportionnelle à la concentration du constituant 2 dans la phase gaz. Ainsi, si $C_2 = C_{20}$, la désorption est cinétiquement contrôlée par l'adsorption du constituant 2 :

$$\frac{\partial q_1}{\partial t} = k_{2,C} (q_{e1} - q_1) \quad (8.1.6)$$

Nous constatons que $k_{i,C}$ est supérieur à $k_{LDF,i}$, ce résultat s'explique avec le formalisme de MS.

- 3- La partie 3 est la zone où le constituant 1 s'adsorbe seul sur le charbon actif jusqu'à atteindre l'équilibre. La concentration dans la phase fluide du polluant 2 est nulle. L'équation 8.1.3 se simplifie selon :

$$\frac{\partial q_1}{\partial t} = k_{LDF,1} (q_{e1} - q_1) \quad (8.1.7)$$

- 4- La dernière partie est la plus proche de la sortie, elle correspond à l'emplacement où l'adsorbant est encore vierge

Nous allons calculer dans la suite les constantes de contrediffusion $k_{1,C}$ et $k_{2,C}$.

8.1.6 Détermination des constantes LDF de codiffusion

De nombreuses publications montrent l'applicabilité de la loi LDF afin de modéliser la séparation de deux constituants dans un mélange gazeux par adsorption dynamique.

Les constantes cinétiques LDF sont calculables en réalisant des simulations numériques fondées sur le formalisme de MS.

8.1.6.1 Equations de Maxwell-Stefan pour la diffusion binaire

En utilisant le modèle d'équilibre de Langmuir multiconstituant, la diffusivité s'écrit selon :

$$[D^S] = \frac{1}{1 - \theta_1 - \theta_2} \begin{bmatrix} D_{S0,1} & 0 \\ 0 & D_{S0,2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 - \theta_2 & \theta_1 \\ \theta_2 & 1 - \theta_1 \end{bmatrix} \quad (8.1.8)$$

θ_i	Ratio de la quantité adsorbée à l'équilibre de l'espèce i sur la quantité maximale adsorbée de l'espèce i
$[D^S]$	Matrice des diffusivités de surface
$D_{S0,i}$	Diffusivité de surface du constituant i à taux de recouvrement nul en m^2/s

Soit :

$$\frac{\partial\theta_1(r,t)}{\partial t} = \frac{D_{S0,1}}{1-\theta_1-\theta_2} \left[(1-\theta_2) \left(\frac{\partial^2\theta_1(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial\theta_1(r,t)}{\partial r} \right) + \theta_1 \left(\frac{\partial^2\theta_2(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial\theta_2(r,t)}{\partial r} \right) \right] \quad (8.1.9)$$

$$\frac{\partial\theta_2(r,t)}{\partial t} = \frac{D_{S0,2}}{1-\theta_1-\theta_2} \left[(1-\theta_1) \left(\frac{\partial^2\theta_2(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial\theta_2(r,t)}{\partial r} \right) + \theta_2 \left(\frac{\partial^2\theta_1(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial\theta_1(r,t)}{\partial r} \right) \right] \quad (8.1.10)$$

8.1.6.2 Equations de transfert pour la contrediffusion équimolaire

Dans le cas particulier de la « contrediffusion équimolaire » [11-15], le transfert de matière est représenté par la loi :

$$\frac{\partial\theta_1(r,t)}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2\theta_1(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial\theta_1(r,t)}{\partial r} \right) = -D_e \left(\frac{\partial^2\theta_2(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial\theta_2(r,t)}{\partial r} \right) = -\frac{\partial\theta_2(r,t)}{\partial t} \quad (8.1.11)$$

Cette équation simplifiée peut être vue comme la résolution des équations 8.1.9 et 8.1.10 dans le cas particulier où $\frac{\partial\theta_1(r,t)}{\partial t} = -\frac{\partial\theta_2(r,t)}{\partial t}$ à tout instant. En réalité la diffusion équimolaire se traduit par la nullité de la somme des vecteurs de flux de matières 1 et 2. La notion de diffusivité effective a été introduite ici. Dans ces conditions, $k_{2,C} = k_{1,C}$. Il s'agit d'un cas idéal qui présente des limites importantes pour décrire un problème réel.

8.1.6.3 Détermination des constantes LDF pour la codiffusion, cas non-équimolaire

Nous avons recours dans cette partie à la modélisation des équations de transfert 8.1.7 et 8.1.8 sous Comsol Multiphysics. Le grain de charbon actif est assimilé à une sphère de diamètre D_p comme dans le chapitre 4 et 5.

Les conditions sont les suivantes :

Conditions initiales : $\theta(r, t = 0) = \left(\theta_1 \left(C_{10} \ 0 \right) \ 0 \right)$, l'adsorbant est préalablement à l'équilibre et donc saturé en constituant 1 avec une concentration C_{10} dans la phase gaz

Conditions limites : $\theta(r = R, t > 0) = \left(\theta_{1,eq} \ \theta_{2,eq} \right)$, soit $C_1 = C_{10}$ et $C_2 = C_{10}$ dans la phase gaz.

$\left(\frac{\partial \theta^a}{\partial r} \right)_{r=0} = 0$, il y a symétrie sphérique au coeur du grain

Nous supposons que les concentrations en COV dans la phase fluide sont homogènes, constantes et égales à :

$$C \left(r = \frac{D_p}{2}, t \right) = \left(C_{10} \ C_{20} \right) \quad (8.1.12)$$

Par conséquent, les paramètres ayant une influence sur la diffusion des polluants sont C_{10} , C_{20} , K_1 , K_2 , $D_{S0,1}$, $D_{S0,2}$.

L'étude paramétrique peut se restreindre à X_1 , X_2 , $D_{S0,1}$, $D_{S0,2}$ tels que :

$$\begin{cases} X_1 = C_{10} K_1 \\ X_2 = C_{20} K_2 \end{cases} \quad (8.1.13)$$

Nous avons choisi de grouper deux paramètres en un seul. Ce paramètre, noté X permet de représenter une infinité de couple $C_{i0}K_i$.

Le tableau 8.6 récapitule les grandeurs obtenues par ajustement entre le modèle de grain et la solution simplifiée de Crank dans le cas du mélange cyclohexane / heptane.

Expérience n°	Concentrations d'entrée		X_i	
	Cyclohexane (ppm)	Heptane (ppm)	Cyclohexane X_1	Heptane X_2
1	960	900	2,9	9,0
2	990	1950	3,0	19,5
3	980	4150	2,9	41,5
4	1800	900	5,4	9,0
5	1760	1970	5,3	19,7
6	1970	3900	5,9	39,0
7	3820	900	11,5	9,0
8	3850	1600	11,6	16,0
9	3900	3700	11,7	37,0

TABLE 8.6 – Grandeurs utilisées pour le modèle de grain

Conformément au chapitre 6 :

$k_{LDF,1}(\theta_1 = 0) = 0,00041 \text{ s}^{-1}$ pour le cyclohexane soit $D_{S0,1} = 8,27 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.
 $k_{LDF,2}(\theta_2 = 0) = 0,00039 \text{ s}^{-1}$ pour l'heptane soit $D_{S0,2} = 7,87 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

A partir de ces informations, les taux d'avancement sont tracés en fonction du temps. Le recours au modèle de Crank permet de déterminer la diffusivité effective pour chaque expérience comme illustré sur la figure 8.1.7.

Note : Pour les simulations n° 2, 3, 5, 6 et 9, le terme $\frac{1}{1-\theta_1-\theta_2}$ a été estimé à 50 lorsque $\theta_1 + \theta_2 > 0,98$ afin d'éviter la divergence du modèle.

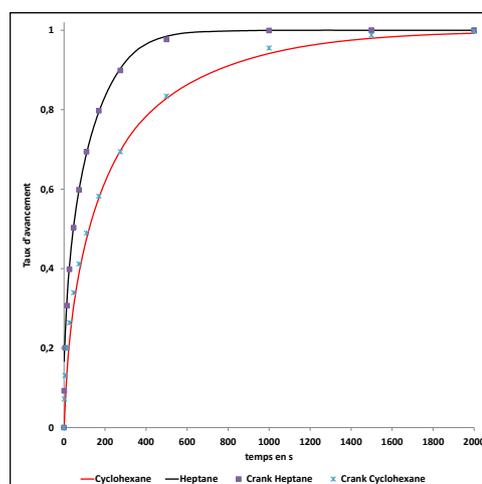


FIGURE 8.1.7 – Détermination des diffusivités de Crank pour modéliser la codiffusion : cas n°6

La présente figure met en évidence la possibilité de représenter les taux d'avancement à partir d'un modèle linéaire de type LDF. C'est de cette manière que nous avons déterminée les constantes $k_{i,C}$. La concordance des résultats illustrée sur la figure 8.1.7 montre que l'approche LDF est adaptée pour décrire notre problème. Les constantes $k_{i,C}$ sont répertoriées dans le tableau 8.7.

Expérience n°	Constante LDF $k_{i,C}$	
	Cyclohexane (s^{-1})	Heptane (s^{-1})
1	$1,98 \cdot 10^{-3}$	$2,98 \cdot 10^{-3}$
2	$3,47 \cdot 10^{-3}$	$9,92 \cdot 10^{-3}$
3	$2,48 \cdot 10^{-3}$	$9,92 \cdot 10^{-3}$
4	$2,23 \cdot 10^{-3}$	$2,48 \cdot 10^{-3}$
5	$4,21 \cdot 10^{-3}$	$8,68 \cdot 10^{-3}$
6	$3,97 \cdot 10^{-3}$	$9,92 \cdot 10^{-3}$
7	$1,98 \cdot 10^{-3}$	$8,68 \cdot 10^{-3}$
8	$3,97 \cdot 10^{-3}$	$3,97 \cdot 10^{-3}$
9	$5,95 \cdot 10^{-3}$	$9,92 \cdot 10^{-3}$

TABLE 8.7 – Récapitulatif des constantes cinétiques obtenues

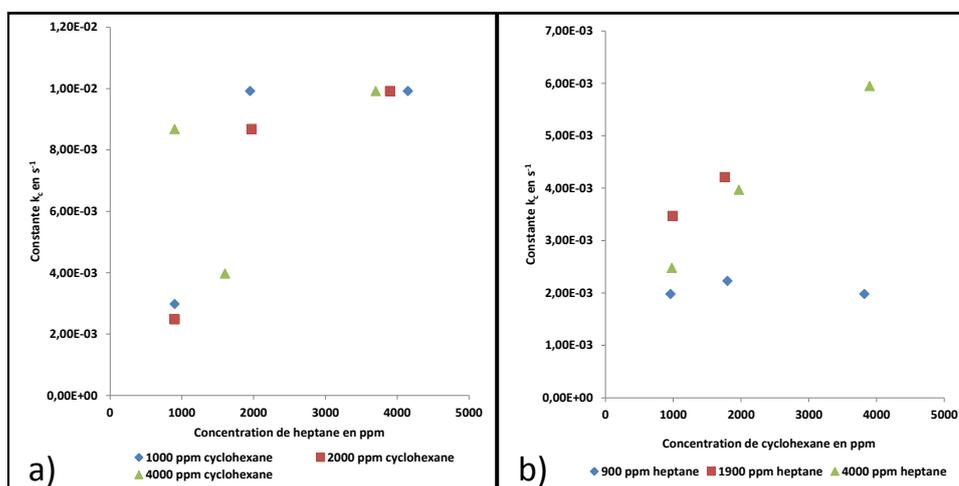


FIGURE 8.1.8 – Constantes $k_{i,c}$ obtenues

- a) Constantes de l'heptane à concentration fixée en cyclohexane
- b) Constantes du cyclohexane à concentration fixée en heptane

La figure 8.1.8 permet d'illustrer l'évolution des constantes de diffusion en fonction des concentrations en adsorbat. Globalement les constantes augmentent avec les concentrations en adsorbat ce qui est conforme aux attentes. En effet plus l'adsorbant est encombré et plus le terme $\frac{1}{1-\theta_1-\theta_2}$ augmente ce qui favorise le transfert de matière. Il y a néanmoins deux cas particuliers : à 900 ppm (figure b)) d'heptane la constante cinétique du cyclohexane est globalement constante, elle vaut $0,002 s^{-1}$. A 4000 ppmv de cyclohexane (figure a)), la constante cinétique de l'heptane présente un minimum à 1600 ppm.

D'autre part, nous constatons que la valeur des constantes LDF obtenues en mélanges est plus élevée que la constante LDF obtenue lorsque le constituant est seul. Pour l'heptane par exemple, la valeur de k_C peut valoir jusqu'à $0,01 s^{-1}$. Les constantes obtenues vont être réintroduites dans la modélisation des fronts de percée binaires.

8.1.7 Fronts de percée binaires sur la colonne d'adsorption

Cette section présente les simulations réalisées qui sont comparées aux résultats expérimentaux.

La figure 8.1.9 présente le travail réalisé aux faibles concentrations.

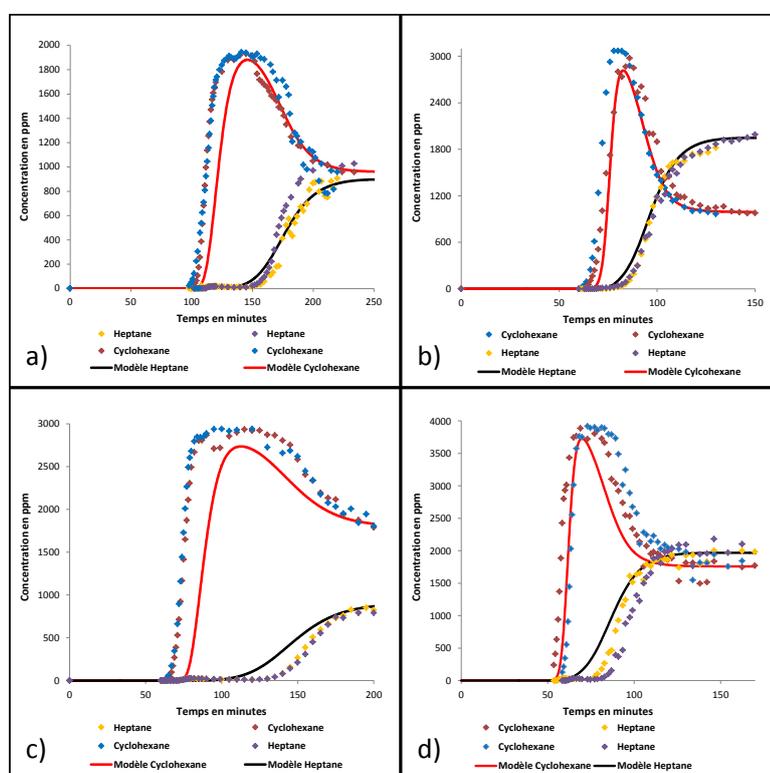


FIGURE 8.1.9 – Comparaison entre les fronts de percée expérimentaux et les fronts de percée simulés
 a) Expérience n°1, b) Expérience n°2, c) Expérience n°4, d) Expérience n°5

Le modèle d'équilibre sous estime la quantité adsorbée à l'équilibre de l'hep-

tane en mélange et surestime la quantité adsorbée à l'équilibre du cyclohexane. La compréhension phénoménologique du transfert de matière a fourni une appréciation des constantes cinétiques LDF. La dispersion du front de cyclohexane simulé est assez conforme aux résultats expérimentaux. Pour l'heptane, la diffusivité a été légèrement sous estimée. Ce résultat est nettement moins flagrant aux fortes concentrations. Ce modèle dynamique reste fragile car il repose sur un modèle d'équilibre qui n'est assurément pas représentatif de l'adsorption compétitive. Cette démarche permet néanmoins de fournir des constantes cinétiques LDF en mélange à partir des constantes LDF monoconstituantes.

La figure 8.1.10 présente le travail réalisé à des concentrations plus élevées

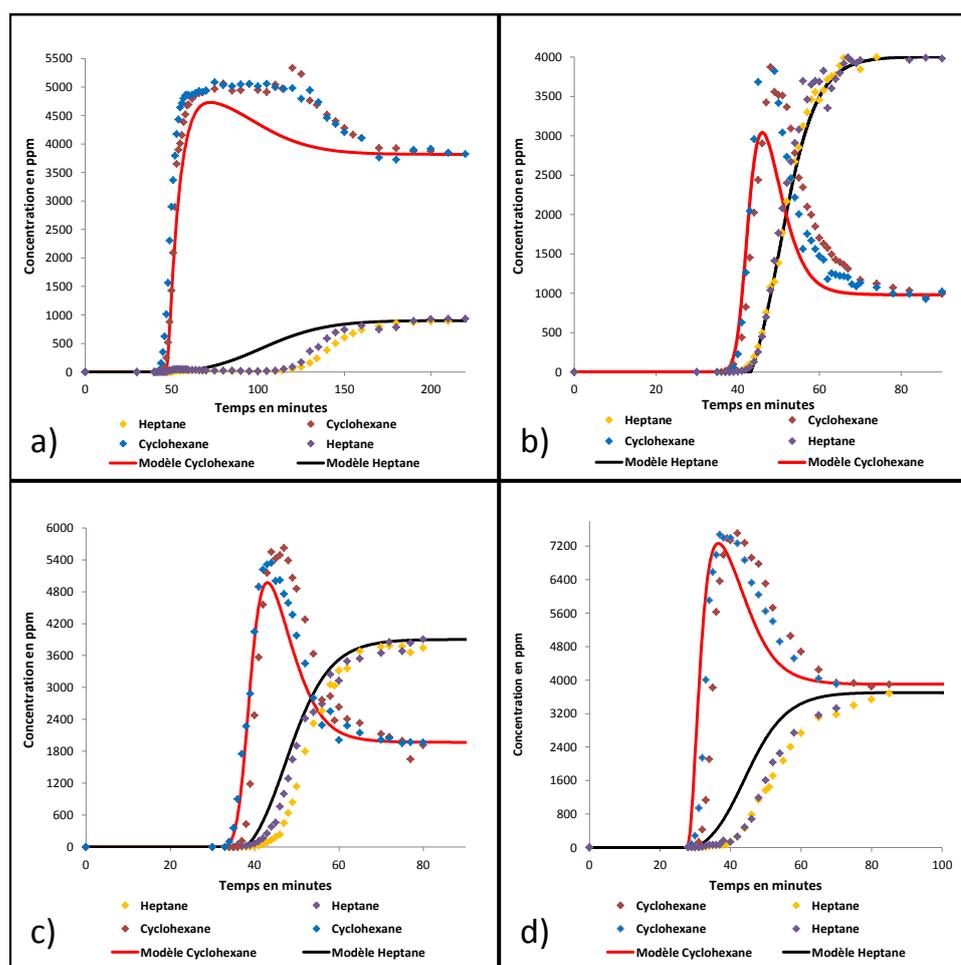


FIGURE 8.1.10 – Comparaison des fronts de percée expérimentaux et des fronts de percée simulés
 a) Expérience n°7, b) Expérience n°3, c) Expérience n°6, d) Expérience n°9

L'expérience n°7 mise à part, les résultats des simulations sont en bon accord avec les expériences. Il s'agit d'une preuve supplémentaire attestant que le modèle d'équilibre choisi présente des limites. Dans l'expérience n°7, la quantité adsorbée d'heptane a été très largement sous-estimée, il s'agit du mélange de gaz où $(C_{10}C_{20}) = (4000 \text{ ppmv } 1000 \text{ ppmv})$. Le modèle fournit pour les expériences étudiées des valeurs de diffusivités qui semblent conformes aux expériences.

