

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. MIRA-BEJAIA
Faculté de Technologie



Département de Génie des Procédés

Mémoire de Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie chimique

Thème

*Modélisation par les plans d'expérience de l'écoulement
dans un adsorbent solide/liquide*

Présenté par :

MOULOUA Siham
BELDJOUDI Sabrina

Rapporteuse :

Med BOUROUINA Saliha

CO-promoteur

KHALED Ghozlan

Soutenu le : 30/06/2015 devant le jury composé de :

Président : M^{er} TIGHZERT H.

Examinatrice : M^{me} HAMAI N.

Examinatrice : M^{lle} KACHROUD N.

Rapporteuse : M^{me} BOUROUINA S.

Année universitaire 2014-2015

Remerciement

Louange Adieu, le miséricordieux, sans lui rien de tout cela n'aurait pu être.

On tient à exprimer notre reconnaissance à M^{me} BOUROUINA.S, pour avoir dirigé ce travail, pour la confiance qu'elle nous a témoignée en nous accueillant au sein de son laboratoire. On voudrait également lui exprimer nos remerciements pour avoir mis tous les moyens à notre disposition tout au long de la réalisation de notre mémoire.

Nous adressons notre profonde reconnaissance à m^{elle} Khaled ghazlan pour son aide, sa disponibilité et ses conseils qui nous ont été d'un grand profit.

Nous tenons également à remercier les membres du jury pour avoir accepté d'examiner et de juger notre travail.

En fin ; on tient à remercier toute personne ayant contribué à la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mes parents qui m'ont soutenu tout au long de mes études ;

A mes frères ;

A mes sœurs ;

A tous mes amis ;

A tous ceux qui me sont chers.

Dédicaces

Je dédie cette modeste contributions à :

Une grande pence a ma très chère maman, que DIEU l'accueille dans sont vaste paradis : je la porte toujours dans mon cœur, merci pout tous !

Mon très cher papa qui n'a jamais cessé de m'aimer, de m'aider, de m'encourager et de subvenir à tous mes besoins ainsi ma belle mère chafia.

Mes chers frères : Yassine, idir et tahar

Mes chères sœurs : Nassima et son marie, melkhir et son marie, lamia et son marie, sabrina et son marie

A mes tantes paternelles et maternelles

Et A toute la famille MOULOUA le proche et le loin.

Mes très chère copine en particulier Nadira et Wiza ainssi tt leurs famille

Mes ami(e) qui mont aidé, encouragé et soutenu.

Toute la promotion 2014/2015.

Liste des tableaux

N°	Titre du tableau	Page
Chapitre I : Généralité sur l'adsorption		
01	Distinction entre l'adsorption physique et chimique (chitour.2004). [4	03
Chapitre II : Distribution des temps de séjour écoulement dans les réacteurs		
02	Valeur des constantes pour la prévision de la vitesse minimale de fluidisation	20
03	Corrélations pour la prédiction de la porosité au minimum de fluidisation.	22
Chapitre III : Plan d'expériences		
04	Matrice d'expériences	43
05	Matrice des expériences (à gauche) et de calcul X (à droite) d'un plan 2 ²	48
06	Plan composite centré à deux facteurs	50
07	Valeurs de α et N_0 selon la propriété recherchée pour le plan composite centré	51
08	Matrice de calcul du plan composite à deux facteurs.	52
Chapitre IV : Partie expérimentale		
09	Caractéristiques physiques du charbon actif utilisé.	65
10	Caractéristique du NaCl	66
11	Caractéristique de l'eau du robinet	66
12	Caractéristique du bleu de méthylène	69
Chapitre V : Résultats et interprétation		
15	Variations des paramètres cinétiques.	76
16	Représentation des erreurs sur les modèles des isothermes étudiés.	78
	Les paramètres des modèles des N cuves agitées et piston dispersion	78
17	Variation des paramètres des modèles	80
18	valeurs des coefficients du modèle temps de séjours	82

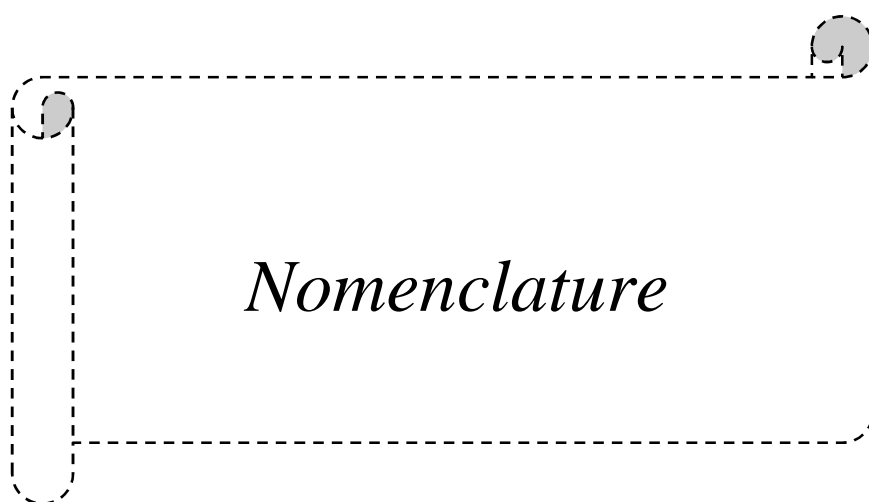
	(unités codées)	
19	ANOVA pour le modèle temps de séjour moyen	83
20	valeurs des coefficients du modèle porosité (unités codées)	83
21	ANOVA pour le modèle de la porosité	84
22	Coefficients de l'équation de régression pour la perte de charge (unités codées)	84
23	ANOVA pour le modèle de la perte de charge	85
24	valeurs des coefficients de l'équation du modèle Dz 10^5 (m ² /s) (valeurs codées)	85
25	Analyse de la Variance pour le modèle Dz (10^5 m ² s ⁻¹)	86

Liste de figure

N°	Titre de la figure	Page
CHAPITRE I : Généralité sur l'adsorption		
01	Représentation schématique de l'adsorption physique (E. Fardet Lemaire).	02
02	Les différentes étapes de transfert dans un solide poreux.	04
03	Classes des isothermes d'après Gilles et coll. (A. Dabrowski et coll., 2005).	07
CHAPITRE II : Distribution des temps de séjour écoulement dans les réacteurs		
04	Etude hydrodynamique d'un lit fluidisé monodispersé.	17
05	Diagramme de pertes de charge.	17
06	Distribution des temps de séjour.	23
07	Informations obtenues à partir d'une expérience échelon.	24
08	Informations obtenues à partir d'une expérience impulsion.	24
09	Existence d'un volume mort(ou stagnant).	28
10	Existence d'un court-circuit et pic non enregistré dans la DTS	28
11	DTS des réacteurs idéaux.	29
12	Modèle de N mélangeurs en cascade	29
13	Courbes de DTS du modèle des N mélangeurs en série.	31
14	propagation du traceur selon le modèle de dispersion	32
15	Les conditions aux limites utilisées dans le modèle piston –dispersion.	34
16	Courbes de $E\theta$ du modèle piston dispersion pour un faible écart à l'écoulement piston.	37
17	Courbes de $E\theta$ du modèle piston dispersion obtenues pour deux conditions aux limites A gauche : réacteur 'clos' et à droite 'réacteur	38

	'ouvert' à la dispersion.	
18	Modèle à plusieurs paramètres.	38
Chapitre III : Plan d'expériences		
19	Domaine de variation du facteur.	40
20	Effet d'un facteur.	41
21	Emplacement des points expérimentaux dans le domaine expérimental.	42
22	L'effet du facteur 1 est la variation de la réponse entre le centre le domaine d'étude et le niveau haut du facteur 1 ; $\bar{y}_+(\bar{y})$. est la valeur moyenne de la réponse au niveau haut (bat) du facteur 1	49
24	Illustration d'un plan composite à 2 facteurs.	50
Chapitre IV : Partie expérimentale		
25	photographie de l'installation comportant le lit fluidisé	59
26	schéma général de l'installation	60
27	photographies du petit matériel utilisé pour l'analyse. A gauche : pH mètre, à droite plaque d'agitation/chauffage, en bat a gauche spectromètre UV visible et a droite le conductimètre.	62
28	Schéma de traitement du charbon actif.	64
Chapitre V : Résultats et interprétation		
29	Evolution des pertes de charge en fonction de la vitesse d'écoulement. Les indices	71
30	évolution de la porosité des lits fixe et fluidisé en fonction de la vitesse superficielle d'écoulement	72
31	Effet de la masse du charbon actif en suspension sur le taux de fixation du BM. Conditions expérimentales : pH=6, w=500trs/min, Co=10mg/L, T=30°C	73
32	effet de la concentration initiale de BM	74

	A gauche : sur le rendement d'adsorption y et sur la quantité adsorbée à l'équilibre A droite : sur la concentration résiduelle et la fraction résiduelle à l'équilibre	
33	Variation de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact pour une concentration initiale en solution $C_0=69\text{mg/L}$. Comparaison avec les modèles cinétiques.	76
34	isotherme d'adsorption du BM sur le CA à $T=30\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6$, $w=500\text{trs/min}$, $[\text{CA}]=3\text{g/L}$, Comparaison avec les isothermes de Langmuir et de Freundlich.	78
35	comparaison de la DTS expérimente obtenue pour $Q_v=11,3\text{ mL/s}$ et $T=30^\circ\text{C}$ avec les DTS simulées à partir du modèle des N cuves agitées en série (courbe rouge) et du modèle piston dispersion (courbe bleue)	81
36	Variation du coefficient de dispersion, de la porosité, de la perte de charge et du temps de séjour en fonction du débit et de la température	87
37	les effets d'interaction sur les quatre réponses	88
38	courbe d'isorepence	89
39	courbes des isoréponses superposées	90
40	Comparaison des réponses simulées avec les données expérimentales. La comparaison des valeurs estimées (théoriques) avec les valeurs mesurées pour chacune des observations expérimentales montre que les équations de régression choisies peuvent simuler l'expérience.	91