8.1.8 Fronts de percée binaires sur cartouche réelle

Les cartouches de masque à gaz Spérian contiennent environ 150 g de charbon actif. Cette valeur moyenne de masse d'adsorbant sera utilisée comme donnée pour la modélisation des fronts de percée. Le tableau 8.8 récapitule les manipulations réalisées sur le banc expérimental de l'INRS.

Expérience n°	Concentrations d'entrée		X_i	
	Cyclohexane (ppm)	Heptane (ppm)	Cyclohexane X_1	Heptane X_2
1	3800	3500	11,4	20,7
2	3000	1500	9	8,9
Expérience n°	Concentrations d'entrée		X_i	
	Ethanol (ppm)	Acétone (ppm)	Ethanol X_1	Acétone X_2
3	1700	1700	1,4	1,4
4	3800	3800	3,0	3,0

TABLE 8.8 – Récapitulatif des mesures réalisées sur cartouches réelles

Les constantes cinétiques déterminées sur la colonne du LRGP ont été utilisées pour modéliser le mélange cyclohexane / heptane sur la cartouche réelle.

Pour le mélange éthanol / acétone, les constantes cinétiques ont été supposées égales aux constantes monoconstituantes compte tenu des faibles valeurs de X_1 et X_2 . Il est notable de constater que les cas n°3 et 4 possèdent la particularité suivante : $X_1 = X_2$.

Dans ce cas le phénomène de transfert est la codiffusion des espèces 1 et 2 tout le long de la colonne d'adsorption.

La figure 8.1.11 présente les résultats des simulations confrontés aux résultats expérimentaux.

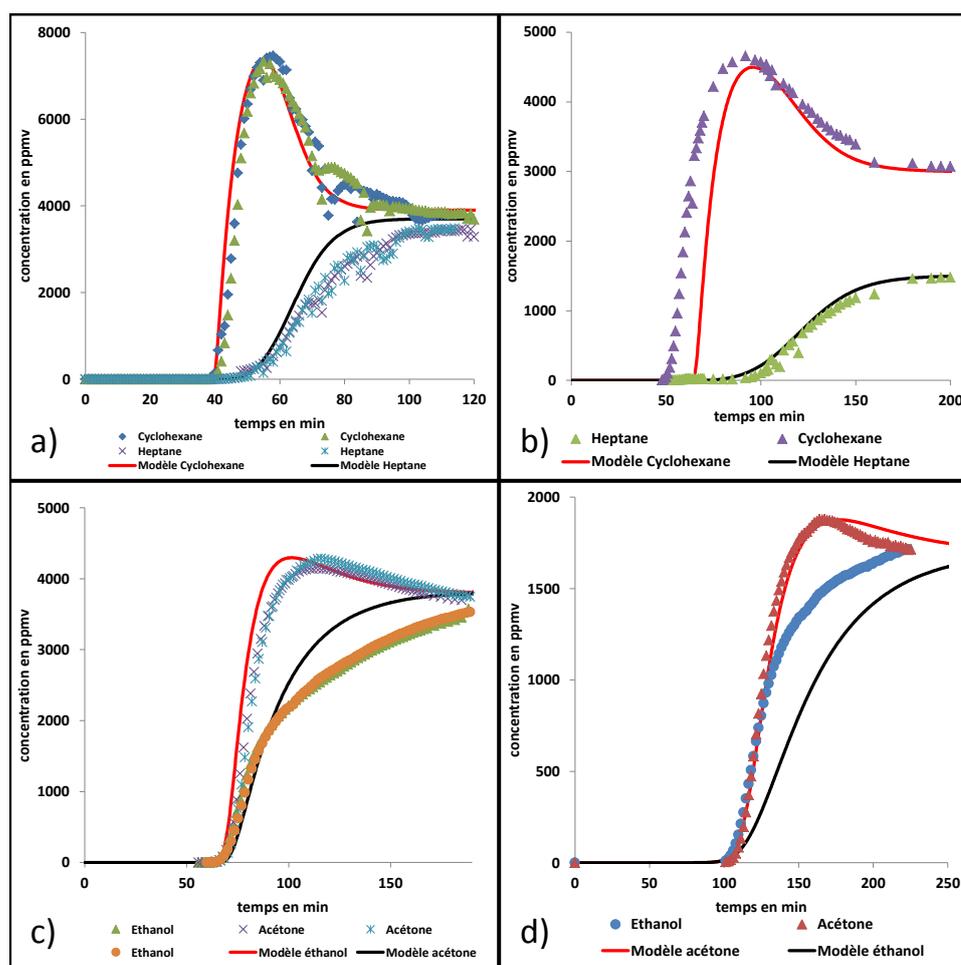


FIGURE 8.1.11 – Comparaison entre les fronts de percée expérimentaux et ceux simulés
 a) Expérience n°1, b) Expérience n°2, c) Expérience n°3, d) Expérience n°4

Les résultats des simulations sont en accord avec les expériences.

Les points remarquables sont les suivants :

- 1- La prévision ne permet pas à coup sûr d'approcher le temps de claquage du filtre anti-gaz avec une précision inférieure à 10%. Par ailleurs, une étude d'écoulement s'avère indispensable afin de vérifier la masse de charbon actif efficace pour l'épuration de l'air.
- 2- Le transfert de matière est très bien modélisé pour le constituant le

moins retenu.

La diffusion de l'heptane est également bien appréciée bien qu'elle soit surestimée dans le cas n°1.

Pour le mélange acétone / éthanol, l'approche proposée n'est pas aussi performante que dans le cas du mélange cyclohexane / heptane. Une étude approfondie sur la codiffusion est la piste à privilégier afin de préciser cet aspect.

Les phénomènes de dispersion peuvent également expliquer les écarts entre la théorie et l'expérience.

- 3- Le modèle d'équilibre présente des imperfections, la quantité adsorbée à l'équilibre du cyclohexane est surestimée dans le cas n° 2. Dans le cas n°4, c'est la quantité adsorbée à l'équilibre de l'heptane qui est trop élevée. Ce sont principalement ces écarts qui perturbent la prévision des temps de claquage. Il s'agit de l'inconvénient majeur d'un modèle d'équilibre multiconstituant dit « prédictif ».

8.1.9 Conclusion

La performance d'un modèle d'adsorption dynamique repose essentiellement sur la qualité du modèle d'équilibre utilisé. Il existe plusieurs modèles d'équilibre prédictifs : la théorie IAS, l'équation de Langmuir étendue aux mélanges, la théorie du potentiel multiconstituante, le modèle de Toth, de Sips ou encore la théorie VST.

Dans notre problème, la relation de Lewis [33-35] et la théorie du potentiel présentent des prévisions à plus ou moins 20% par rapport aux résultats expérimentaux.

Le modèle de Langmuir fournit pour sa part une prévision proche des mesures expérimentales à plus ou moins 10% en moyenne mais avec de très grosses erreurs notamment pour l'adsorption de l'heptane à basse concentration. Le choix de ce dernier modèle fournit une équation d'équilibre explicite et une description du transfert de matière simple et exploitable pour proposer des constantes cinétiques à priori. Cependant ce modèle ne peut-être validé sans disposer d'expériences supplémentaires et il doit faire l'objet d'améliorations.

La modélisation du transfert de matière sur un grain d'adsorbant a permis de mettre en évidence la pertinence de la loi LDF à l'échelle macroscopique. Ce résultat explique pourquoi la loi LDF est très utilisée pour simplifier les équations de transports. Cette simplification est appréciable dans la mesure où elle permet,

moyennant une modélisation préalable du grain, d'accéder aux constantes cinétiques mais l'idée proposée ne peut-être suffisante car le modèle d'équilibre utilisé n'est pas suffisamment performant.

Le modèle dynamique proposé est une idée encourageante. Il est primordial dans la suite des travaux de réaliser davantage de mesures de fronts de percée dynamiques afin de préciser les équilibres multiconstituants quitte à valider un modèle d'équilibre non prédictif pour les besoins du préventeur. Cet aspect sera discuté dans les perspectives.

8.2 Adsorption d'un COV en présence d'humidité

L'étude de l'influence de l'humidité relative sur les temps de claquage a été réalisée sur le constituant de référence qu'est le cyclohexane sur le pilote LRGP. L'étude a porté sur la gamme d'humidités de 20% à 80% sur la colonne thermorégulée à 25°C.

8.2.1 Adsorption dynamique pour des RH inférieures à 50%

8.2.1.1 Fronts expérimentaux

Des fronts de percée ont été réalisés avec des concentrations en cyclohexane de 1000 ppmv et 4000 ppmv, et pour des humidités relatives à 25°C de 20 % à 40 %. Les fronts expérimentaux sont représentés sur la figure 8.2.1.

Pour l'ensemble des fronts, l'eau est le constituant le moins retenus malgré une concentration très importante. Les essais réalisés avec 4000 ppmv de cyclohexane montrent une allure attendue de fronts binaires. Le front d'eau présente un maximum lorsque le cyclohexane sort de la colonne. Pour les essais réalisés avec une concentration en cyclohexane de 1000 ppmv, cet effet n'est pas marqué. Les temps de claquage à 10% en cyclohexane ont été déterminé par lecture graphique et comparés à ceux obtenus pour du cyclohexane pur dans les mêmes conditions de concentration. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 8.9.

A 4000 ppmv, les temps de claquage sont légèrement affectés (15%) par la présence de l'eau. A 1000 ppmv, cette influence est nettement plus importante. En effet nous constatons plus de 40 % d'écart entre le temps de claquage à HR = 0% et le temps de claquage à HR = 40%. Ce résultat montre qu'aux faibles pressions en polluants, l'eau peut impacter sur la capacité de la cartouche.

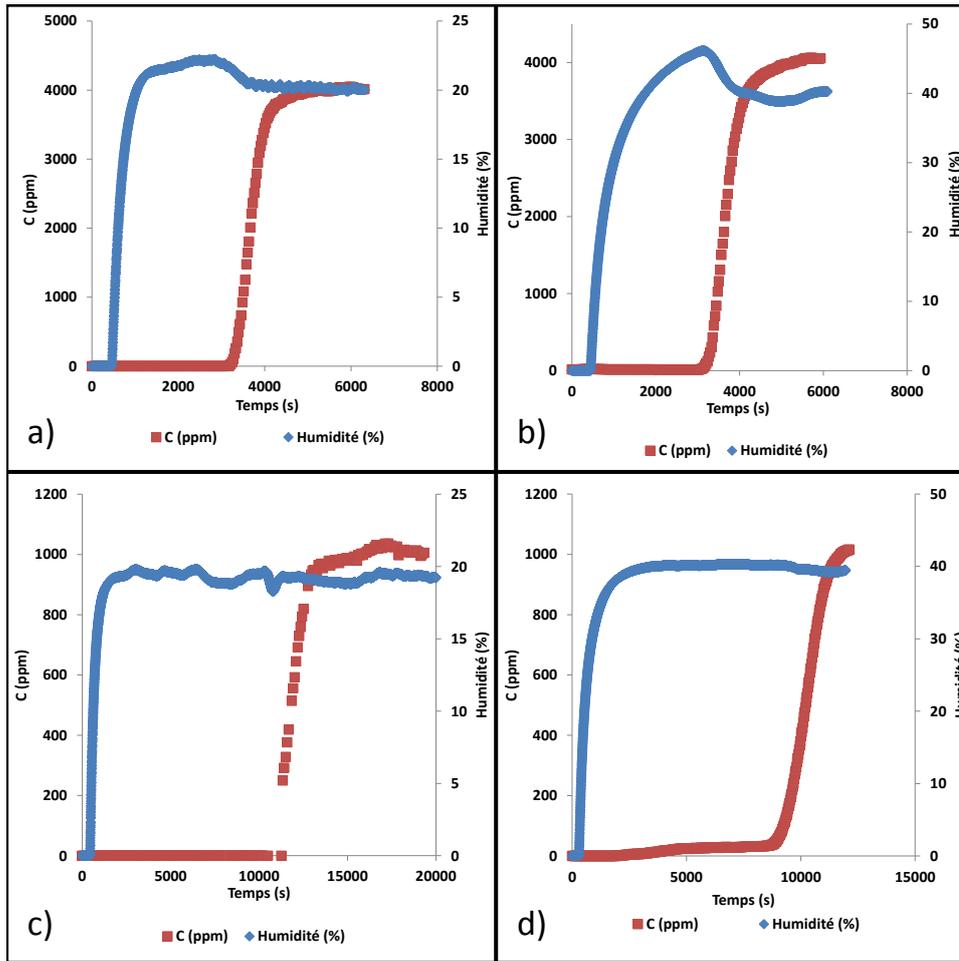


FIGURE 8.2.1 – Fronts de percée binaires expérimentaux à 25°C

- a) Cyclohexane à 4000 ppmv et HR = 20%
- b) Cyclohexane à 4000 ppmv et HR = 40%
- c) Cyclohexane à 1000 ppmv et HR = 20%
- d) Cyclohexane à 1000 ppmv et HR = 40%

Concentration en cyclohexane (ppmv)	Temps de claquage (HR = 0%)	Temps de claquage (HR = 20%)	Temps de claquage (HR = 40%)
1000	15600 s	11300 s	9240 s
4000	3900 s	3375 s	3360 s

TABLE 8.9 – Comparaison des temps de claquage à 10% en fonction de l'humidité relative pour deux concentrations en cyclohexane

8.2.1.2 Modélisation des fronts à faible RH

Nous considérons dans cette partie que les constituants s'adsorbent indépendamment.

Concernant l'adsorption dynamique du cyclohexane seul, nous avons utilisé le modèle de Langmuir, les paramètres du modèle d'équilibre sont rappelés dans le tableau 8.10.

<i>COV</i>	q_m	K
–	<i>mol/kg</i>	m^3/mol
Cyclohexane	3, 2	73, 4

TABLE 8.10 – Paramètres de Langmuir utilisés pour modéliser l'équilibre d'adsorption du cyclohexane sur charbon actif

Les constantes cinétique LDF du modèle sont également rappelés dans le tableau 8.11.

<i>COV</i>	<i>Manipulation</i>	C_0	k_{LDF}
–	n°	<i>ppmv</i>	s^{-1}
Cyclohexane	1	500	0,0014
Cyclohexane	2	1000	0,0017
Cyclohexane	3	2000	0,003
Cyclohexane	4	4000	0,0035

TABLE 8.11 – Valeurs des constantes LDF du cyclohexane pour la modélisation

Concernant l'adsorption dynamique de l'eau seule, nous avons utilisé le modèle de Dubinin-Serpinski [36] détaillé dans le chapitre 7 :

$$q_e = \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{k} \left(\frac{1}{cx} + kq_0 - 1 \right) + \sqrt{\frac{1}{k^2} \left(\frac{1}{cx} + kq_0 - 1 \right)^2 + \frac{4q_0}{k}} \right) \quad (8.2.1)$$

Les constantes du modèles sont rappelés dans le tableau 8.12.

Paramètres	k	q_0	c
Valeurs	0.018	1.4	1.8

Table 8.12 – Paramètres de l'équation de Dubinin-Serpinski

La constante cinétique LDF à taux de remplissage nul est de $0,1 \text{ s}^{-1}$, le facteur de correction Γ vaut :

$$\Gamma(x) = -5,7133 x^4 + 12,265 x^3 - 5,9191 x^2 - 0,7348 x + 1 \quad (8.2.2)$$

Où x est l'humidité relative. En reprenant les fronts de percée simulés dans les chapitre 6 et 7, nous montrons que l'effet de l'eau n'a pas d'impact sur la cinétique d'adsorption du charbon actif vis à vis du cyclohexane. Les résultats sont présentés sur la figure 8.2.2.