Nomenclature

Nomenclature

Liste des abréviations		
Symbole	Signification	
ARE	Average Relative Error (Erreur relative moyenne)	
ANOVA	L'Analyse de la Variance (Analyse Of Variance)	
BM	Bleu de méthylène	
CA	Charbon actif	
D.T.S.	Distribution des Temps de Séjour (RTD : Residence Time Distribution)	
HYBRID	Hybrid fractional error function (fonction de l'erreur hybride fractionnaire)	
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	
MPSD	Marquardt's Percent Standard Deviation (Pourcentage de Déviation Standard de Marquardt)	
MSE	Mean of the square of the errors (MSCE moyenne de la somme des carrés des erreurs)	
RMSE	Root of the Mean of the square of the errors (Racine de la moyenne de la somme des carrés des erreurs)	
SSE	Sum of the Square of the Errors (SCE: somme des carrés des erreurs)	
V.C.R	variable centrée réduite	
Liste des symboles		
<i>symbole</i>	<i>signification</i>	<i>Unité</i>
A	section du réacteur	m^2
A	facteur ou variable d'origine	[-]
A	absorbance ou densité optique	[-]
bj	coefficient correspondant à l'effet du paramètre x_j dans l'équation de régression	[-]
B	Vecteur des coefficients	[-]
C	concentration massique en volume du traceur	$mg.L^{-1}$
C_A	concentration molaire en volume de l'espèce A	$mole.L^{-1}$
dp	diamètre des particules	M
Dz	coefficient de dispersion dans la direction z	$m^2.s^{-1}$
DL	degrés de liberté	[-]
e	résidu (erreur)	[-]
E	Fonction de distribution des temps de séjour	s^{-1}
F	distribution cumulée des temps de séjour	[-]

F	flux molaire	mol.s^{-1}
G	fonction de transfert	[-]
g	accélération due à la pesanteur	m.s^{-2}
H	hauteur du lit	M
k_1	constante de vitesse de pseudo 1 ^{er} ordre	min^{-1}
k_2	constante de vitesse de pseudo 2 nd ordre	$\text{mg}^{-1}.\text{g}.\text{min}^{-1}$
k_d	constante de vitesse de diffusion intraparticulaire	$\text{mg}.\text{g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$
K_L	constante de l'isotherme de Langmuir	$\text{L}.\text{mg}^{-1}$
K_F	constante de l'isotherme de Freundlich	$\text{mg}.\text{g}^{-1}.\text{(mg}^{-1}.\text{L}^{-1})^{-1/n}$
L	longueur du réacteur tubulaire	M
L	épaisseur de la cellule (spectrophotométrie)	Cm
m	masse de l'adsorbant	G
N	Nombre total d'essais	[-]
N	Nombre de cuves agitées en série	[-]
n	exposant de Richardson Zaki	[-]
p	nombre de paramètres du modèle	[-]
p	Probabilité	[-]
Q, Qv	Débit volumique	$\text{L}.\text{s}^{-1}$
qe	quantité adsorbée par g de solide à l'instant t	$\text{mg}.\text{g}^{-1}$
qm	quantité adsorbée par g par une monocouche	$\text{mg}.\text{g}^{-1}$
qt	quantité adsorbée par g de solide à l'instant t	$\text{mg}.\text{g}^{-1}$
r_p	Rayon moyen des pores	Å
R^2	Coefficient de détermination	[-]
S^2	variance des mesures	[-]
s	Variable de Laplace	[-]
t	temps	S
ts	temps de séjour	S
\bar{t}_s	temps de séjour moyen	S
T	température	°C
u, uz	Vitesse d'écoulement dans la direction axiale	$\text{cm}.\text{s}^{-1}$
\bar{u}_z	Vitesse moyenne dans la direction axiale	$\text{cm}.\text{s}^{-1}$
u_i	Vitesse interstitielle d'écoulement dans la direction axiale	$\text{cm}.\text{s}^{-1}$
V	volume de la solution	L
x_j	variable centrée réduite	[-]
x	quantité de soluté adsorbée	Mg

\hat{y}	réponse théorique (estimée par le modèle)	
y	réponse mesurée	
z	Distance axiale	M
W	poids apparent des particules	kg m s^{-2}
Liste des indices		
a	Relatif au volume accessible	
c	Relatif au courant de court circuit	
e	Relatif à l'équilibre	
f	Relatif au fluide (liquide)	
f	Relatif au plan factoriel	
m	Relatif à la Couche mono moléculaire adsorbée	
m	Relatif au volume mort	
mf	Relatif au minimum de fluidisation	
n	Relatif à l'ordre des moments de DTS	
p	Relatif à la Particule	
o	Relatif au centre du domaine	
p	Relatif au Pore	
rep	Relatif à la variance de reproductibilité	
t	Relatif au temps	
Les nombres adimensionnels		
Ar	Nombre d'Archimède	$\frac{dp^3 (\rho_p - \rho_f) \rho_f g}{\mu_f^2}$
Fr	Nombre de Froude	$\frac{u^2}{g \cdot dp}$
Mv	Nombre de masse volumique	$\frac{\rho_s - \rho_f}{\rho_s}$
Pe	Nombre de Peclet axial	$\frac{\bar{u}z \cdot L}{Dz}$
Re	Nombre de Reynolds particulaire	$\frac{\rho_f dp u}{\mu_f}$
Lettres grecques		
α	Distance au centre dans l'essai en étoile	[-]
δ	Fonction Dirac	s^{-1}
\square	Porosité du lit	[-]
\square_p	Porosité de la particule	[-]
\square	coefficient d'absorption molaire	$L \cdot (\text{cm} \cdot \text{mol})^{-1}$
\square	taux d'expansion d'une couche	[-]
Δb_j	incertitude absolue sur le coefficient b_j	[-]
ΔP	Pertes de charges	mmH ₂ O
θ	Temps réduit	[-]
μ_n	Moment d'ordre n de la DTS	s^n
μ_n'	Moment centré d'ordre n de la DTS	s^n
μ_f	Viscosité cinématique du fluide.	Pa.s