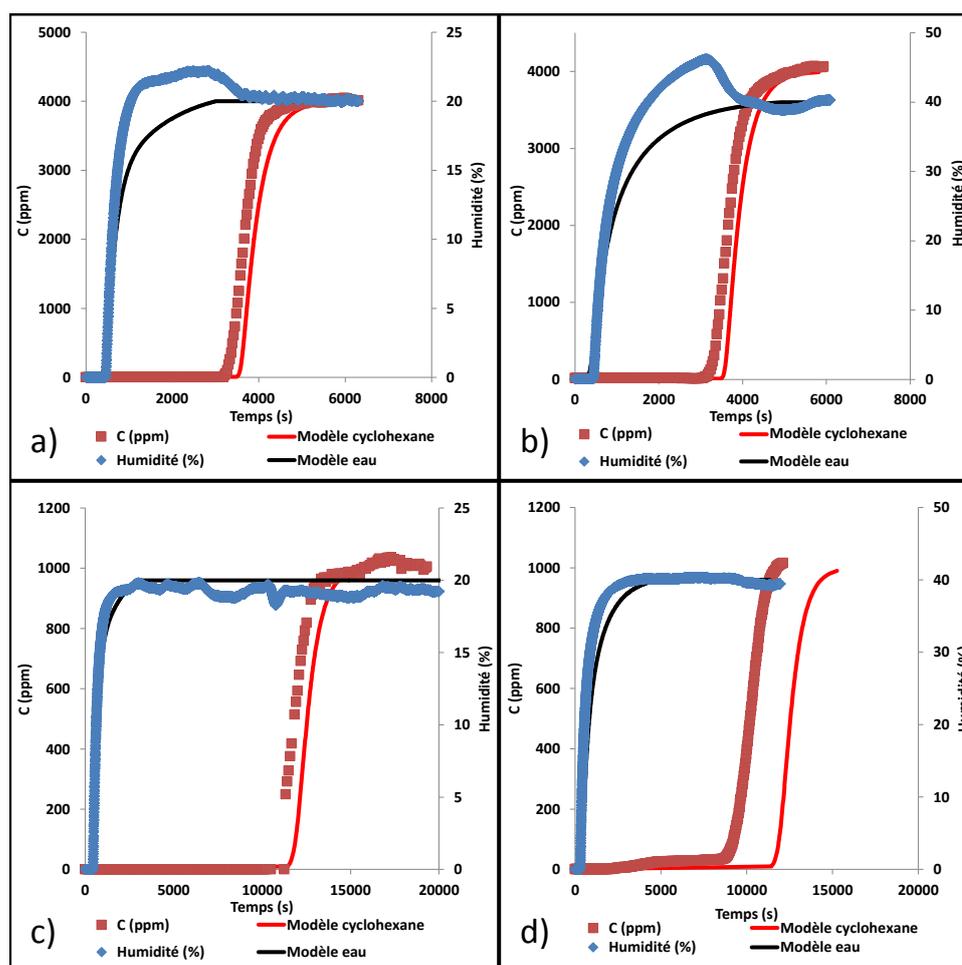


FIGURE 8.2.2 – Comparaison entre les fronts de percée binaires expérimentaux et les fronts de percée simulés à 25°C

- a) Cyclohexane à 4000 ppmv et HR = 20%
- b) Cyclohexane à 4000 ppmv et HR = 40%
- c) Cyclohexane à 1000 ppmv et HR = 20%
- d) Cyclohexane à 1000 ppmv et HR = 40%

La modélisation permet une bonne description des fronts de percée de l'eau hormis la désorption de l'eau engendrée par l'adsorption préférentielle du cyclohexane. Nous sommes amenés à conclure que l'eau n'affecte pas la diffusion du cyclohexane dans les micropores. D'autre part, les temps de percée de l'eau des essais c) et d) sont parfaitement représentés par le modèle. Lorsque la concentration en cyclohexane augmente (essais a) et b)), le modèle ne représente pas l'allure des fronts expérimentaux. En effet nous assistons à la désorption de l'eau engendrée par l'adsorption préférentielle du cyclohexane dans le charbon actif.

Les fronts de cyclohexane modélisés ont une allure similaire aux fronts expérimentaux quelle que soient les concentrations en COV et en eau. L'hypothèse selon laquelle la cinétique de transfert du cyclohexane n'est pas modifiée par la présence d'humidité semble donc se confirmer. Les temps de percée obtenus par modélisation surestiment dans tous les cas ceux obtenus expérimentalement. Le tableau 8.13 compile les résultats obtenus.

Concentration en cyclohexane (ppmv)	Humidité Relative (%)	Temps de claquage à 10% expérimental (s)	Temps de claquage à 10% calculé (s)	Ecart (%)
1000	20	11300	11890	5
1000	40	9240	11910	22
4000	20	3375	3640	7
4000	40	3360	3630	7

TABLE 8.13 – Temps de claquage à 10%, comparaison entre les temps expérimentaux et les temps calculés

L'écart obtenu pour le cyclohexane se situe autour de 6 % sauf pour le cas où la concentration en cyclohexane vaut 1000 ppmv et où l'humidité relative vaut 40%, dans ce cas de figure la valeur de l'écart atteint 22 %. Il semblerait que l'eau puisse diminuer de manière significative la capacité d'adsorption du charbon actif à 40 % d'humidité relative lorsque la concentration en COV est inférieure ou égale à 1000 ppmv. Cette raison permettrait d'expliquer l'écart entre l'expérience et la simulation où nous avons supposé que le cyclohexane s'adsorbait seul. Pour mieux comprendre le rôle de l'eau, une série de fronts a donc été réalisés en augmentant l'humidité relative pour des concentrations en cyclohexane de 1000 et 4000 ppmv. Ces résultats sont présentés dans la partie suivante.

8.2.2 Adsorption dynamique pour des RH supérieures à 50%

8.2.2.1 Fronts expérimentaux

La figure 8.2.3 représente les fronts expérimentaux réalisés dans les conditions suivantes : température 25°C, Cyclohexane = 1000 ppmv RH = 60%, Cyclohexane = 4000 ppmv RH = 60% et Cyclohexane = 4000 ppmv RH = 80%.

Dans tous les cas l'eau est le constituant le moins retenu. Les fronts d'eau sont extrêmement étalés avec un maximum caractéristique de l'adsorption binaire présent lorsque le cyclohexane perce. Les fronts de cyclohexane sont relativement raides et similaires à ceux obtenus en milieu sec. Les temps de percée à 10% obte-

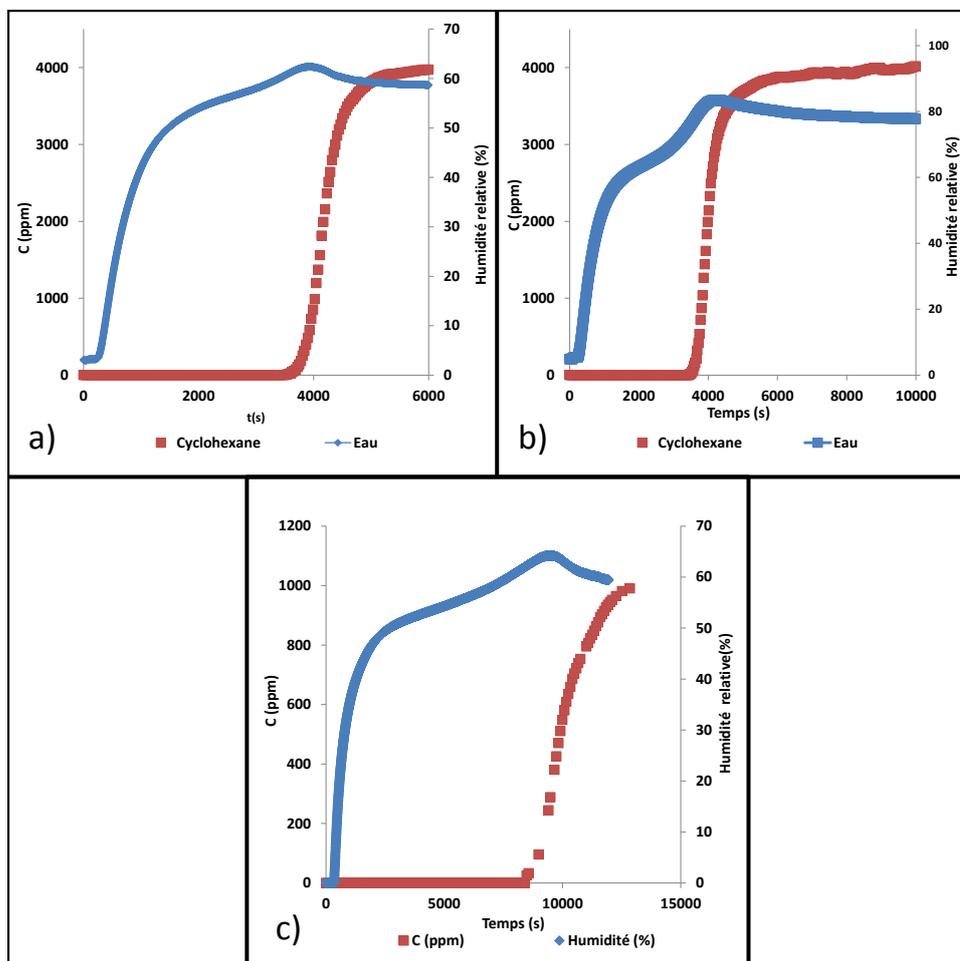


FIGURE 8.2.3 – Adsorption dynamique pour des RH supérieures à 50% à 25°C
 a) Cyclohexane = 4000 ppmv RH = 60%
 b) Cyclohexane = 4000 ppmv RH = 80%
 c) Cyclohexane = 1000 ppmv RH = 60%

nus en présence d'humidité sont compilés dans le tableau 8.14.

Concentration en cyclohexane (ppmv)	Temps de claquage (RH = 0%)	Temps de claquage (RH = 60%)	Temps de claquage (RH = 80%)
1000	15600 s	8990 s	-
4000	3900 s	3870 s	3720 s

TABLE 8.14 – Temps de claquage à 10% du cyclohexane en fonction du taux d'humidité à 25°C

A 4000 ppmv, le temps de claquage est très légèrement perturbé en présence d'humidité. Un écart de temps de claquage de 5% est constaté entre la temps de percée à 10% en milieu sec et le temps de claquage à 10% en présence de 80% d'humidité relative.

A 1000 ppmv, le temps de claquage à 10% est fortement influencé par la présence d'eau. Ainsi, l'écart entre le temps de percée à 10% du cyclohexane en milieu sec avec le temps de claquage à 10% en présence de 60% d'humidité relative est de 42%.

Nous mettons ainsi en évidence dans cette partie un mécanisme de coadsorption eau/cyclohexane. La compétition entre l'eau et le cyclohexane (espèce 2) est particulièrement importante aux fortes humidités relatives à 1000 ppmv. Ce dernier résultat nous amène à penser que l'adsorption compétitive entre l'eau et le cyclohexane est volumique.

8.2.2.2 Modélisation des fronts de cyclohexane en présence d'une humidité importante

Dans cette partie, l'indice 1 est utilisé pour l'eau et l'indice 2 pour le cyclohexane.

La modélisation a été réalisée en supposant le système isotherme. La coadsorption eau / cyclohexane sera décrite selon un mécanisme de compétition volumique. Le film physisorbé de l'eau n'est pas perturbé par la présence du cyclohexane. Par contre l'eau condensée est en compétition avec le volume du cyclohexane adsorbée. Les équations d'équilibre s'écrivent :

$$\begin{cases} q_{e,1} = \frac{V_{1,seul} - V_{2,seul}}{V_{1,seul}} q_c + q_{ad} \\ q_{e,2} = q_{e,2,seul} \frac{V_T - (V_{1,seul} - V_{2,seul})}{V_T} \end{cases} \quad (8.2.3)$$

Avec :

$V_{1,seul}$	Volume occupé par le cyclohexane à saturation dans les micropores lorsqu'il est seul à s'adsorber
$V_{2,seul}$	Volume occupé par l'eau condensée dans les micropores
V_T	Volume microporeux total
q_c	Quantité d'eau condensée
q_{ad}	Quantité d'eau adsorbée
$q_{e,2seul}$	Quantité de COV adsorbé à l'équilibre lorsqu'il est seul

A 4000 ppmv, nous supposons que le cyclohexane occupe la totalité du volume où l'eau peut condenser : $q_{e,1} = q_{ad}$ et $q_{e,2} = q_{e,2seul}$.

Lorsque nous reprenons le modèle de Dubinin-Raduskevitch, le calcul du taux de remplissage du cyclohexane à 1000 ppmv est estimé à 62% :

$$\theta = \exp \left[-\frac{RT}{E_0} \ln \left(\frac{p}{p_{sat}} \right) \right] \quad (8.2.4)$$

Avec $p_{sat} = 13009 Pa$ et $E_0 = 17500 kJ/mol$. A 1000 ppmv, nous supposons que le cyclohexane occupe grossièrement les deux tiers du volume où l'eau peut condenser :

$$\begin{cases} q_{e,1} = \frac{1}{3}q_c + q_{ad} \\ q_{e,2} = q_{e,2seul} \left(1 - \frac{V_{1,seul}}{3V_T} \right) \end{cases} \quad (8.2.5)$$

L'approche LDF est utilisée pour expliquer le transfert de matière. L'allure des fronts de cyclohexane semble montrer que la cinétique n'est pas modifiée par la présence d'eau. Par conséquent, les constantes cinétiques injectées dans le modèle sont celles des constituants seuls. Le lecteur est prié de se reporter aux chapitres 6 et 7 s'il souhaite accéder à ces informations.

Les fronts obtenus par le modèle sont présentés sur la figure 8.2.4.

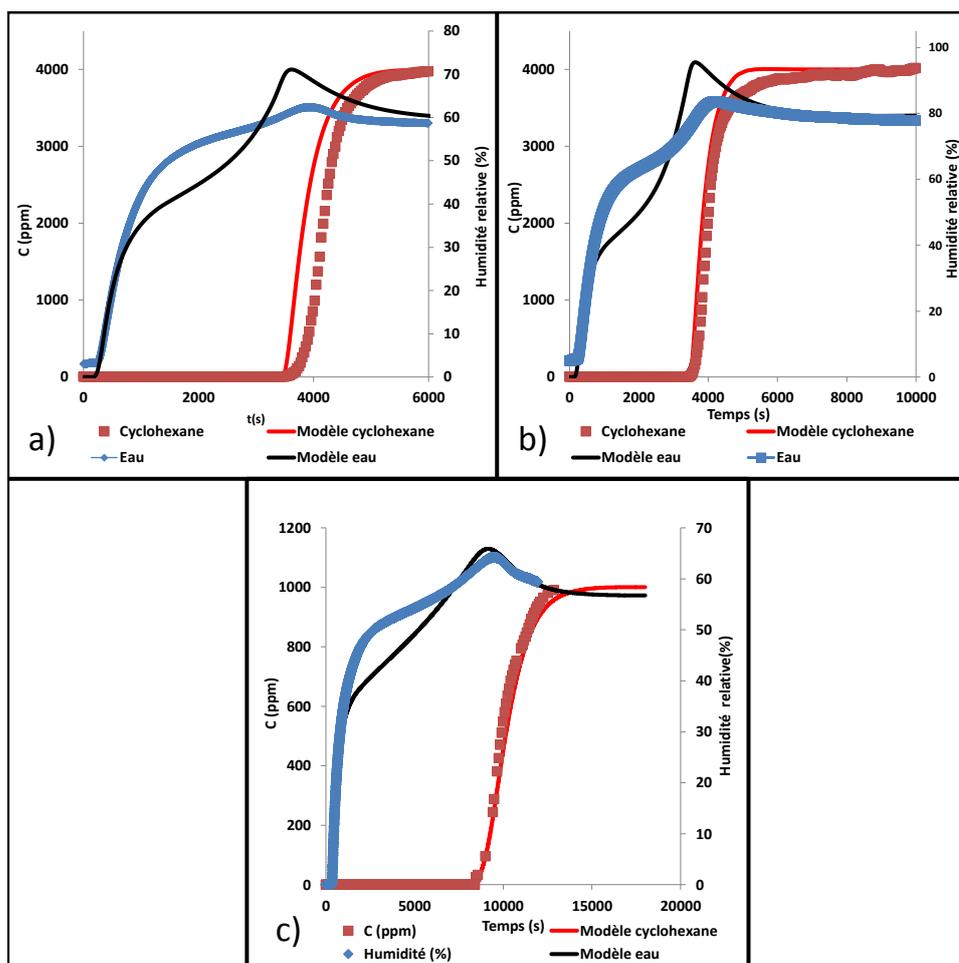


FIGURE 8.2.4 – Comparaison entre les fronts de percée expérimentaux et les fronts de percée simulés à 25°C

- a) Cyclohexane à 4000 ppmv et HR = 60%
- b) Cyclohexane à 4000 ppmv et HR = 80%
- c) Cyclohexane à 1000 ppmv et HR = 60%

Les temps de percée de l'eau sont correctement modélisés pour tous les essais. Même si l'allure du front est correcte nous émettons les remarques suivantes :

- 1- La prévision permet d'approcher le temps de claquage du filtre anti-gaz avec une précision de l'ordre de 10%. Le modèle dynamique peut être amélioré à condition de réaliser davantage de manipulations. A 80 % d'humidité relative, la quantité de cyclohexane retenue baisse de 20 % à 1000 ppm. A 4000 ppm, le temps de claquage baisse de 2 %.

- 2- Le transfert du cyclohexane ne semble pas être perturbé par la présence d'humidité. La diffusion de l'eau est plus importante en mélange aux basses pressions, ce mécanisme peut s'expliquer par la codiffusion des deux espèces à la surface du grain. Aux plus fortes humidités, la désorption de l'eau est généralement surestimée. En effet le transfert est trop important aux fortes pressions. Ce problème est lié au phénomène d'hystérèse : la loi LDF ne peut pas correctement représenter à la fois l'adsorption et la désorption. Ainsi des modèles d'équilibre distincts doivent permettre de représenter ces deux phénomènes.

8.3 Conclusion

Nous avons construit un modèle dynamique permettant de décrire l'adsorption multiconstituante. Le choix du modèle d'équilibre influence grandement le temps de claquage estimé.

Pour la coadsorption de COV, deux tendances ont été dégagées :

Dans le cas où les constituants possèdent à peu près la même grandeur X_i , la percée des constituants est simultanée et les espèces chimiques codiffusent dans l'adsorbant pendant tout le processus d'épuration.

Dans le cas où les constituants n'ont pas la même grandeur X_i , il existe une région dans le filtre où il y a contrediffusion des espèces 1 et 2. La désorption de l'espèce 1 est alors nettement plus visible à la sortie du filtre.

Pour la coadsorption eau-COV, nous avons étudié la faible influence de l'humidité sur l'adsorption d'un constituant apolaire. Il y a fort à parier que l'eau perturbe davantage la performance d'une cartouche de masque à gaz en présence d'un constituant polaire. Ce résultat n'a pas été vérifié expérimentalement.

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre montrent l'intérêt d'avoir recours à une approche simplifiée pour modéliser les phénomènes de transfert en mélange. L'approche LDF reste adaptée à condition qu'elle soit accompagnée de la modélisation du transfert de matière à l'échelle du grain de charbon actif. Dans le cas de la désorption de l'eau, la vitesse d'évaporation de l'eau doit faire l'objet d'une loi LDF isolée.

Bibliographie

- [1] MYERS A.L. and PRAUSNITZ J.M., **Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption**, *AIChE J* (1965), 11, 121
- [2] SIEVERS W. and MERSMANN A., **Correlation of Single and Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibria at High Pore Filling Degrees**, *Stud. Surf. Sci. Catal* (1994), 87, 99-108
- [3] GOETZ V., PUIPIER O. and GUILLOT A., **Carbon Dioxide-Methane Mixture Adsorption on Activated Carbon**, *Adsorption* (2006), 12, 55
- [4] LI M., XU E., WANG T. and LUI J., **Adsorption Equilibria of Binary Gas Mixtures on Graphitized Carbon Black**, *Langmuir* (2012), 28, 2582-2588
- [5] COSTA E., SOTELO J.L., CALLEJA G. and MARRON C., **Costa, Adsorption of Binary and Ternary Hydrocarbon Gas Mixtures on Activated Carbon : Experimental Determination and Theoretical Prediction of the Ternary Equilibrium Data**, *AIChE J.* (1981), 27, 5-12
- [6] JADHAV A.J. and SRIVASTAVA V.C., **Adsorbed solution theory based modeling of binary adsorption of nitrobenzene, aniline and phenol onto granulated activated carbon**, *Chemical Engineering Journal* (2013), 229, 450-459
- [7] FARZANEH G., FATEMI S. and JODA M., **CO₂-CH₄ Phase Equilibria On Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes Using Gibbs Excess Energy Models Based On Vacancy Solution Theory**, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* (2011), 90, 769-776
- [8] SUWANAYUEN S. and DANNER R.P., **A Gas Adsorption Isotherm Equation Based on Vacancy Solution Theory**, *AIChE Journal* (1980), 26, 68-76
- [9] SUWANAYUEN S. and DANNER R.P., **Vacancy solution theory of adsorption from gas mixtures**, *AIChE Journal* (1980), 26, 76-83

- [10] JARONIEC M. and TOTH J., **Adsorption of Gas Mixtures on Heterogeneous Solid Surfaces: Extension of Toth Isotherm on Adsorption from Gas Mixtures**, *J. Colloid Polymer Sci.* (1976), 254, 673
- [11] WU C.W., V. KOTHARE V.M., and SIRCAR S., **Model Analysis of Equilibrium Adsorption Isotherms of Pure N₂, O₂, and Their Binary Mixtures on LiLSX Zeolite**, *J. Ind. Eng. Chem. Res.* (2014), 53, 12428-12434
- [12] YI H., WANG Z., LUI H., TANG X., MA D., ZHAO S., ZHANG B., GAO F. and ZUO Y., **Adsorption of SO₂, NO, and CO₂ on Activated Carbons: Equilibrium and Thermodynamics**, *J. Chem. Eng. Data* (2014), 59, 1556-1563
- [13] RUFFORD T.E., WATSON G.C.Y., SALEMAN T.L., HOFMAN P.S., JENSEN N.K. and MAY E.F., **Adsorption Equilibria and Kinetics of Methane - Nitrogen Mixtures on the Activated Carbon Norit RB3**, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2013), 52, 14270-14281
- [14] AHMADPOUR A., WANG K. and DO D.D., **Comparison of models on the prediction of binary equilibrium data of activated carbons**, *AIChE Journal* (1998), 44, 740-752
- [15] MILLER G.W., KNAEBEL K.S. and IKELS K.G., **Equilibria of nitrogen, oxygen, argon, and air in molecular sieve 5A**, *AIChE Journal* (1987), 33, 194-201
- [16] APPEL W.S., LEVAN D. and FINN J.E., **Nonideal Adsorption Equilibria Described by Pure Component Isotherms and Virial Mixture Coefficients**, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1998), 37, 4774-4782
- [17] TAQVI S.M. and LEVAN M.D., **Virial Description of Two-Component Adsorption on Homogeneous and Heterogeneous Surfaces**, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1997), 36, 2197-2206
- [18] HAYDEL J.J. and KOBAYASHI R., **Adsorption Equilibria In The Methane- Propane-Silica Gel System At High Pressures**, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* (1967), 6, 546-553
- [19] BAZAN R.E., BASTOS-NETO M., STAUDT R., PAPP H., AZEVEDO D.C.S. and CAVALCANTE C.L., **Adsorption Equilibria of Natural Gas Components on Activated Carbon: Pure and Mixed Gas Isotherms**, *Adsorpt. Sci. Technol.* (2008), 26, 323
- [20] KAPOOR A., RITTER J.A. and YANG R.T., **Extended Langmuir Model for Adsorption of Gas Mixtures on Heterogeneous Surfaces**. *Langmuir* (1990), 6, 660

-
- [21] CHEN Y. D., RITTER J.A. and YANG R.T., **Nonideal Adsorption from Multicomponent Gas Mixtures at Elevated Pressures on a 5A Molecular Sieve**, *Chem. Eng. Sci.* (1990), 45, 2877
- [22] GRANT R.J. and MANES M., **Adsorption of Binary Hydrocarbon Gas Mixtures on Activated Carbon**, *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* (1966), 5, 490-498
- [23] SHAPIRO A.A. and STENBY E.H., **Potential Theory of Multicomponent Adsorption**, *Journal of Colloid and Interface Science* (1998), 201, 146-157
- [24] WOOD G.O., **Affinity coefficients of the Polanyi/Dubinin adsorption isotherm equations: A review with compilations and correlations**, *Carbon* (2001), 39, 343-356
- [25] KRISHNA R., **Verification of the Maxwell-Stefan theory for mixture diffusion in zeolites by comparison with MD simulations**, *Chem Eng Journal* (2001), 84, 207-214
- [26] LINDERS M.J.G., VAN DEN BROEKE L.J.P., VAN BOKHOVEN J.J.G.M., DUISTERWINKEL A.E., KAPTEIJN F. and MOULIJN J. A., **Effect of the adsorption isotherm on one and two component diffusion in activated carbon**, *Carbon* (1997), 35, 1415-1425
- [27] VAN DEN BROEKE L.J.P. and KRISHNA R., **Experimental verification of the Maxwell-Stephan theory for micropore diffusion**, *Chemical Engineering Science* (1995), 50, 2507-2522
- [28] TODD R.S. and WEBLEY P.A., **Limitations of the LDF/equimolar counterdiffusion assumption for mass transport within porous adsorbent pellets**, *Chemical Engineering Science* (2002), 57, 4227-4242
- [29] LIAW C.H., WANG J.S.P, GREENJORN R.A. and CHAO K.C., **Kinetics of fixed-bed adsorption: A new solution**, *American Institute of Chemical Engineers Journal* (1979), 25, 376-381
- [30] KRISHNA R., **Problems and pitfalls in the use of the fick formulation for intraparticle diffusion**, *Chemical Engineering Science* (1993), 48, 845-861
- [31] FAROOQ S., and RUTHVEN D. M., **A comparison of linear driving force and pore diffusion models for a pressure swing adsorption bulk separation process**, *Chemical Engineering Science* (1990), 45, 107-115
- [32] TODD R.S., FERRARIS G.B., MANCA D. and WEBLEY P., **Improved ODE integrator and mass transfer approach for simulating a cyclic adsorption process**, *Computers and Chemical Engineering* (2003), 27, 883-899

- [33] LEWIS W.K., GILLILAND E. R., B. CHERTOW and HOFFMAN W.H., Vapor-adsorbate equilibrium. I. Propane-propylene on activate carbon and silica gel, *J. Amer. Chem. Soc.* (1950), 72, 1157-1159
- [34] NIKIFOROV Y.V. and VOROTYNTSEV V. B., Calculation of Equilibrium Adsorption of Binary Gas Mixtures, *Chemical and Petroleum Engineering* (2013), 49, 314-319
- [35] LEWIS W.K., GILLILAND E. R., B. CHERTOW and CADOGAN W.P., Adsorption equilibria, hydrocarbon gaz mixtures, *Ind Eng Chem* (1950), 42, 1319-1326
- [36] DUBININ M.M and SERPINSKI V.V., Isotherm equation for water vapor adsorption by microporous carbonaceous adsorbents, *Carbon* (1981), 19, 402-403

Conclusion et perspectives

1 Rappel des objectifs

Le principal objectif de cette étude a été de développer un modèle décrivant l'adsorption dynamique sur lit fixe de charbon actif afin de déterminer le temps de percée des cartouches de masques à gaz. La prévision du temps de fonctionnement d'un filtre anti-gaz présente un vif intérêt pour l'INRS, cet outil lui permettra de conseiller les utilisateurs sur le temps optimal de fonctionnement de la protection respiratoire.

Des mesures d'équilibre d'adsorption ont été réalisées sur une dizaine de composés organiques volatils. La pertinence du modèle d'équilibre de Dubinin-Raduskevitch proposé par Wood pour prévoir l'équilibre d'adsorption a été étudiée. Les données d'équilibre constituent une base de données importante pour ensuite simuler des fronts de percée avec le modèle numérique Comsol Multiphysics.

La modélisation de l'adsorption dynamique nécessite, en plus des données d'équilibre, une connaissance approfondie du transfert de matière en milieu poreux. Ainsi, le deuxième objectif a été de comprendre les mécanismes de transfert et de proposer une approche simple et cohérente pour modéliser la diffusion des COV dans le charbon actif.

La présence d'humidité dans l'atmosphère est un paramètre impactant la performance d'une cartouche de masque à gaz. L'adsorption dynamique de la vapeur d'eau seule sur le charbon actif a fait l'objet d'une étude spécifique qui nous a permis de mieux comprendre les phénomènes physiques à l'interface eau-charbon actif.

L'objectif final de cette thèse était de prévoir l'adsorption dynamique multiconstituante à partir des données acquises au cours des études précédentes. La prévision du temps de fonctionnement d'une cartouche en présence d'un mélange COV-COV a été le premier volet étudié. Le deuxième volet est l'étude de performance d'une cartouche exposée à un COV en présence d'humidité. Ces deux points ont été

traités en développant un modèle numérique d'adsorption dynamique multiconstituant.

2 Bilan des travaux effectués

Nous détaillons le travail accompli pour chacun des quatre objectifs énoncés dans le paragraphe 1. Les quatre études ont fait l'objet d'un travail expérimental et d'un travail de modélisation.

Des mesures d'isotherme ont été réalisées sur dix COV avec une méthode statique (mesures gravimétriques à la d'une balance de précision) et une méthode dynamique (fronts de percée). Nous avons obtenus des isothermes expérimentales de type I qui ont été modélisées avec le modèle de Langmuir et l'équation de Dubinin-Raduskevitch. Cette dernière a fait l'objet d'une étude approfondie qui a permis d'évaluer la performance de prédiction ainsi que ses limites. Des mesures d'équilibres d'adsorption à l'azote et au dioxyde de carbone ont permis de caractériser la texture de l'adsorbant et d'accéder à la distribution de la taille des pores du solide carboné grâce à la méthode NLDFT. Cette dernière a mis en évidence une structure ultramicroporeuse qui n'est pas favorable à l'utilisation d'un seul et même volume microporeux disponible pour les dix COV à l'étude dans l'équation de DR. Cette modification du volume microporeux en fonction du COV, rend l'équation de DR plus difficile à utiliser. Le modèle de Langmuir a donc été utilisé pour obtenir une meilleure description de l'équilibre d'adsorption pour chacun des COV étudiés. Dès lors, le modèle d'équilibre n'est plus prédictif.

Un pilote expérimental spécifique conçu et monté au LRGP a permis de travailler sur de faible quantité de charbon permettant ainsi de multiplier les mesures dans des délais raisonnables. La réalisation de fronts de percée sur la colonne pilote a permis à la fois de comparer les données d'équilibre mesurées par gravimétrie et également d'accéder à des constantes de transferts de masse effectives LDF. Ces dernières ont été déterminées grâce à la solution analytique développée par LeVan. Cette approche nous a permis de mieux comprendre les phénomènes de transfert de matière dans le charbon actif microporeux et de construire une base de données indispensable à la modélisation des fronts de percée.

Un modèle basé sur les équations de transfert de matière couplées au transfert de chaleur a été développé permettant de décrire l'adsorption dynamique non idéale et non isotherme d'un COV seul sur le CA. L'utilisation de Comsol Multiphysics a permis de résoudre le système d'équations différentielles. Une étude paramétrique nous a permis de détailler l'influence des différents phénomènes et de conclure que

l'adsorption d'un COV sur le lit fixe de CA peut être supposée isotherme. Nous avons également montré que l'écoulement pouvait être supposé idéal. Un critère numérique a été développé afin de vérifier l'établissement de la forme constante dans le lit fixe. Ce critère nous a permis de confirmer l'établissement du constant pattern sur la colonne pilote du LRGP.

L'étude a ensuite portée sur l'adsorption de l'eau, en nous concentrant sur la mesure des fronts de percée et des équilibres gravimétriques. L'isotherme d'adsorption de l'eau sur du charbon actif est classiquement de type V. Les mesures de fronts de percée en eau sur ce type de matériau adsorbant hydrophobe sont rarement publiées. La mesure de coefficients de diffusion est également rare dans la bibliographie. Un dédoublement des fronts expérimentaux aux fortes humidités relatives à 25°C mettent en évidence un mécanisme de sorption complexe.

La compréhension de ce mécanisme de sorption a nécessité un investissement très important. Grâce au travail réalisé en collaboration avec Sébastien Fontana (Institut Jean Lamour - Université de Lorraine) que nous avons pu proposer la description d'un film multicouche d'eau physisorbé à la surface du charbon coexistant avec une phase condensée dans les micropores les plus larges.

La condensation capillaire de l'eau est représentée avec l'équation de Kelvin modifiée dans laquelle est incluse l'équation de Tolman. Cette dernière permet d'évaluer la tension superficielle liquide-gaz en milieu confiné jusqu'à des tailles de pores avoisinant les 15 Angström. En dessous de cette taille, la tension superficielle s'effondre. Le point d'inflexion de l'isotherme se traduit donc par la condensation de l'eau qui, à mesure que l'humidité relative augmente, se manifeste dans des pores de plus en plus gros. Le charbon actif étant doté d'une distribution de taille de pores relativement étalée, la prise en masse du solide liée à la condensation capillaire de l'eau a lieu sur un domaine large d'humidité relative.

L'inflexion de l'isotherme de type V a néanmoins posé de nombreux problèmes de convergences numériques. Ainsi, le choix du modèle d'équilibre implémenté dans Comsol Multiphysics est primordial. Aussi, le recours au modèle de Darken a constitué un progrès pour décrire la diffusion de surface de l'eau à la surface du charbon actif hydrophobe. Ce modèle de transfert a permis de mettre en évidence une barrière de diffusion déjà rencontrée dans la littérature.

La mesure d'équilibre d'adsorption binaire avec une balance n'est possible qu'à condition de travailler en système fermé et en couplant deux techniques, par exemple la gravimétrie et la volumétrie. La méthode des fronts de percée reste

l'outil de prédilection pour réaliser des mesures d'équilibre binaires. C'est la voie expérimentale empruntée dans cette étude. Un premier volet a été consacré à la mesure de fronts de percée COV-COV, les résultats sont conformes à la théorie de l'équilibre multiconstituant. Deux couples ont été étudiés à différentes concentrations, le premier est constitué de deux COV polaires (éthanol – acétone) et le second de deux COV apolaires (cyclohexane – heptane). Les bilans de matières ont permis de calculer les quantités adsorbées en mélanges. Le deuxième volet s'est concentré sur l'adsorption eau-cyclohexane. Il s'agit d'un cas d'étude très particulier car c'est une adsorption compétitive entre deux constituants présentant seuls des affinités très différentes vis à vis du charbon actif PICA. En effet l'équilibre cyclohexane-CA est une isotherme de type I tandis que l'équilibre eau-CA est une isotherme de type V. Dans ce cas la théorie de l'équilibre n'est pas applicable et les fronts mesurés présentent des comportements qui à ce jour, n'ont pas fait l'objet d'une description théorique valide.

La qualité de la modélisation est en très grande partie liée au choix du modèle d'équilibre et à sa pertinence. Cependant, la cinétique d'adsorption joue également un rôle déterminant dans cette situation car elle conditionne la raideur des fronts de percée. Concernant l'étalement des fronts, le constituant le plus adsorbé se comporte globalement comme lorsqu'il est seul ce qui n'est absolument pas le cas du constituant le moins adsorbé qui est expulsé du CA au fur et à mesure que le front de matière du constituant le mieux retenu se propage dans le lit fixe.

Le choix du modèle de Langmuir étendu aux mélanges est simple mais pratique : le modèle de Langmuir seul est avant tout consistant pour décrire l'adsorption à un constituant. Cet aspect est important car une partie du constituant le moins adsorbé est seul au contact du CA dans une partie du lit fixe. Ensuite le modèle de Langmuir n'est évidemment pas le meilleur pour décrire l'adsorption de mélanges puisqu'il s'agit d'une équation à seulement 3 paramètres pour deux constituants. Si l'approche simplifiée n'est pas représentative de la réalité microscopique, elle permet cependant de proposer un modèle simple, explicite et donc facile à implémenter dans un modèle dynamique.

Un second argument fort justifie le choix de ce modèle d'équilibre. Il existe dans la littérature des expressions détaillées des équations de transfert avec l'approche de Maxwell-Stefan pour le modèle de Langmuir à deux constituants. Il semblerait qu'il n'existe pas, à ce jour, d'expression analytique pour l'adsorption à 3 constituants avec le même modèle. Des simulations moléculaires (Molecular Dynamics) ont permis de vérifier les expressions analytiques développées. Nous les avons reprises pour proposer une description du transfert de matière dans le grain de

CA, transfert de matière davantage gouverné par le gradient de potentiel chimique que par le gradient de concentration.

Concernant la modélisation de l'adsorption dynamique eau-cyclohexane, nous avons supposé que ces deux constituants s'adsorbent indépendamment aux RH inférieures à 50% à 25°C. Aux plus fortes RH, la coadsorption est assimilée à un mécanisme de compétition volumique. Pour ce faire, nous avons distingué l'eau physisorbée et l'eau condensée en sommant un modèle BET et un modèle de DA. Pour le COV, nous avons choisi le modèle de DA. La compétition volumique existe entre les deux modèles de DA.

3 Apports, limites et perspectives

Les apports, limites et perspectives des quatre axes de recherche développés au cours de ce doctorat sont détaillés point par point dans les parties qui vont suivre.

La caractérisation texturale du matériau pulvérulent à l'étude (distribution de tailles de pores par NLDFIT) ainsi que les mesures d'équilibre réalisées au laboratoire ont permis de mettre en évidence les limites du modèle prédictif de DR.

L'exemple des travaux de Wood, et plus particulièrement les quelques 10% d'écarts constatés entre le coefficient d'affinité β théorique et le coefficient d'affinité β expérimental pour un très grand nombre de constituants engendrent une prédiction plus ou moins pertinente de la quantité adsorbée à l'équilibre. Plus la concentration en COV est faible et plus l'incertitude de la prédiction grandit. Ainsi, la plus grande prudence est recommandée concernant l'utilisation de ce modèle dit prédictif pour déterminer le temps d'utilisation d'une cartouche de masque à gaz civile qui plus est parce que cette dernière est exposée à de très faibles concentrations (quelques ppmv) en substances toxiques.