ρ_f	masse volumique du fluide.	kg.m^{-3}
ρ_p	masse volumique des particules	kg.m^{-3}
\square_s	facteur de sphéricité	[-]
σ^2	variance ou moment centré d'ordre 2 de la DTS	s^2
σ_θ^2	variance réduite de la DTS	[-]
τ	temps de passage	S



Sommaire

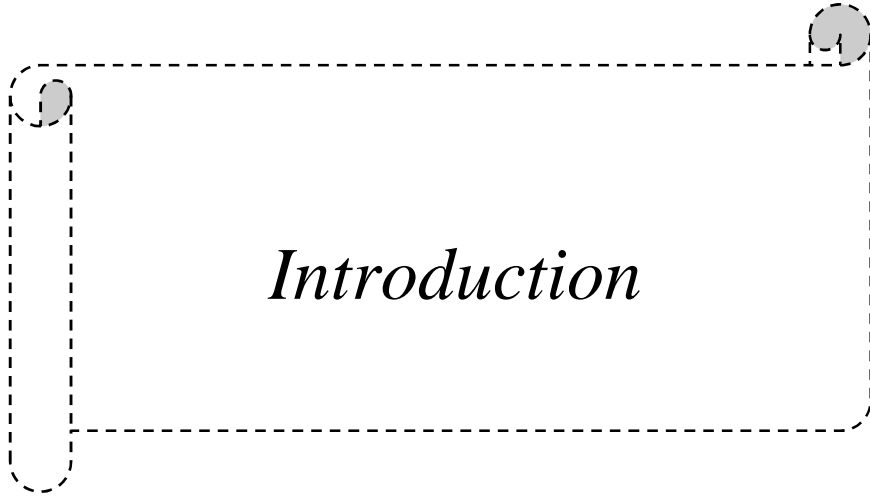
Sommaire

N°		Page
	<i>Introduction générale</i>	
<i>Chapitre I : Généralité sur l'adsorption</i>		
<i>I.1</i>	Introduction	01
<i>I.2</i>	Adsorption et adsorbants	01
<i>I.2.1</i>	Adsorption	01
<i>I.2.1.1</i>	Définition de l'adsorption	01
<i>I.2.1.2</i>	Les types d'adsorption	02
<i>I.2.1.3</i>	Description du mécanisme d'adsorption	03
<i>I.2.2</i>	Adsorbants	04
<i>I.2.2.1</i>	Le charbon actif	04
<i>I.2.2.2</i>	Structure du charbon actif	04
<i>I.2.2.3</i>	Les différentes formes du charbon actif	05
<i>I.3</i>	Facteurs influents sur le phénomène d'adsorption	05
<i>I.3.1</i>	Paramètres liés à l'adsorbant (cas d'un charbon actif)	05
<i>I.3.2</i>	Paramètres liés à la nature de l'adsorbat	06
<i>I.3.3</i>	Paramètres liés aux conditions opératoires	06
<i>I.4</i>	Isothermes d'adsorption	06
<i>I.4.1</i>	Types d'isothermes d'adsorption	06
<i>I.4.2</i>	Modélisation des isothermes d'adsorption	08
<i>I.5</i>	Cinétique d'adsorption	10
<i>I.5.1</i>	Modèle basé sur la réaction	11
<i>I.5.2</i>	Modèle de diffusion intraparticulaire	11
<i>I.6</i>	Les fonctions erreurs utilisées dans le domaine de l'adsorption	11
<i>I.6.1</i>	équilibre d'adsorption	11
<i>I.6.2</i>	Cinétique d'adsorption	13
<i>Chapitre II : Distribution des temps de séjour écoulement dans les réacteurs</i>		
<i>II.1</i>	Introduction	15
<i>II.2</i>	La fluidisation	16
<i>II.2.1</i>	Description et interprétation du phénomène de	16

	fluidisation	
II.2.2	Diagramme de pertes de charge	17
II.2.3	Vitesse minimale de fluidisation	18
II.2.4	La vitesse terminale de la fluidisation	20
II.2.5	Porosité et expansion du lit	21
II.3	Distribution des temps de séjour E(t)	22
II.3.1	Définitions	22
II.3.2	méthodologie expérimentale	23
II.3.3	Moments de la distribution des temps de séjour	25
II.4	Modèles d'écoulements dans les réacteurs idéaux	27
II.4.1	Distribution des temps de séjour dans le réacteur piston	27
II.4.2	Distribution des temps de séjour dans le réacteur parfaitement agité	27
II.5	Modélisation des écoulements dans les réacteurs réels	28
II.5.1	Modèle des mélangeurs en cascade	29
II.5.2	Modèle à dispersion axiale	31
II.5.2.1	Définition	31
II.5.2.2	Moment de la distribution	34
Chapitre III : Plan d'expériences		
III-1	Présentation des plans d'expériences	39
III-1-1	Aperçu historique	39
III-1-2	Principe	39
III-1-3	Terminologie	40
III-1-4	Les Différents types de plans	43
III-2	Modélisation	44
III-2-1	Principe de modélisation	44
III-2-2	Ecriture sous forme matricielle	45
III-2-3	Modèles linéaires du premier degré	45
III-2-3-1	Modèles linéaires du premier degré sans interactions	45

III-2-3-2	Modèles linéaires avec interactions	46
III-2-4	Modèles du deuxième degré (modèles quadratiques)	47
III-3	Construction de plans d'expériences	47
III-3-1	Plans factoriels complets 2^k	47
III-3-2	Plans composites centrés	49
III-4	Evaluation statistique de la qualité du modèle	53
III-4-1	Teste de signification des coefficients	54
III-4-2	Recherche de biais (manque d'ajustement) du modèle	55
III-4-3	Test de signification globale de la régression	56
III-4-4	Coefficient de détermination	56
III-5	Optimisation	57
III-5-1	Définition	57
III-5-2	Tracé des courbes iso réponses	57
<i>Chapitre IV : Partie expérimentale</i>		
IV-1	Matériel	58
IV-1-1	Description du dispositif expérimental	58
IV-1-2	Petits Matériels utilisés	60
IV.2	Essais préliminaires	62
IV.2.1	courbes d'étalonnage	62
IV.2.2	Préparation de l'adsorbant	63
IV.3	Condition opératoires	64
IV.3.1	Essai de DTS	64
IV.3.2	Essai d'adsorption	65
IV.3.3	Valeurs des paramètres du système	65
IV.4	Mode opératoire	66
IV.4.1	Etude de l'écoulement	66
IV.4.2	Adsorption du BM	67
IV.4.3	La matrice des essais	68
<i>Chapitre V : Résultats et interprétation</i>		

V.1.	Expériences préliminaires d'hydrodynamique	70
V.1.1	Evolution des propriétés du lit en fonction de la vitesse d'écoulement	70
V.1.1.1	perte de charge	70
V.1.1.2	la porosité du lit	71
V.2	expériences préliminaires d'adsorption	72
V.2.1	Effet du pH	72
V.2.2	Effet de la quantité de charbon en suspension	72
V.2.3	Effet de la concentration initiale	73
V.3	Modélisation de la cinétique d'adsorption	74
V.4	Modélisation de l'isotherme d'adsorption du BM sur le CA	77
V.5	modélisation de l'écoulement dans la colonne en lit fluidisé	78
V.5.1	Plan d'expérimentation	78
V.5.2	Application du modèle	80
V.5.3	Modélisation par les plans d'expériences	82
V.5.3.1	Détermination des coefficients et analyse statistique	82
V.6	Etude des effets principaux et d'interaction	86
V.7	optimisation	89
V.8	Validation avec l'expérience	91
	Conclusion générale	



Introduction

Introduction générale

Cette étude a été réalisée dans le cadre du projet de recherche N : J0100620130073) du programme du Comité National d'Évaluation et de Programmation de la Recherche Universitaire (CNEPRU) du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique (MESRS). Il s'articule autour de l'Étude expérimentale et de la simulation dynamique du procédé d'adsorption de polluants contenus dans les effluents liquides.

Avec le développement de notre société, nous consommons des quantités d'eau très importantes, pour un usage domestique ou industriel et l'utilisation de cette eau entraîne sa contamination par divers éléments (particules solides, bactéries, molécules organiques et minérales...). Une fois utilisée, l'eau est encore souvent rejetée dans le milieu naturel, malgré le développement de la pratique de la réutilisation. Cependant, le rejet direct dans l'environnement est encore observé dans les oueds et cours d'eaux. L'impact de la pollution contenue dans ces eaux sur le milieu récepteur (faune et flore) et la santé humaine est souvent irréversible. Avant d'être rejetée, l'eau doit donc être traitée afin de minimiser son impact sur le milieu naturel. L'objectif de chacun à long ou à court terme est le développement de procédés efficaces, économiques et ne générant de sous produits, pour le traitement des effluents liquides.

La dépollution des eaux chargées en composés nuisibles constitue le défi majeur à relever en commun et qui doit mobiliser toutes nos énergies créatrices ou innovantes pour éradiquer les sources à l'origine de ces nuisances sinon, proposer des méthodes de traitement rentables et propres. Il existe à l'heure actuelle des procédés divers développés à petite échelle ou au niveau industriel.

Les eaux résiduaires urbaines (ERU), provenant majoritairement de rejets domestiques, sont traitées dans des stations d'épuration, comme celle de Sidi Ali Lebher. Les caractéristiques des ERU permettent d'utiliser presque systématiquement un traitement biologique qui consiste à éliminer la pollution, essentiellement organique, au moyen de bactéries. Ce traitement a l'avantage d'être peu gourmand en énergie. Le fonctionnement des stations d'épurations est aujourd'hui très performant et permet une élimination efficace de la pollution pour cette catégorie d'eaux usées.

Contrairement aux ERU, les eaux résiduaires industrielles (ERI) ont des origines très diverses et elles présentent donc des caractéristiques particulières qui varient selon leur source : type d'industrie, procédé de fabrication... Dans la majorité des cas, les ERI ne sont pas traitables directement dans les stations d'épuration qui ne sont pas adaptées à ces rejets. Il faut donc concevoir des filières de traitement particulières qui permettent soit le rejet ultérieur direct

Introduction générale

dans le milieu naturel, soit le traitement ultérieur dans les stations d'épuration conventionnelles pour ERU. Ces filières comportent diverses étapes de traitements physicochimiques et/ou biologiques spécifiques.