D'autre part, le volume poreux disponible, supposé indépendant des constituants, prévu dans le modèle de DR est également discutable. En effet nous avons mis en évidence, compte tenu de la structure ultramicroporeuse du charbon actif, les différents volumes poreux disponibles pour les COV étudiés. L'exclusion par taille est une explication justifiant l'utilisation d'un volume microporeux par groupe de molécules.

Le travail de fond sur la caractérisation texturale de l'adsorbant est à poursuivre. La connaissance de la géométrie de l'adsorbant permettra à terme de réaliser des simulations moléculaires sur des adsorbants à géométrie connue et donc de calculer

l'équilibre d'adsorption de manière prédictive. A ce jour ce type de calcul fonctionne assez bien en milieu nanostructuré sur des adsorbants de type MOF, des zéolithes ou encore les nanotubes de carbone. Le charbon actif étant un matériau microporeux doté d'une structure aléatoire, il restera difficile de proposer un modèle d'équilibre représentatif de l'état de la matière à l'échelle moléculaire.

Dans cette étude, nous avons montré que l'adsorption était quasi isotherme, idéale et que la perte de charge était négligeable. L'approche Linear Driving Force utilisée nous a permis d'obtenir des constantes de diffusion effectives du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans la littérature.

La modélisation des fronts de percée reste une étape difficile car cette dernière comprend plusieurs bilans (matière, chaleur, quantité de mouvement) engendrant un système d'équations différentielles aux dérivées partielles généralement non linéaire comprenant des variables couplées. La résolution de ce système est complexe et des hypothèses simplificatrices sont formulées. Un travail de fond sur la validité des hypothèses formulées doit être entrepris afin de saisir les limites du modèle. Le résultat des simulations, comparés aux résultats expérimentaux obtenus, doit permettre de formuler des conclusions qui, confrontées aux travaux de recherches disponibles dans la littérature, permet de bâtir une vision cohérente du sujet.

Réaliser des fronts de percée et des mesures gravimétriques à basse concentration en COV permettraient d'utiliser des modèles d'équilibres plus justes et par conséquent de calculer des diffusivités effectives également plus justes. Cette voie expérimentale pourra-t-elle être envisagée au LRGP à conditions de disposer d'un CPG et d'une technique d'étalonnage de l'appareil adaptée comme une enceinte fermée de volume connue dans laquelle est injectée de faibles quantités de solvants. A ce jour les concentrations générées par la colonne d'évaporation ont été calculées par bilan matières et mériteraient d'être mesurées en continu pour les mesures statiques et dynamiques. Cette démarche permettrait d'améliorer grandement la qualité des expériences et s'avère nécessaire pour préciser les modèles développés.

La modélisation par CFD permettrait également de mettre en évidence un écoulement non idéal dans la cartouche et de découpler la dispersion axiale ou radiale du transfert de matière dans les grains. Un modèle d'écoulement 2D couplé au transfert de matière a déjà été développé [1] et semble plutôt prometteur. Aussi une étude sur les conditions d'établissement du constant pattern permettrait de mieux prévoir l'étalement du front de percée à la sortie d'une cartouche de masque à gaz.

Concernant la modélisation non isotherme, un montage expérimental adapté permettrait de mieux modéliser la physisorption sur le lit fixe.

L'adsorption de l'eau sur charbon actif a été étudiée en détails dans ce manuscrit. Quelques modèles macroscopiques ont été passés en revue puis une approche à l'échelle du micro-mésopore a été proposée. En reprenant le modèle de Do, nous avons mis en évidence les limites de l'équation BET en milieu microporeux : le potentiel de Lennard Jones d'une molécule d'eau entre deux feuillets plan de graphite (adsorption microporeuse) est très différent du potentiel de LJ sur un seul feuillet plan (adsorption sur une surface plane). Le modèle proposé, calqué sur le modèle de Do a simplement permis de souligner cet aspect et de prendre en considération l'influence du confinement sur la tension superficielle liquide-gaz avec l'équation de Tolman.

Cet apport a été possible grâce au travail de Sébastien Fontana qui nous a permis d'accéder à la distribution poreuse du charbon actif étudié. La suite de ce travail est la détermination de la PSD avec d'autres molécules sondes et la comparaison des distributions obtenues.

Nous avons constaté un dédoublement des fronts de percée en eau pour les RH supérieures à 50%. Ce dédoublement est dû à l'inflexion de l'isotherme d'adsorption lui même induit par le phénomène de condensation capillaire. Le modèle numérique développé a permis de représenter ce front dédoublé. Il n'y a pas de dédoublement de front lorsque le modèle d'équilibre utilisé n'est pas sigmoïdal, nous l'avons montré en utilisant le modèle Freundlich.

Enfin l'utilisation de l'équation de Darken a permis de mettre en évidence une barrière de diffusion de l'eau caractéristique de la diffusion de surface. Cette dernière est minimale au point d'inflexion de l'isotherme, ce résultat théorique est conforme aux mesures de diffusion de l'eau sur charbon actif microporeux disponibles dans la littérature. Il s'agit d'un constat intéressant qu'il faudrait étudier de près avec des techniques expérimentales plus adaptées. En effet le seul front de percée n'est pas suffisant pour fournir une excellente mesure de la diffusion de surface. D'autre part, compte tenu de la diffusion rapide de l'eau à la surface du charbon actif, la balance SETARAM ne permet pas de mesurer ce phénomène car la diffusion de l'eau n'est pas limitante. En effet le volume de la chambre rapporté au débit d'entrée du gaz fournit une constante de temps (système ordre 1) de l'ordre de plusieurs minutes. Ce problème pourrait être résolu en travaillant avec des débits nettement supérieurs à ceux utilisés ou en réduisant le volume de la chambre de mesure.

La dynamique moléculaire pourrait également fournir des données précieuses concernant le transfert de l'eau à la surface du charbon. D'un point de vue expérimental, des techniques de mesures telles que la RMN ou la QENS permettraient de comparer les simulations aux points de mesures réalisés à la balance ou par fronts de percée. Compte tenu de l'hétérogénéité de l'adsorbant, les mesures macroscopiques risquent de différer avec les mesures microscopiques.

Aussi, un montage doté d'une colonne en verre et d'une ou plusieurs caméras infra-rouge permettraient de mieux modéliser l'adsorption non isotherme. De nombreuses études paramétriques pourraient permettre avec ce système de tabuler des grandeurs telles que la chaleur spécifique de la phase adsorbée, la chaleur d'adsorption, le coefficient d'échange à la paroi. Cependant l'adsorption non isotherme dépend de la cinétique d'adsorption, une bonne description des mécanismes de diffusion non isothermes doit également être envisagée pour mener à bien la modélisation des fronts de percée sur le lit fixe. Quelques pistes ont d'ailleurs été proposées dans ce manuscrit.

L'adsorption dynamique de plusieurs constituants met en jeu encore plus de mécanismes complexes. La consistance du modèle numérique est grandement conditionnée par le modèle d'équilibre proposé. Parmi ces modèles, très peu permettent de traiter explicitement le transfert de matière multiconstituant. Nous avons développé un modèle d'équilibre simple qui permet néanmoins une formulation explicite des équations de transfert avec l'approche de Maxwell-Stefan. La validation de cette approche nécessite davantage d'investigations expérimentales.

L'idée nouvelle de ce modèle est de partir des coefficients de diffusion des constituants seuls et de les incorporer pour modéliser le transfert de matière au niveau d'un grain isolé. Cette démarche permet d'éviter d'avoir recours à deux lourdes hypothèses systématiquement employées en adsorption dynamique multiconstituants notamment pour la modélisation de procédés: l'approche LDF et par conséquent la contrediffusion équimolaire. Une fois le taux d'avancement simulé, des constantes de type LDF sont ajustées à partir des profils calculés. Ces constantes permettent à terme de proposer un modèle simple de type LDF où les constantes de transfert sont représentatives du mécanisme considéré dans le lit fixe (adsorption et diffusion d'un constituant seul, coadsorption et codiffusion). Les deux grandes limites de ce travail reposent premièrement sur l'approche simpliste du modèle d'équilibre employé et deuxièmement sur le manque de points expérimentaux répétables aux très basses concentrations. La suite consiste à développer un modèle d'équilibre à 3 paramètres (Sips ou Toth) pour choisir un modèle d'équilibre multiconstituant

valable. L'étape suivante est de proposer et de valider un modèle d'adsorption dynamique pertinent à deux, trois, puis à N constituants.

Bibliographie

- [1] TEFERA D.T., LASHAKI M.J., FAYAZ M., HASHISHO Z., PHILIPS J.H., ANDERSON J.E. and M. NICHOLS A.L., **Two-Dimensional Modeling of Volatile Organic Compounds Adsorption onto Beaded Activated Carbon**, *Environ. Sci. Technol.* (2013), 47, 11700-11710

Annexes

Annexe A

Thermodynamique de Gibbs

A.1 Condition d'équilibre d'adsorption

La condition d'équilibre entre la phase gaz (g) et la phase adsorbée (a) est l'égalité des potentiels chimiques :

$$\mu_a = \mu_g = \mu_g^0 + RT \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) \quad (\text{A.1.1})$$

μ_a	Potentiel chimique de la phase adsorbée en $J mol^{-1}$
μ_g	Potentiel chimique de la phase gaz en $J mol^{-1}$
μ_g^0	Potentiel chimique standard de la phase vapeur en $J mol^{-1}$
R	Constante des gaz parfaits en $J K^{-1} mol^{-1}$
p	Pression de la phase gazeuse en Pa
p^0	Pression de référence en Pa
T	Température de la phase gazeuse

A.2 Approche de Gibbs

A l'interface entre une phase solide (s) et une phase gazeuse (g), il est possible d'appliquer les principes de la thermodynamique à une phase adsorbée (a) qui est à l'équilibre avec (s) et (g). Cette phase adsorbée est vue comme une surface dont la variation d'énergie interne du système {adsorbant-adsorbat} s'exprime selon l'équation :

$$dU = TdS - \pi dA + \mu_a dn_a + \mu_s dn_s \quad (\text{A.2.1})$$

μ_s	Potentiel chimique de l'adsorbant $J mol^{-1}$
S	Entropie du système considéré en $J K^{-1}$
n_s	Quantité de matière d'adsorbant en mol
n_a	Quantité de matière d'adsorbat en mol
A	Surface occupée par l'adsorbat en m^2

Dans cette équation, la pression d'étalement π a été introduite, cette pression d'étalement joue le même rôle à l'interface que la pression P dans la phase gazeuse. Ainsi le terme $-\pi dA$ correspond à la variation d'énergie interne du système lié à l'étalement de l'adsorbat occupant la surface A sur l'adsorbant. A est la surface de la phase adsorbée et V_a le volume occupé par la phase adsorbée :

$$\pi = - \left(\frac{\partial U_a}{\partial A} \right)_{S_a, V_a, n_a} \quad (\text{A.2.2})$$

Lorsque l'adsorbant est vierge, c'est à dire en absence d'adsorbat, il est possible d'écrire :

$$dU_{0,s} = TdS_{0,s} + \mu_{0,s}dn_s \quad (\text{A.2.3})$$

Il devient possible d'exprimer des grandeurs thermodynamiques décrivant la phase adsorbée en soustrayant l'équation (A.2.1) à l'équation (2.1.3) :

$$dU_a = TdS_a + \mu_a dn_a - \Phi dn_s \quad (\text{A.2.4})$$

Où $-\Phi = \mu_s - \mu_{0,s} - \frac{\pi A}{n_s}$, $U_a = U - U_{0,s}$, $S_a = S - S_{0,s}$, Avec :

$$\Phi = - \left(\frac{\partial U_a}{\partial n_s} \right)_{S_a, V_a, n_a} = \mu_{0,s} - \mu_s + \frac{\pi A}{n_s} \quad (\text{A.2.5})$$

Dans le cas où le solide est assimilé à une phase inerte, il est possible d'exprimer Φ selon :

$$n_s \Phi = \pi A \quad (\text{A.2.6})$$

A.3 Grandeurs thermodynamiques

L'énergie interne U_a , l'enthalpie H_a , l'énergie d'Helmholtz A_a et l'énergie de Gibbs G_a à variables intensives constantes (T, μ_a, π, P) s'expriment selon :

$$\begin{aligned} dU_a(S_a, V_a, n_s, n_a) &= TdS_a - PdV_a - \pi dA + \mu_a dn_a \\ dH_a(S_a, P, n_s, n_a) &= TdS_a + V_a dP - \pi dA + \mu_a dn_a \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dA_a(T, V_a, n_s, n_a) &= -S_a dT - P dV_a - \pi dA + \mu_a dn_a \\ dG_a(T, P, n_s, n_a) &= -S_a dT + V_a dP - \pi dA + \mu_a dn_a \end{aligned}$$

A température constante et en supposant que le volume de la phase adsorbée est négligeable, les grandeurs thermodynamiques s'expriment selon :

$$\begin{aligned} U_a(S_a, V_a, n_s, n_a) &= TS_a - \pi A + \mu_a n_a \\ H_a(S_a, P, n_s, n_a) &= TS_a - \pi A + \mu_a n_a \\ A_a(T, V_a, n_s, n_a) &= -\pi A + \mu_a n_a \\ G_a(T, P, n_s, n_a) &= -\pi A + \mu_a n_a \end{aligned}$$

4 variables indépendantes sont nécessaires pour décrire chacune des grandeurs extensives qui permettent d'exprimer l'équilibre monoconstituant. Une variable supplémentaire est nécessaire par rapport aux équilibres classiques, il s'agit de la quantité d'adsorbant n_s . La notion d'équilibre d'adsorption est associée au minimum de l'énergie libre d'Helmholtz à T et P constants.

A.4 Chaleur isostérique d'adsorption

A quantité adsorbée constante, il est possible d'exprimer la relation de Gibbs-Helmholtz selon l'équation :

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\mu}{T} \right)}{\partial T} \right)_q = \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_q = -\frac{\bar{H}}{T^2} \quad (\text{A.4.1})$$

A partir de l'équation (A.1.1) , il vient :

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_q = \frac{\bar{H}_g^0 - \bar{H}_s}{RT^2} = \frac{-\Delta H_s}{RT^2} \quad (\text{A.4.2})$$

ΔH_s est la chaleur isostérique d'adsorption en J/mol . La chaleur isostérique correspond à la quantité de chaleur dégagée suite à l'adsorption d'une quantité de matière dn_a . Le gaz est supposé parfait, sinon il faut tenir compte du facteur de compressibilité Z :

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_q = \frac{-\Delta H_s}{ZRT^2} \quad (\text{A.4.3})$$

A.5 Isothermes d'adsorption de Gibbs

Ayant supposé un seul constituant en présence à savoir la phase adsorbée, l'équation de Gibbs-Duhem s'écrit :

$$n_a d\mu_a = Ad\pi \quad (\text{A.5.1})$$

Or il y a égalité des potentiels chimiques à l'équilibre entre la phase gaz et la phase adsorbée :

$$\mu_a = \mu_g = RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (\text{A.5.2})$$

L'équation A.5.10 combinée à l'équation A.5.11 donne :

$$n_a RT \frac{dp}{p} = Ad\pi \quad (\text{A.5.3})$$

D'où :

$$A \left(\frac{\partial \pi}{\partial \ln p} \right)_T = n_a RT \quad (\text{A.5.4})$$

C'est l'isotherme d'adsorption de Gibbs. Il est possible à partir de cette isotherme et à l'aide d'équations d'états d'accéder à des modèles d'isothermes classiques tels que la loi de Henry, l'isotherme de Volmer ou bien celle de Langmuir.

L'équation fondamentale de Gibbs s'écrit également :

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial \ln p} \right)_T = \frac{n_a RT}{A} = RT \frac{\theta}{\Omega_a} \quad (\text{A.5.5})$$

Où Ω est la surface occupée par une mole d'adsorbat et $\theta = \frac{n_a \Omega}{A}$ le taux de recouvrement.

A.6 Equations d'état pour la phase adsorbée

Il est question d'utiliser une équation d'état pour décrire le comportement d'un fluide non idéal à la surface de l'adsorbant. Les équations d'états pour les fluides 3D sont adaptables aux cas des fluides 2D. Quelques exemples sont explicités dans le tableau A.1.

Un cas particulier de l'équation de Volmer est le modèle de Langmuir dont la signification repose davantage sur une théorie cinétique explicitée dans le chapitre 2.

Isotherme	Equation d'état	Expression
Henry	$\pi A = n_a RT$	$\theta = bp$
Volmer	$\pi (A - A_0) = n_a RT$	$bp = \frac{\theta}{1-\theta} e^{\frac{\theta}{1-\theta}}$
Hill-de Boer	$\left(\pi + \frac{a n_a^2}{A^2}\right) (A - A_0) = n_a RT$	$bp = \frac{\theta}{1-\theta} e^{\frac{\theta}{1-\theta}} e^{-c\theta}$

TABLE A.1 – Equations d'états et expression des isothermes d'adsorption avec la théorie de Gibbs

Comme évoqué dans la partie 1.2.1 du chapitre 2, la VSM propose les mêmes isothermes pour des cas très particuliers. La VSM [1] propose une plus large palette d'isothermes. En effet ces dernières dépendent de l'expression du coefficient d'activité.

Annexe B

Adsorption hétérogène, notion de distribution d'énergie

B.1 Exemple détaillé d'isotherme d'adsorption sur une surface nonuniforme : équation de Langmuir-Freundlich / Sips

Vu les problèmes rencontrés avec le modèle de Freundlich aux hautes pressions, Sips propose l'équation semi-empirique suivante :

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{(bp)^{1/n}}{1 + (bp)^{1/n}} \quad (\text{B.1.1})$$

Cette équation est assez proche du modèle de Langmuir, c'est la raison pour laquelle elle est parfois appelée équation de Langmuir-Freundlich. Elle présente l'avantage de fournir un taux de remplissage possédant une limite finie et égale à 1 lorsque la pression tend vers l'infini. Cependant, cette équation ne vérifie toujours pas la loi de Henry aux basses pressions. L'équation de Sips décrit un phénomène d'adsorption hétérogène, le taux de remplissage s'exprime selon l'équation :

$$\theta = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{b_{\infty} p e^{E/RT}}{1 + b_{\infty} p e^{E/RT}} f(E) dE \quad (\text{B.1.2})$$

B.2 Notion de distribution d'énergie

Pour le modèle de Sips présenté dans le paragraphe précédent, la distribution d'énergie f s'exprime selon :

$$f(E) = \frac{1}{\pi RT} \frac{\exp\left(\frac{1}{n} \frac{E_m - E}{RT}\right) \sin\left(\frac{\pi}{n}\right)}{1 + 2 \cos\left(\frac{\pi}{n}\right) \exp\left(\frac{1}{n} \frac{E_m - E}{RT}\right) + \exp\left(\frac{2}{n} \frac{E_m - E}{RT}\right)} \quad (\text{B.2.1})$$

Avec E_m l'énergie maximale de la distribution. Le paramètre n est à l'origine de l'étalement de la distribution d'énergie et donc de l'hétérogénéité de l'adsorbant comme constaté sur la figure B.2.1.

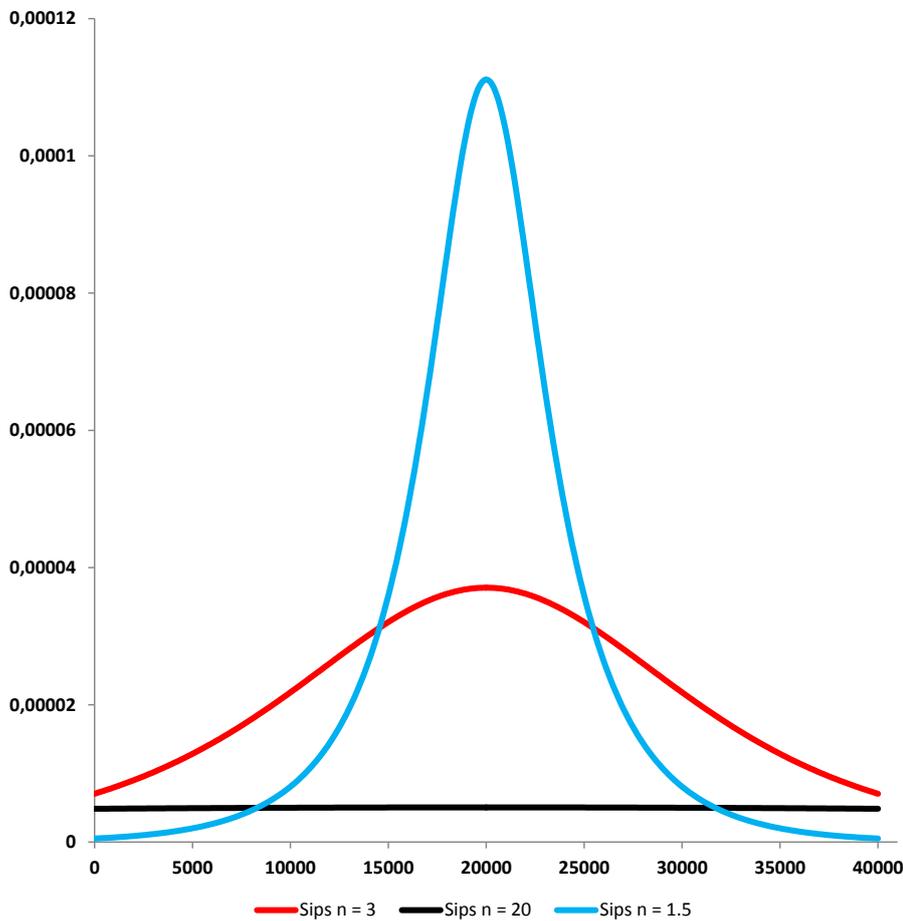


FIGURE B.1 – Distribution d'énergie de Sips à 298K avec $E_m = 20 \text{ kJ/mol}$

Ces distributions d'énergie sont associées à un modèle d'équilibre particulier. Le

tableau B.1 présente quelques exemples de distributions d'énergie [2].

Modèle	Expression de la distribution d'énergie $f(E)$
Unilan	$\begin{cases} \frac{1}{E_{max}-E_{min}} & \text{si } E \in [E_{min}; E_{max}] \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$
Sips	$\frac{1}{\pi RT} \frac{\exp\left(\frac{1}{n} \frac{E_m - E}{RT}\right) \sin\left(\frac{\pi}{n}\right)}{1 + 2 \cos\left(\frac{\pi}{n}\right) \exp\left(\frac{1}{n} \frac{E_m - E}{RT}\right) + \exp\left(\frac{2}{n} \frac{E_m - E}{RT}\right)}$
Toth	$\frac{a}{\pi RT} \left\{ \frac{[a^t + bx^t \cos(\pi t)]^2 + [bx^t \sin(\pi t)]^2}{[a^{2t} + 2a^t bx^t \cos(\pi t) + b^2 x^{2t}]^2} \right\}^{\frac{1}{2t}} \sin \left\{ \frac{1}{t} \arcsin \left[\frac{bx^t \sin(\pi t)}{\{[a^t + bx^t \cos(\pi t)]^2 + [bx^t \sin(\pi t)]^2\}^{1/2}} \right] \right\}$

TABLE B.1 – Modèles d'équilibre et distributions d'énergie associées avec :

$$a = 1/b_0$$

$$b = (\bar{b})^{-t}$$

$$x = \exp\left(\frac{E}{RT}\right) - 1$$

Annexe C

Limites de l'approche de Dubinin-Raduskevitch

C.1 Origine de l'approximation

Pour comprendre la théorie du potentiel, il est utile de revenir sur un modèle d'isotherme d'adsorption proposé par Chen et Yang qui repose sur une approche statistique. Dans ce modèle la phase adsorbée est assimilée à un fluide 2D soumis à un champ de force représenté par le potentiel Φ . Il est montré que la théorie du potentiel constitue une approximation de ce modèle. L'approche de Chen et Yang mène à l'équation suivante :

$$\ln \left(\frac{\rho^s}{\rho^g \Lambda} \right) + F(\eta) + \frac{\Phi}{kT} = 0 \quad (\text{C.1.1})$$

Où :

$$F(\eta) = -\frac{7}{8} \ln(1 - \eta) + \frac{2\eta}{1 - \eta} + \frac{9}{8} \frac{\eta}{(1 - \eta)^2} - \alpha(T)\eta \quad (\text{C.1.2})$$

Avec :

ρ^s	Densité numérique de la phase adsorbée en molécules par m^2
ρ^g	Densité numérique de la phase fluide en molécules par m^3
Λ	Longueur d'onde thermique de de-Broglie en m
η	Fraction de surface recouverte, le taux de remplissage s'exprime selon $\frac{\eta}{\eta_0} = \theta$
α	Fonction qui ne dépend que de la température
k	Constante de Boltzmann en J/K

En réalisant l'approximation purement mathématique :

$$F(\eta) - F(\eta_0) = -F(\eta_0) \left[1 - \frac{F(\eta)}{F(\eta_0)} \right] \approx -KF(\eta_0) (-\ln \theta)^{1/n} \quad (\text{C.1.3})$$

Où K et n sont des constantes issues de l'approximation et qui n'ont pas de sens physique. Dans le cas où le taux de remplissage est nettement plus élevé que le rapport p/p_{sat} , il est possible d'écrire en supposant que $|\ln \theta| \ll \left| \ln \left(\frac{p}{p_{sat}} \right) \right|$:

$$\ln \theta = - \left[-\frac{1}{KF(\eta_0)} \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]^n \quad (\text{C.1.4})$$

Pour un adsorbant microporeux, le terme $F(\eta_0)$ peut être approximé selon :

$$F(\eta_0) = -\frac{\Phi}{kT} \quad (\text{C.1.5})$$

L'équation C.1.4 devient alors :

$$\ln \theta = - \left[\frac{kT}{K\Phi} \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]^n \quad (\text{C.1.6})$$

Il s'agit de l'équation de Dubinin-Asthakov où :

$$K\Phi N_0 = \beta E_0 \quad (\text{C.1.7})$$

Avec N_0 le nombre de molécules d'adsorbant à saturation.

C.2 Conséquences de l'approximation

K et n sont les deux paramètres mathématiques permettant de réaliser l'approximation. Le choix de K et n est conditionné par la fraction de surface recouverte à saturation η_0 comprise entre 0 et 1 dont la variation est fonction du potentiel Φ . C'est donc la valeur du potentiel d'interaction qui permet de déduire n et K d'où n et E_0 . Le potentiel d'interaction dépendant de la taille des pores, le constat précédent explique que la plupart des auteurs pensent que l'énergie E_0 est intimement liée à la structure microporeuse de l'adsorbant. Dans le cas du benzène adsorbé sur charbon actif, la fraction η_0 vaut environ 0.65, valeur pour laquelle n est proche de 2 et K est proche de 1 ce qui mène à l'équation de Dubinin-Raduskevitch tel que :

$$\Phi N_0 = E_0 \quad (\text{C.2.1})$$

Ce qui signifie que le terme E_0 est directement proportionnel au potentiel d'interaction.

Annexe D

Analyse des résultats de l'IRSST

D.1 Equations utilisées

L'organisme préventeur canadien (IRSST) choisit pour sa part [4] la corrélation menant au calcul de β par les polarisabilités. Il suppose par conséquent que l'équation de DR peut être réécrite selon :

$$\theta = \exp\left(-B(IRSST)P_e^{1.8}R^2T^2\ln^2\left(\frac{p}{p_{sat}}\right)\right) \quad (D.1.1)$$

$B(IRSST)$ Grandeure utilisée par l'IRSST dans le modèle de DR, elle s'exprime selon la relation :

$$B(IRSST) = \frac{1}{E_0^2 P_{eref}^{1.8}} \quad (D.1.2)$$

E_0 Energie caractéristique de l'adsorbat de référence en J/mol

Par analyse dimensionnelle, la constante B de l'IRSST s'exprime en $J^2 mol^{-2} (cm^3/mol)^{-1.8}$.

Ici, $\beta \approx (P_e)^{1.8}$ en réalité Wood écrit $\beta \approx \left(\frac{P_e}{P_{eref}}\right)^{1.8}$ ce qui, par identification avec l'équation de DR permet d'écrire :

$$\frac{B(Wood)}{P_{eref}^{1.8}} = \frac{1}{E_0^2 P_{eref}^{1.8}} = B(IRSST) \quad (D.1.3)$$

De fait il devient possible d'exprimer l'énergie caractéristique de référence selon :

$$E_0 = \frac{1}{\sqrt{B(IRSST) P_{eref}^{1.8}}} \quad (D.1.4)$$

La constante de l'IRSST a été calculée selon l'équation proposée par Wood :

$$B(\text{Wood}) = bW_0 = \frac{1}{E_0^2} \quad (\text{D.1.5})$$

W_0 Volume microporeux de l'adsorbant exprimé ici en m^3/kg

b Constante de l'équation de Wood, cette dernière vaut :

$$b = 3,56 \cdot 10^{-5} \text{ kg } J^{-2} m^{-3} \text{ mol}^2$$

De façon surprenante, l'énergie caractéristique E_0 semble être fonction du volume microporeux disponible. La quantité maximale adsorbée à l'équilibre ne peut pas dépendre de l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbé traduite par la valeur de l'énergie caractéristique E_0 . Cette corrélation peut s'appliquer dans certains cas mais ne semble pas généralisable à tous les charbons actifs. Pour obtenir une valeur de E_0 en J/mol , il convient d'exprimer les grandeurs en SI. La référence dans cet exemple peut être par exemple le toluène. Où $B(\text{Wood})$ est en $\text{mol}^2 \cdot J^{-2}$, W_0 en m^3/kg et $b = 3,56 \cdot 10^{-5} \text{ kg } J^{-2} m^{-3} \text{ mol}^2$. L'IRSST exprime le volume microporeux en cm^3/g et P_e en cm^3/mol donc la constante B de l'IRSST s'exprime en $J^2 \text{ mol}^{-2} (\text{cm}^3/\text{mol})^{-1.8}$.

D.2 Analyse des résultats

Le tableau D.1 regroupe les données utilisées par l'IRSST sur plusieurs charbons actifs.

	Charbon actif	W_0	$B(\text{Wood})$	E_0
Produit de référence	-	cm^3/g	$mol^2 \cdot J^{-2}$	J/mol
Toluène	Willson	0,424	$1,509 \cdot 10^{-8}$	8139
Toluène	North	0,507	$1,805 \cdot 10^{-8}$	7443
Toluène	Scott	0,552	$1,965 \cdot 10^{-8}$	7134
Toluène	MSA	0,493	$1,755 \cdot 10^{-8}$	7548
Toluène	3M	0,56	$1,994 \cdot 10^{-8}$	7082
Toluène	Survivair	0,56	$1,994 \cdot 10^{-8}$	7082

TABLE D.1 – Données de l'IRSST

Les formules présentées par l'IRSST ont été utilisées pour calculer les données répertoriées dans le tableau ci-dessous.

	Charbon actif	β	Ecart β	p_{sat}	Ecart q_e (%)	Ecart q_e (%)
Produit	-	-	%	Pa	P = 100 ppm	P = 1000 ppm
MIBK	Willson	1,16	18	2630	5	2
MIBK	North	1,16	18	2630	8	3
MIBK	Scott	1,16	18	2630	9	3
MIBK	MSA	1,16	18	2630	7	2
MIBK	3M	1,16	18	2630	9	3
MIBK	Survivair	1,16	18	2630	9	3
Acétone	Willson	0,62	26	30657	194	99
Acétone	North	0,62	26	30657	278	141
Acétone	Scott	0,62	26	30657	329	167
Acétone	MSA	0,62	26	30657	262	133
Acétone	3M	0,62	26	30657	339	172
Acétone	Survivair	0,62	26	30657	339	172
Dichlorométhane	Willson	0,64	14	57719	107	58
Dichlorométhane	North	0,64	14	57719	153	82
Dichlorométhane	Scott	0,64	14	57719	182	98
Dichlorométhane	MSA	0,64	14	57719	145	78
Dichlorométhane	3M	0,64	14	57719	187	101
Dichlorométhane	Survivair	0,64	14	57719	187	101

TABLE D.2 – Ecart obtenu avec la quantité adsorbée

Le calcul d'incertitude permet de mettre en évidence des erreurs très importantes sur la prévision de l'équilibre à partir du modèle de DR et données de l'IRSST.

Les remarques et commentaires réalisés sur les résultats précédents restent valables pour cette situation. Le cas de l'acétone est totalement problématique puisque certains auteurs [5] utilisent la formule des volumes molaires ou des parachors et obtiennent un coefficient d'affinité d'environ 0,78 par rapport au benzène tandis que d'autres [6] préfèrent calculer ce coefficient par le biais des polarisabilités pour obtenir une valeur de 0,62 environ.

Annexe E

Adsorption de l'eau : de l'adsorption multicouche à la condensation capillaire

Sont présentées dans cette annexe E différentes approches permettant d'expliquer la sorption de l'eau sur un charbon actif. Les sections 1 et 2 décrivent l'adsorption multicouche de l'eau sur une surface plane. La dernière section s'intéresse au phénomène de condensation capillaire.

E.1 Modification de l'équation BET : approche d'Anderson

Anderson [7] suggère tout d'abord que l'énergie E_1 d'interaction adsorbant-adsorbant est supérieure à l'énergie E_V . Cependant, pour $i > 1$, il est supposé que l'énergie est invariante d'une couche à l'autre telle que : $E_1 > E_i > E_V$. Le paramètre k est introduit tel que $k = \exp\left(\frac{E_V - E_i}{RT}\right) < 1$ avec $i > 1$. L'expression de la surface i devient :

$$S_i = \frac{k_{a1}}{k_{d1}} s_0 g \left(\frac{p}{g} \exp\left(\frac{E_i}{RT}\right) \right)^i \exp\left(\frac{E_1}{RT} - \frac{E_i}{RT}\right) \quad (\text{E.1.1})$$

L'expression du taux de remplissage devient :

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i S_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} \quad (\text{E.1.2})$$

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{C \sum_{i=1}^{\infty} i k^i x^i}{1 + C \sum_{i=1}^{\infty} k^i x^i} \quad (\text{E.1.3})$$

Avec $x = k \frac{P}{g} \exp\left(\frac{E_V}{RT}\right)$ et $C = \frac{k_{a1}}{k_{d1}} g \exp\left(\frac{E_1}{RT} - \frac{E_i}{RT}\right)$ attention ici la constante d'affinité C n'est pas la même que définie dans l'équation BET, elle diffère du facteur k .

On obtient une équation BET modifiée pour un nombre de couches infinies connue sous le nom de modèle de GAB (Guggenheim-Anderson-De Boer) :

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{Ckx}{(1 - kx)(1 - kx + Ckx)} \quad (\text{E.1.4})$$

La détermination empirique du facteur k doit permettre d'accéder à l'énergie d'interaction entre les couches successives. L'utilisation de cette équation, courante dans le domaine agroalimentaire, ne doit pas être ajustée sans imposer la condition $k < 1$. Dans le cas limite où $k = 1$, il s'agit alors de l'équation BET. L'équation de GAB est réputée pour être applicable sur le domaine de p/p_{sat} compris entre 0,05 et 0,8. Son principal inconvénient réside dans l'hypothèse que l'énergie d'interaction inter-couche est toujours inférieure à l'enthalpie de vaporisation du sorbat. Cette hypothèse n'est plus valable au delà d'une certaine couche. A ce sujet il est intéressant de constater qu'il est possible de générer des courbes très semblables au modèle de GAB en utilisant l'équation BET avec un nombre limite n de couches :

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{Cx}{1 - x} \frac{1 - (n + 1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (C - 1)x - Cx^{n+1}} \quad (\text{E.1.5})$$

La deuxième amélioration proposée par Anderson est la prise en considération de la diminution successive de la surface libre avec l'augmentation du nombre de couches. En supposant que j est le rapport de la surface disponible de la couche $i + 1$ sur la surface disponible de la couche i , avec j indépendant de la couche formée, Anderson montre que l'équation BET modifiée devient :

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{Cx}{(1 - jx)(1 - x + Cx)} \quad (\text{E.1.6})$$

Pour $j = 0$, l'équation BET modifiée devient le modèle de Langmuir. La combinaison des deux approches cités plus haut mène à la formule suivante :

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{Ckx}{(1 - jkx)(1 - kx + Ckx)} \quad (\text{E.1.7})$$

Les modifications de l'équations BET peuvent permettre d'étendre le domaine d'applicabilité de l'équation sans pour autant couvrir l'intégralité du domaine p/p_{sat} . A partir d'une certaine couche, il y a condensation capillaire du sorbat en milieu confiné dans l'adsorbant et le modèle n'est plus valable. L'équation BET est une équation populaire qui est restée très utilisée afin de déterminer des surfaces spécifiques de matériaux adsorbants bien que ses hypothèses soient discutables. Par

exemple, le fait de négliger les interactions latérales entre les molécules rappelle que son utilisation n'est valable qu'aux faibles pressions. Ensuite, le phénomène d'adsorption est supposé homogène à la formation de la première couche. La théorie Frenkel-Halsey-Hill permet de décrire un film adsorbé proche de l'état liquide qui prend en considération la sorption multicouche.