L'emploi de procédés spécifiques permet aujourd'hui d'éliminer la majorité des pollutions de façon satisfaisante mais ces procédés représentent souvent un coût important.

De plus, la réglementation sur la qualité des rejets au milieu naturel se durcit régulièrement pour éviter d'aggraver la dégradation de l'environnement. Ces deux éléments entraînent un besoin général d'innovation dans les procédés afin de disposer de traitements plus efficaces et/ou moins coûteux

Parmi toutes techniques, l'adsorption peut être mise en œuvre dans divers structures et appareillages plus ou moins efficaces. Le matériau adsorbant peut être du charbon actif en grain ou en poudre, mis en suspension dans des cuves agitées ou entassés sous forme de lit fixe. Il peut aussi être mis en mouvement à l'intérieur des colonnes en choisissant le débit approprié de la solution (lit fluidisé).

Actuellement, l'adsorption est l'un des procédés les plus utilisés dans différentes industries, pour le traitement des effluents liquides ou gazeux. Sa facilité de mise en œuvre, son faible prix de revient, la disponibilité des adsorbants et la possibilité de leurs régénérations, font de cette technique la plus répandue. Parmi la panoplie des adsorbants du commerce, le charbon actif demeure le mieux adapté et le plus économique. Il peut être préparé à partir de divers matériaux d'origines variées. Sa grande surface spécifique permet d'atteindre des rendements d'adsorption élevés.

Le procédé d'adsorption dans les réacteurs à lit fluidisé fait intervenir des phénomènes divers, que ce soit à l'échelle locale des particules solides, ou globale de la colonne. La complexité de cet écoulement S/L rend difficile voir impossible toute tentative de modélisation fondamentale ou de prévision théorique dans le but d'une optimisation.

La méthodologie des plans d'expériences permet de concevoir des modèles fiables par le traitement d'un nombre limité de données expérimentales à l'aide de relations simples entre les variables dépendantes et les variables indépendantes. En donnant accès aux corrélations liant les différents paramètres influant sur le rendement d'une opération, ces modèles permettent d'identifier les effets ou les interactions les plus significatifs, d'affiner ou d'améliorer un procédé existant ou de délimiter les intervalles de variation optimale des paramètres. Cette méthode permet de donc de construire des modèles sur la base des

Introduction générale

observations expérimentales sans la connaissance préalable de la structure du système à étudier.

L'objectif principal de notre travail est l'étude d'un réacteur à lit fluidisé Solide /liquide pouvant être utilisé pour le traitement des eaux par adsorption sur du charbon actif. Si la Distribution des Temps de Séjours (DTS) est connue pour un réacteur réel quelconque, il est possible de déduire son comportement lorsqu'il est traversé par un mélange réactif, si les données de la cinétique sont disponibles et les conditions opératoires identiques à celles qui ont servi à étudier l'écoulement.

La réalisation des essais dans ce mémoire est effectuée en deux parties indépendantes : la mesure des caractéristiques de l'écoulement dans le réacteur à lit fluidisé et l'étude cinétique du procédé d'adsorption du bleu de méthylène en réacteur batch. Une troisième partie est prévue pour consolider les résultats des deux études afin de prévoir le rendement d'adsorption du bleu de méthylène dans le réacteur à lit fluidisé.

Les modèles linéaires de 2nd degré avec interaction élaborés sur la base d'un plan isovariant par rotation, relient les paramètres caractérisant le lit fluidisé (temps de séjours moyen, porosité, pertes de charges, coefficient de dispersion) aux conditions opératoires : du débit de l'écoulement et de la température. L'analyse des variances des équations de régression obtenues pour chacune des réponses a été exécutée grâce au logiciel Minitab 16.

Le procédé d'adsorption du Bleu de Méthylène est largement étudié depuis plusieurs décennies. Notre but n'est donc pas de proposer un nouveau procédé d'adsorption, car on s'est limité dans notre projet à un charbon actif industriel de caractéristiques connues et à une molécule cible cationique dont le comportement vis-à-vis du charbon actif est maintes fois explorée. Notre objectif est d'appliquer la méthode proposée par Levenspiel pour déduire le rendement des réactions dans les réacteurs réels sur la base de la DTS.

Ce mémoire est constitué de cinq chapitres.

Les trois premiers chapitres sont bibliographiques. Dans le premier chapitre est exposée la théorie relative à l'adsorption, les adsorbants et sur les modèles de la cinétique et de l'équilibre d'adsorption

La première partie du second chapitre traite de l'hydrodynamique et des corrélations semi empiriques reliant la porosité du lit fluidisé, les pertes de charge et la vitesse au minimum de fluidisation. On a donné à la suite les définitions, les propriétés et l'application de la distribution des temps de séjours (DTS) pour l'étude de l'écoulement dans les réacteurs réels.

Introduction générale

La dernière partie de la recherche bibliographique se termine avec le troisième chapitre qui est consacré aux notions de base sur les plans d'expériences, en général et sur le plan des surfaces de réponse en particulier.

Le chapitre quatre décrit le dispositif expérimental ainsi les méthodologies expérimentales suivies dans le cadre des deux études en réacteur agité fermé et en colonne de fluidisation.