E.2 Théorie de Frenkel-Halsey-Hill

Dans le cas où l'énergie d'interaction serait supérieure à la chaleur de vaporisation

($E_1 > E_V$), il y aurait condensation 2D du sorbat ce qui occasionnerait pour un adsorbant homogène un saut de quantité sorbée sur l'isotherme. Pour un charbon actif, la surface étant hétérogène, il est préférable d'envisager une distribution d'excès d'énergie $\Delta E = E_1 - E_v$ reliée à la pression de condensation P_C selon l'équation :

$$\Delta E = RT \ln \left(\frac{p_C}{p} \right) \quad (\text{E.2.1})$$

Pour une distribution d'énergie de type exponentielle, le taux de remplissage s'exprime selon :

$$\theta = \int_{RT \ln \left(\frac{p_C}{p} \right)}^{\infty} c \exp \left(\frac{\Delta E}{\Delta E_m} \right) d(\Delta E) \quad (\text{E.2.2})$$

Ce qui correspond à l'équation de Freundlich :

$$\theta = c' \left(\frac{p}{p_C} \right)^{\frac{RT}{\Delta E_m}} \quad (\text{E.2.3})$$

Dans l'approche FHH [8], nous allons voir que l'excès d'énergie ΔE s'exprime en fonction du remplissage.

D'un point de vue thermodynamique, Frenkel, Halsey et Hill supposent dans cette situation que le potentiel chimique de la phase adsorbée correspond au potentiel chimique du liquide auquel est retranché l'énergie d'interaction adsorbant-adsorbat U liée à la notion d'excès d'énergie et issue du potentiel de Lennard-Jones :

$$\mu_a = \mu_l - U(t) \quad (\text{E.2.4})$$

Avec t la distance du sorbat à la paroi soit l'épaisseur du film adsorbé. Pour une molécule de sorbat, cette énergie d'interaction est supposée être la somme

des énergies d'interactions de paires entre une molécule de sorbat et toutes les molécules de l'adsorbant non poreux à une distance r fixée. A l'équilibre il y a égalité des potentiels chimiques :

$$\mu_a - \mu_0 = \mu_g - \mu_0 = RT \ln \left(\frac{p}{p_{sat}} \right) \quad (\text{E.2.5})$$

μ_0 étant le potentiel chimique à $p = p_{sat}$ soit μ_l d'où l'expression :

$$U(t) = RT \ln \left(\frac{p}{p_{sat}} \right) = \frac{-\alpha'}{t^n} \quad (\text{E.2.6})$$

Où n est un paramètre compris entre 2 et 3 qui dépend de la géométrie de l'adsorbant et α' une constante liée aux paramètres σ et ε du potentiel de Lennard-Jones. L'épaisseur du film adsorbé s'exprime alors selon l'équation :

$$t = \left[\frac{-\alpha'}{RT \ln \left(\frac{p}{p_{sat}} \right)} \right]^{1/n} \quad (\text{E.2.7})$$

Pour $n = 2$, il s'agit de l'équation d'Harkins-Jura.

La théorie FHH n'est pas définie à pression nulle. L'utilisation de «la méthode t » est courante en caractérisation de solide non-poreux pour la détermination de la surface externe (isotherme de type II). Lorsque $\frac{p}{p_{sat}} > 0,8$ il y a condensation capillaire et l'équation n'est plus représentative.

Cette rapide présentation des modèles d'adsorption multicouche met en évidence la nécessité de prendre en considération le phénomène de condensation capillaire pour construire un modèle d'isotherme couvrant l'ensemble du domaine de pression.

E.3 Sorption de l'eau en milieu nanoconfiné

Cohan [9] s'intéresse à un système constitué d'un réservoir isotherme de volume constant V . Il distingue à l'intérieur même du réservoir une phase adsorbée (a) de volume V_a et la phase gazeuse (g) de volume V_g . A est la surface de l'interface solide-gaz. La tension superficielle liquide-gaz vaut $\gamma = -\pi$. La phase solide est supposée inerte.

E.3.1 Expression de l'énergie libre dans un pore indéformable ouvert aux deux extrémités de géométrie cylindrique

A l'équilibre, il est possible d'exprimer la variation d'énergie libre d'Helmholtz du système selon l'équation :

$$dA = dA_g + dA_a = -S_g dT - S_a dT - P_g dV_g - P_a dV_a + \gamma dA + \mu_a dn_a + \mu_g dn_g = 0 \quad (\text{E.3.1})$$

Où S_g et S_a sont respectivement l'entropie de la phase gazeuse et l'entropie de la phase adsorbée. Le système étant de volume constant on a :

$$dV_g = -dV_a \quad (\text{E.3.2})$$

La condition d'équilibre impose : $\mu_a = \mu_g$ et $dn_g = -dn_a$
A température constante on obtient :

$$-P_g dV_g + P_a dV_g + \gamma dA = 0 \quad (\text{E.3.3})$$

Il est possible d'exprimer le volume du réservoir ainsi que la surface de l'interface pour accéder à l'équation de Young-Laplace.

E.3.2 Equation de Young Laplace

En fonction de la géométrie du système, dV_g et dA s'expriment selon :

$$\begin{cases} dV_g = 2\pi(R-t)^2 d(R-t) & (\text{Hémisphérique}) \\ dV_g = 2\pi L_0(R-t) d(R-t) & (\text{Cylindrique}) \end{cases} \quad (\text{E.3.4})$$

$$\begin{cases} dA = 4\pi(R-t) d(R-t) & (\text{Hémisphérique}) \\ dA = 2\pi L_0 d(R-t) & (\text{Cylindrique}) \end{cases} \quad (\text{E.3.5})$$

D'où :

$$\begin{cases} P_g - P_a = -2\gamma/(R-t) & (\text{Hémisphérique}) \\ P_g - P_a = -\gamma/(R-t) & (\text{Cylindrique}) \end{cases} \quad (\text{E.3.6})$$

Dans l'équation de Young-Laplace, la coexistence de la phase gaz avec la phase adsorbée impose le potentiel chimique du système constant et l'équilibre mécanique à l'interface substrat-gaz. Ces hypothèses permettent d'en déduire l'équation de Kelvin modifiée.

E.3.3 Equation de Kelvin modifiée

Pour un pore indéformable à température constante et à potentiel chimique constant il y a :

$$d\mu_g = -d\mu_a \quad (\text{E.3.7})$$

Pour chaque phase en présence, l'écriture des équations de Gibbs Duhem mènent à :

$$\begin{cases} S_g dT - V_g dP_g + n_g d\mu_g = 0 \\ S_a dT - V_a dP_a + n_a d\mu_a = 0 \end{cases} \quad (\text{E.3.8})$$

D'où à température constante :

$$\begin{cases} n_g d\mu_g = V_g dP_g \\ n_a d\mu_a = V_a dP_a \end{cases} \quad (\text{E.3.9})$$

Il vient :

$$dP_g V_{m,g} = dP_a V_{m,a} \quad (\text{E.3.10})$$

Aux pressions proches de la saturation, le potentiel chimique de la phase gaz est au voisinage du potentiel de référence :

$$P_g = P_0 e^{((\mu_g - \mu_0)/(RT))} \approx P_0 ((\mu_g - \mu_0)/(RT)) \quad (\text{E.3.11})$$

$$P_g - P_0 \approx P_g (\mu_g - \mu_0)/(RT) = (\mu_g - \mu_0) V_{m,g} \quad (\text{E.3.12})$$

Il en est de même pour la phase adsorbée :

$$P_a - P_0 \approx P_a (\mu_a - \mu_0)/(RT) = (\mu_a - \mu_0) V_{m,a} \quad (\text{E.3.13})$$

$$P_g - P_a = (\mu_0 - \mu) \left(\frac{1}{V_{m,a}} - \frac{1}{V_{m,g}} \right) \quad (\text{E.3.14})$$

$$P_g - P_a = RT \ln \left(\frac{P_0}{P_g} \right) \left(\frac{1}{V_{m,a}} - \frac{1}{V_{m,g}} \right) \quad (\text{E.3.15})$$

En reprenant les équations de Young-Laplace on en déduit :

$$\begin{cases} \ln \left(\frac{P_0}{P_g} \right) = \frac{-2\gamma}{(R-t) \left(\frac{1}{V_{m,a}} - \frac{1}{V_{m,g}} \right) k_b T} & (\text{Hémisphérique}) \\ \ln \left(\frac{P_0}{P_g} \right) = \frac{-\gamma}{(R-t) \left(\frac{1}{V_{m,a}} - \frac{1}{V_{m,g}} \right) k_b T} & (\text{Cylindrique}) \end{cases} \quad (\text{E.3.16})$$

Dans le modèle de Cohan, la prise en considération de l'épaisseur du film adsorbé permet de préciser la condensation capillaire à l'échelle du mésopore.

Cette épaisseur de film qui va jouer un rôle déterminant dans la condensation capillaire dépend de l'interaction adsorbant-adsorbat. Cette interaction n'a pas été étudiée dans cette approche. Certains auteurs [10-11] ont tenté de formuler t à partir d'isothermes de matériaux non poreux. Cette méthode d'isotherme standard permet de proposer des modèles de films valables pour des mésopores larges mais ne prend pas en considération l'influence du confinement pour des micro-mésopores.

Il est possible de relier l'épaisseur du film adsorbé à partir de l'équation BET. C'est ce que propose le modèle de Do. Saam et Cole [12] ont d'ailleurs développé une approche thermodynamique du film adsorbé fondée sur le potentiel de Lennard Jones qui possède une solution analytique dans le cas d'un mésopore cylindrique.

Pourtant, l'équation de Kelvin modifiée n'est pas applicable à l'échelle du micropore car on assiste à un effondrement de la tension superficielle. Le modèle de Celestini [13] propose une approche permettant d'exprimer une tension superficielle en milieu confiné.

Annexe F

Écoulement dans une cartouche de masque à gaz

F.1 Débit ventilatoire d'un opérateur au travail

Le débit respiratoire \dot{V} dépend de l'activité physique pratiquée au travail, 5 classes d'activité sont distinguées auxquelles sont associées un débit ventilatoire moyen. La figure F.1 détaille la classe, le débit ventilatoire moyen \dot{V}_m ainsi que des exemples d'activités.

Classe	Débit ventilatoire moyen en L/min	Exemple d'activité
1	13	repos assis ou debout
2	18	ASSIS : travail manuel léger (écriture, dactylographie, dessin, couture, comptabilité...)
		travail léger des mains et des bras (petits outils, inspection, assemblage ou triage des matériaux légers, ébarbages légers)
		travail léger des bras et des jambes (conduite de véhicule dans les conditions normales, manoeuvre d'une pédale ou d'un interrupteur à pied)
		DEBOUT : perceuse, fraiseuse (petites pièces), usinage avec outils de faible puissance, marche occasionnelle (jusqu'à 3,5 km/h)
3	27	travail soutenu des mains et des bras debout ou debout penché (cloutage, remplissage)
		travail moyen des bras et des jambes (manoeuvre d'engins de chantiers, camions, tracteurs)
		travail moyen des bras et du tronc (travail au marteau pneumatique, accouplement de véhicule, plâtrage, ébarbage lourd, ponçage, meulage, manipulations intermittente de matériaux modérément lourds)
		poussée ou traction de chariots léger ou brouettes
		marche 3,5 à 5,5 km/h à vide ou en transportant des charges légères jusqu'à 10 kg
4	36	travail intense des bras et du tronc
		transport de matériaux modérément lourds (jusqu'à 30 kg)
		pose de blocs de béton, pelletage, travail au marteau, sciage, action de creuser, ciselage du bois
		marche 5,5 à 7 km/h
		poussée ou traction de chariots ou brouettes chargées
5	45	activité très intense à allure rapide proche du maximum en manipulant des outils lourds (barres à mines, masses...)
		travailler à la hache, pelleter ou creuser avec intensité
		monter les escaliers ou à une échelle
		transporter des charges lourdes (jusqu'à 50 kg ou plus par intermittence), marcher rapidement (plus de 7 km/h) ou courir

TABLE F.1 – Classement des activités par la norme ISO/DIS 8996D'après [14]

A la notion de débit ventilatoire moyen s'ajoute la notion de débit respiratoire de pointe (PIF) ainsi que le débit moyen d'inspiration (MIF).

$$\dot{V} = PIF \sin(2\pi ft) \quad (F.1.1)$$

Avec f la fréquence en nombre de cycles respiratoires par min et t le temps en min. La période s'exprime selon l'équation $T = \frac{1}{f}$. A titre d'exemple, la figure F.1.1 représente un débit ventilatoire sinusoïdal représenté par l'équation F.1.1 qui est caractéristique d'une activité moyenne.

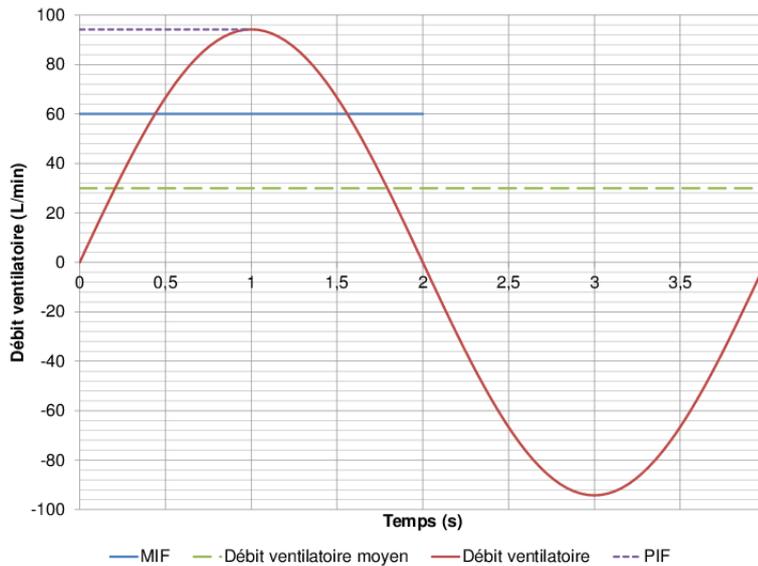


FIGURE F.1 – Débit ventilatoire sinusoïdal sur une période de 4s, MIF = 60 L/min

Le débit moyen d'inspiration MIF dans le cas d'un signal sinusoïdal peut être calculé selon l'équation :

$$MIF = 2\dot{V}_m = PIF \frac{2}{T} \int_0^{T/2} \sin(2\pi ft) dt \quad (F.1.2)$$

Soit :

$$MIF = \frac{2}{\pi} PIF \quad (F.1.3)$$

Les valeurs du PIF ont été précisées en fonction de la géométrie du signal dans le tableau F.2. En effet il est possible reproduire la respiration humaine à l'aide

de différentes formes géométriques. Le signal créneau est le motif le plus rudimentaire tandis que le signal triangulaire est plus proche de la réalité expérimentale. Ces motifs peuvent être programmés à l'aide d'une tête respirante pour imiter la respiration humaine.

Signal	Valeur du PIF
Créneaux	MIF
Sinusoïdal	$\frac{\pi}{2} MIF$
Triangulaire	$2 MIF$

TABLE F.2 – Expression du PIF en fonction du MIF selon la forme du signal

F.2 Profil de vitesse dans une cartouche de masque à gaz

Pour une cartouche de masque à gaz comme indiqué figure F.2.1, l'écoulement du fluide est plus complexe. L'opérateur respire à la sortie de la cartouche en imposant une vitesse $u_3(t)$ à la surface S_3 .



FIGURE F.1 – Cartouche de masque à gaz A1 Spérian

La vitesse de fluide est, par conséquent, imposée à l'entrée de la cartouche en contact avec l'air contaminé à la vitesse $u_1(t)$ à la surface S_1 . Après avoir franchi l'entrée de la cartouche, le fluide franchit un élargissement brusque : le lit fixe de charbon actif occupe une surface S_2 . Dans ces conditions, le profil de vitesse dans le lit fixe n'est pas uniforme, la vitesse s'écrit $u_2(t, x, r)$. Ensuite l'air épuré sort du lit fixe puis franchit un dernier rétrécissement comme illustré sur la figure F.2.2.

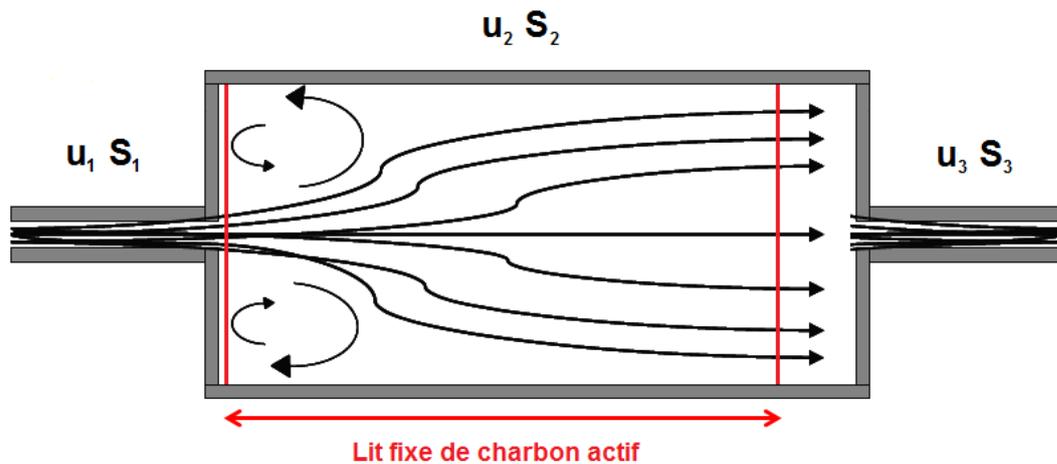


FIGURE F.2 – Ecoulement d'un fluide dans une cartouche de masque à gaz

Etant donné la géométrie de la cartouche qui possède un rapport $\frac{d}{L}$ supérieur à 4, la présence de volumes morts n'est peut être pas négligeable et une étude d'écoulement doit être menée pour accéder au profil de vitesse réel dans le filtre anti-gaz. Nous avons travaillé avec une colonne d'adsorption de rapport $\frac{d}{L}$ inférieur à 0,2 c'est la raison pour laquelle nous avons négligé ce phénomène et considéré un modèle 1D. Nous mettons ainsi en évidence la nécessité de prendre en considération la notion d'écoulement.