Le chapitre cinq regroupe les résultats expérimentaux et de modélisation ainsi que les interprétations qui leurs sont donnés.

Nous terminons ce mémoire par une conclusion générale qui regroupe les différentes analyses des résultats obtenus et l'ensemble des éléments d'information auxquels nous avons abouti et finalement, sont données les perspectives pour la suite de cette contribution.



Chapitre I

I.1.Introduction

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant [1].

Dans ce chapitre, nous allons présenter les considérations théoriques du procédé d'adsorption, en particulier sur les adsorbants et les modèles les plus utilisés concernant la cinétique et l'équilibre d'adsorption sur le charbon actif.

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une adsorption de gaz (processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse). Ce phénomène a été déjà observé par Fontana et Scheele en 1777 (M. A. Rolando & R. Malherbe, 2007). Enfin le terme large de Sorption a été proposé en 1909 par Mc. Bain, et désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption [2].

L'adsorption est un procédé largement utilisé dans les industries pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines aussi variés que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement [3]. Les applications industrielles typiques sont la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène), la séparation des hydrocarbures (paraffines linéaires et ramifiés, par exemple), les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour l'élimination de polluants (composés soufrés, odeurs, COV...), le séchage, la production de médicaments, etc.[1] Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorptions physiques des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [3].

I.2. Adsorption et adsorbants

I.2.1. Adsorption

I.2.1.1.Définition de l'adsorption

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, les plus usuelles parmi celles-ci sont :

- L'adsorption est un phénomène d'interface pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide.

- l'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles : (liquide /solide) ou (gaz /solide), on parlera donc du couples (adsorbat/adsorbant)
- l'adsorption est un phénomène de surface distingué de l'absorption qui est un phénomène de profondeur. Le terme surface doit s'étendre à la totalité des surfaces externes et internes, engendrées par les fissures caverne ou capillaire.
- l'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, qui permet une élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve.

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat qui est appelé plus couramment soluté pour éviter toute confusion avec l'adsorbant [4].

I.2.1.2. Les types d'adsorption

Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

- **Adsorption physique**

Ce type d'adsorption est dû à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide (adsorbant ou substrat) et les molécules de gaz ou de liquide (adsorbat) [5]. Elle met en jeu des forces de liaison faibles; du type Van der Waals, qui sont des forces intermoléculaires identiques à celles responsables de la condensation des vapeurs ou de la liquéfaction des gaz [6]. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules [7]. L'adsorption physique est exothermique, elle est accélérée à basse température. Elle est habituellement réversible et elle peut se faire en mono ou multicouche [8]. (Edeline.1992).

L'adsorption physique présente un intérêt particulier car elle permet d'accéder aux caractéristiques physiques d'un solide telles que la surface spécifique, la taille moyenne des pores ainsi que leur distribution [9].

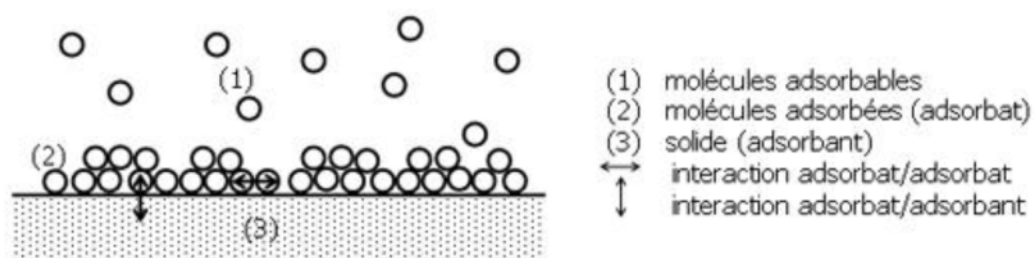


Figure. I .1 : Représentation schématique de l'adsorption physique (E. Fardet Lemaire) [10].

- **Adsorption chimique**

La chimisorption est essentiellement le résultat de l'établissement de liaisons de type ionique entre les cations (ou anions) de l'adsorbat et les charges négatives (ou positives) de la surface du matériau adsorbant. L'ion ou l'atome ainsi fixé se situe à une distance très rapprochée de la surface du solide et l'on tend à le considérer comme appartenant au solide.

Cette situation confère à ce type d'adsorption spécifique une énergie élevée et le phénomène n'est plus réversible du point de vue thermodynamique. Il est ainsi fait référence à une adsorption spécifique de haute affinité (énergie supérieure à 50 kJ.mol^{-1}) [11].

Le tableau ci dessous regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.

Tableau. I.1 : Distinction entre l'adsorption physique et chimique (chitour.2004) [4].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse 5kcal/mol environ	Plus élevée 10kcal/mol environ
Chaleur d'adsorption	Physique : Van der Waals	Chimique
Liaison	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Cinétique	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Spécificité	Facile	Difficile
Désorption	Mono ou multiple couches	Uniquement monocouche
Couche formée		

I.2.1. 3. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption constitue l'une des étapes du processus de transfert qui s'effectue entre le fluide et le solide adsorbant. Il se déroule en plusieurs étapes :

1. transfert des molécules d'adsorbat du sein du fluide vers le solide ;
2. transfert externe à travers la couche limite (diffusion externe) ;
3. transfert à l'intérieur du volume poreux (diffusion interne) ;
4. adsorption sur la surface des pores ;
5. possibilité de diffusion des molécules adsorbées sur la surface de ces pores ;
6. dégagement de chaleur due à l'exothermicité du processus ;
7. transfert d'énergie à travers le film et le liquide [10].