La construction du modèle présenté dans la suite pourra tenir compte du profil de vitesse $u(t, x, r)$ issu de simulations hydrodynamiques dans un milieu poreux :

- Soit en calculant une vitesse effective à incorporer dans le modèle 1D

$$u_e(t, x) = \frac{1}{R} \int_0^R u(t, x, r) dr$$

- Soit en construisant un modèle de colonne 2D axisymétrique

Certains travaux [15] ont déjà pris en considération ce phénomène pour la modélisation de l'adsorption dynamique non isotherme. En plus de pouvoir mettre en évidence les volumes morts afin d'améliorer la connaissance de la performance du filtre anti-gaz, cette étude d'écoulement permettrait de connaître la longueur à partir de laquelle la vitesse du fluide peut-être considérée comme homogène dans le lit fixe, condition nécessaire pour supposer l'établissement du constant pattern.

Annexe G

Fronts de percée simulés

Sont présentés dans cette annexe les courbes simulées.

G.1 Démarche

Il n'est aujourd'hui pas possible de calculer à priori la constante de transfert de matière LDF pour chacun des constituants. Pour chaque simulation nous avons donc utilisé la constante la plus faible retenue pour l'étude à savoir :

$$k_{min} = 0,0005 s^{-1} \quad (G.1.1)$$

L'objectif est de montrer que le recours à une constante de transfert minorante sous estime énormément le temps de claquage. Les prédictions du modèle sont présentées en traits pointillés sur les figures de la partie suivante. Grâce au travail réalisé, des constantes LDF sont disponibles et permettent de mieux approcher les temps de percée. Une constante de transfert k_{moy} est attribuée pour chaque COV étudié. Il s'agit de la plus petite valeur de k_{LDF} déterminée pour un constituant. Le tableau G.1 récapitule les constantes k_{moy} utilisées.

Les résultats du modèle sont présentés en traits rouges sur les figures de la partie suivante.

G.2 Résultats

L'ensemble des résultats sont présentés sur les figures G.2.1, G.2.2 et G.2.3 suivantes.

Les fronts de percée simulés dans le chapitre 6 fournissent de meilleures valeurs de temps de claquage car nous avons utilisé le modèle de Langmuir et des constantes cinétiques LDF ajustées.

COV	k_{moy}
—	s^{-1}
Cyclohexane	0,0014
n-Heptane	0,003
Acétone	0,004
Ethanol	0,0016
MEK	0,0024
MIBK	0,0015
1-Chloropentane	0,005
2-Chloroisobutane	0,002
Acétonitrile	0,006
Dichlorométhane	0,0058

TABLE G.1 – Constantes k_{moy} utilisées pour les simulations

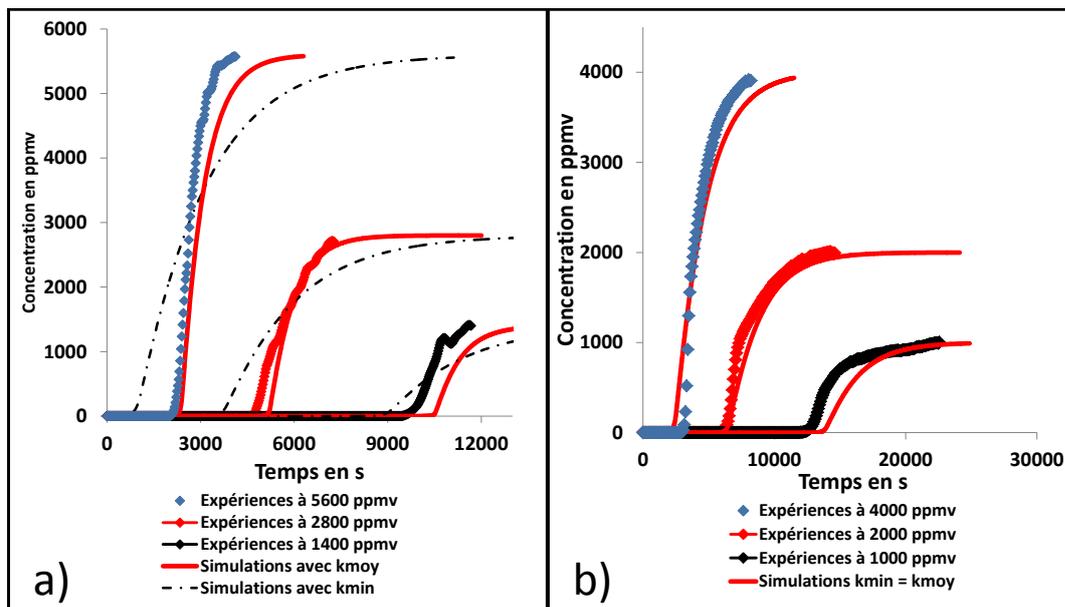


FIGURE G.1 – Fronts de percée expérimentaux et théoriques
a) MIBK, b) 1-Chloropentane

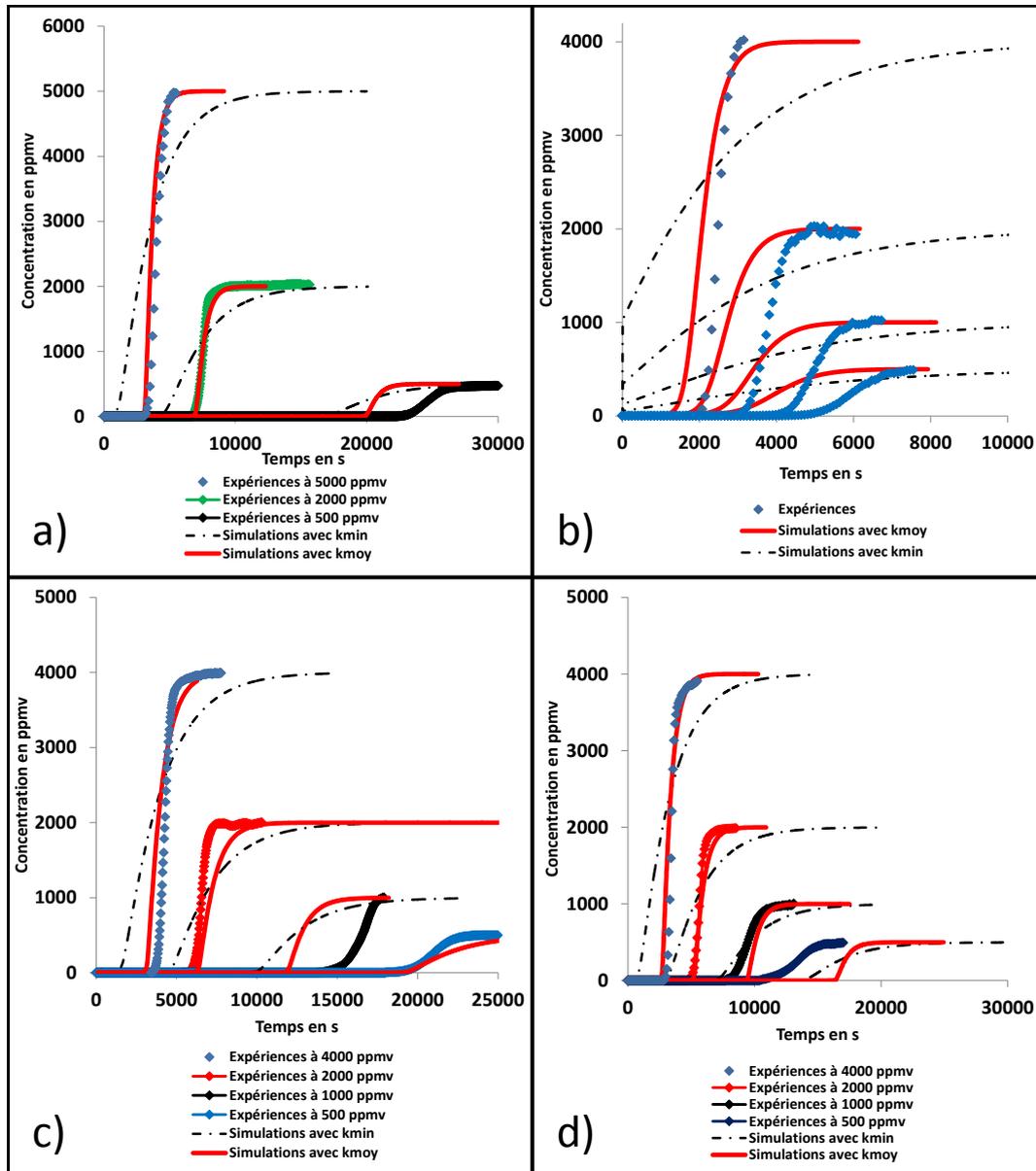


FIGURE G.2 – Fronts de percée expérimentaux et théoriques
a) MEK, b) Dichlorométhane
c) Cyclohexane, d) 2-Chloroisobutane

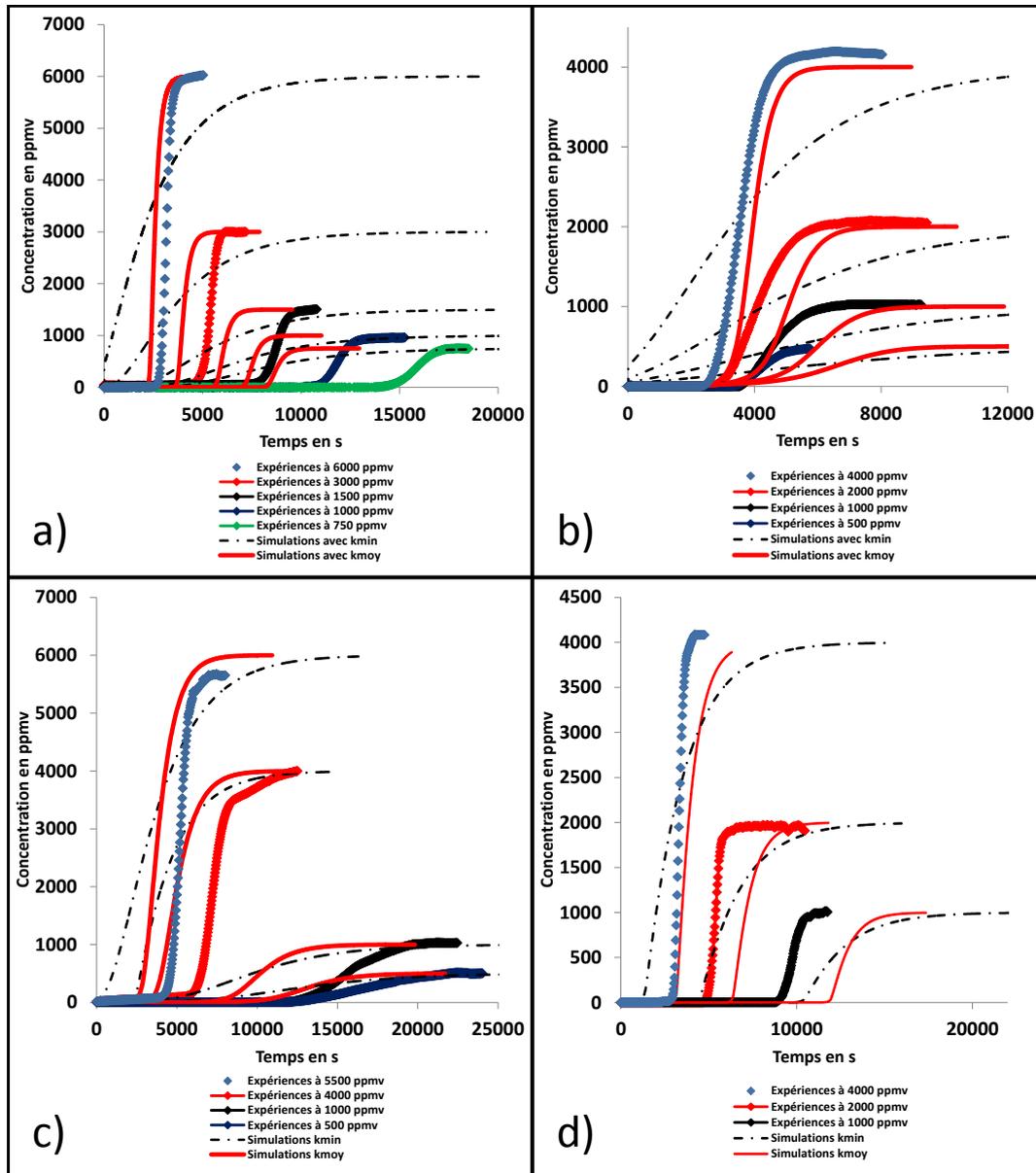


FIGURE G.3 – Fronts de percée expérimentaux et théoriques
 a) Acétone, b) Acétonitrile
 c) Ethanol, d) Heptane

Bibliographie

- [1] KOTER S., TERZYK A., **Two-dimensional gas and vacancy solution approaches in the thermodynamic description of adsorption equilibrium**, *Journal of Colloid and Interface Science* (2005), 282, 335-339
- [2] DO D.D. – **Adsorption Analysis : Equilibria and Kinetics**, 70 p. Imperial College Press (1999)
- [3] CHEN S. G. and YANG R. T., **Theoretical Basis for the Potential Theory Adsorption Isotherms. The Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov Equations** *Langmuir* (1994), 10, 4244-4249
- [4] IRSST, *Rapport R-542, Mise au point et validation d'un outil de calcul de temps de service des cartouches filtrantes pour vapeurs organiques* (2008)
- [5] WOOD G.O., **Estimating service lives of organic vapour cartridges**, *Am. Ind. Hyg. Ass. Journal* (1994), 55, 11-15
- [6] WOOD G.O., **Affinity Coefficients of the Polanyi/Dubinin Adsorption Isotherm Equations: a Review with Compilations and Correlations**, *Carbon* (2001), 39, 343-356
- [7] ANDERSON R.B., *J. Am. Chem. Soc.* (1946), 68, 686
- [8] FRENKEL J., **Kinetic Theory of Liquid**, *Dover* (1946), New York
- [9] COHAN L. H., *J. Am. Chem. Soc.* (1938), 60, 433
- [10] HARKINS W.D. and JURA G., *J. Chem. Phys.* (1943), 11, 431
- [11] LIPPENS B.C. and BOER J.H., *J. of Catal.* (1965), 4, 319-323
- [12] COLE M.W. and SAAM W.F., *Phy. Rev. Lett.* (1974), 32, 985
- [13] CELESTINI F., *Phys. Lett. A.* (1997), 28, 84
- [14] INRS, *TL 23, Débit ventilatoire de travail. Elaboration et validation de méthodes indirectes d'évaluation au moyen de la fréquence cardiaque et de l'observation de l'activité*, *Etude ergonomique* (1998)
- [15] HERMOSILLA-LARA G., **Stockage de l'hydrogène par adsorption sur charbon actif : Etude des effets thermiques lors de la charge**

dynamique d'un réservoir à lit fixe adsorbant, *Mécanique des fluides et transferts*, Université Joseph Fourier - Grenoble 1 (2007)

Résumé

La protection des salariés travaillant dans une atmosphère chargée en composés organiques volatils (COV) peut être assurée par l'utilisation d'une cartouche filtrante en charbon actif. Doté d'une structure microporeuse, le charbon actif possède une très haute surface spécifique favorable à la rétention de constituants toxiques par des phénomènes d'adsorption. Prévoir le temps de fonctionnement d'un appareil de protection respiratoire constitue un des objectifs de l'Institut National de Recherche et de Sécurité. Mondialement utilisé par les organismes préventeurs, le modèle dynamique de Wheeler Jonas muni d'un modèle d'équilibre adéquat fournit des temps de claquage de cartouches exposées à un débit constant d'air sec pollué par un COV. Même si ce modèle a subi des améliorations ces dernières années, il ne permet pas de décrire correctement le comportement des cartouches en présence de copolluant ou d'humidité.

Dans le présent travail, un modèle numérique permet la description de l'adsorption dynamique des COV seuls et en mélange sur un lit fixe de charbon actif. L'adsorption dynamique de l'eau a également été étudiée et modélisée. Cette étude particulière nous a permis de comprendre l'influence de l'eau sur la performance de la cartouche respiratoire. De nombreux fronts de percée ont été réalisés afin d'acquérir des informations indispensables à la description de l'équilibre d'adsorption et du transfert de matière en milieu poreux. Ces expériences ont permis d'implémenter des données pour la modélisation de l'adsorption dynamique multiconstituante. Cette dernière inclut l'adsorption binaire COV-COV et l'adsorption d'un COV en présence d'eau. Le travail effectué a permis de proposer des solutions adaptées à la complexité du sujet.

Mots clés : adsorption, composés organiques volatils, eau, multiconstituant, modélisation, protection respiratoire

**Modeling dynamic adsorption on
coaled fixed-bed to get
breakthrough times of respirator
cartridges**

Abstract

Activated carbon is the sorbent used in respirator cartridges to purify breathing air by adsorbing organic vapors. Owing to an important microporous structure, the activated charcoal features a high specific area efficient to capture toxic compounds by adsorption. Predicting service life time of respirator cartridges to protect users working in a polluted atmosphere is a mission of the Institut National de Recherche et de Sécurité. The Wheeler-Jonas approach, provided with a suitable equilibrium model, is a worldwide used equation to get service life times of respirator cartridges exposed to a constant flow of dry air polluted by a single volatile organic compound (VOC). While this model has been improved in recent years, it does not adequately describe the behavior of the cartridges in the presence of moisture or copollutant.

The present study aims to build a numerical model to describe dynamic adsorption of single volatile organic compounds and mixtures with or without relative humidity in the air. Single water vapor adsorption has been modeled on a coaled fixed-bed, it provides a useful description of water adsorption on activated carbon and the impact of water on the service life time of a respirator cartridge. Numerous experiments have been realized to get equilibrium data of single VOCs and mass transfer constants to describe diffusion of adsorbates through micropores. Indeed, these data have been implemented in the model to describe adsorption of mixtures. Additional experiments have been realized to study coadsorption of organic vapors and dynamic adsorption of a single VOC in presence of humidity. The results are compared with simulations to appreciate the pertinence of the model.

The present work provides solutions tailored to the complexity of the subject.

Keywords: adsorption, organic vapor, water, multicomponent, modeling, respiratory protection