Figure. I.2 : Les différentes étapes de transfert dans un solide poreux [10].

I.2.2. Adsorbants

Il existe une grande variété de solides adsorbants, chacun possédant des particularités aussi bien chimiques que structurales. En voici quelques exemples :

I.2.2.1. Le charbon actif

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone. Il a une caractéristique essentielle qui est l'existence d'un réseau très développé de micropores, lesquels sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant très important. Par conséquent, le charbon actif constitue l'adsorbant le plus fabriqué et le plus utilisé industriellement [12]. Il occupe une place importante dans les procédés de purification de l'eau, la décoloration des sucres, la récupération de solvants volatils, le traitement des gaz. Sa nature hydrophobe le rend efficace pour la récupération des substances organiques non polaires comme le phénol.

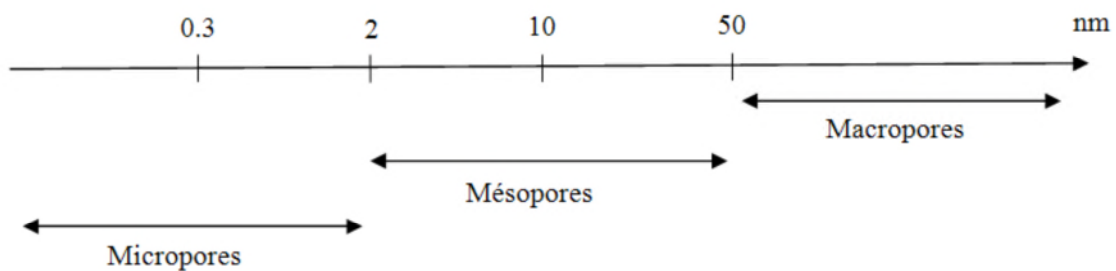
Une large gamme d'imprégnants (Ag, Cu, S, I, acide phosphorique, iodure de potassium, aniline...etc.) est couramment utilisée dans le traitement des charbons, ce qui leur permet ainsi de fixer sélectivement par chimisorption des polluants tels que le chlore, l'ammoniac, le mercure, le dioxyde de soufre, le sulfure d'hydrogène ou les mercaptans. Ils peuvent être préparés à partir d'une grande variété de matériaux carbonés d'origine végétale, animale ou minérale [13].

I.2.2.2. Structure du charbon actif

La structure et la nature chimique d'un charbon actif évoluent en fonction des processus de carbonisation et d'activation. Les processus de polymérisation et de polycondensation débutent vers 400°C, avec une augmentation de la teneur en carbone sous la forme de cycles aromatiques condensés. La montée de température facilite le réarrangement de la matière organique, et conduit à une structure poreuse. Ce qui provoque une compression

Sur les parois des différents pores, et par conséquent diminue leur volume. Au-delà de 1000°C, on aboutit à une structure cristalline de type graphitique [14].

La connaissance de la répartition des tailles des pores est indispensable pour un meilleur contrôle des phénomènes de transport et d'adsorption ayant lieu au sein des milieux poreux. De façon générale, la porosité d'un charbon actif dépend de la méthode de sa préparation. L'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) a classé les milieux poreux selon leur taille de pore (de diamètre) comme suit :



I.2.2.3. Les différentes formes du charbon actif

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles en poudre, en grains, ou sous forme de fibres.

- Les charbons actifs en poudre possèdent une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide. De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques.
- La forme granulaire du charbon actif est caractérisée par une taille de particules supérieure à 1 mm, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau.
- Les fibres de charbon, depuis quelques années, suscitent un intérêt grandissant car elles présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en grains et en poudre [5].

A l'instar du charbon actif, d'autres adsorbants sont couramment utilisés suivant l'application désirée :

- les zéolithes.
- les gels de silice.
- les alumines activées [15].

I.3. Facteurs influents sur le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbé; dépend de nombreux facteurs qui sont :

I.3.1 Paramètres liés à l'adsorbant (cas d'un charbon actif)

- La surface spécifique.
- La densité et la nature des groupes fonctionnels qui se trouvent à sa surface.
- La distribution de la taille des pores [16].

I.3.2-Paramètres liés à la nature de l'adsorbé

- La taille moléculaire.
- La polarité.
- La solubilité.
- La masse moléculaire.
- La nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques) [17].

I.3.3-Paramètres liés aux conditions opératoires

Le phénomène d'adsorption dépend également des paramètres opératoires du procédé à savoir :

- Le temps de contact entre l'adsorbé et l'adsorbant.
- Le pH du milieu.
- La force ionique.
- La température.
- Les concentrations de l'adsorbé et l'adsorbant.
- La vitesse de l'agitation.
- La présence d'espèce compétitive pour les mêmes sites d'adsorption [17].

I.4.ISOTHERMES D'ADSORPTION

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbé par masse d'adsorbant à la concentration restante en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système

adsorbant/adsorbat sont multiples. L'isotherme permet d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non (C. M. Creangă, 2007) [2].

I.4.1 Types d'isothermes d'adsorption

Dans la littérature, plusieurs classifications sont proposées pour les isothermes d'adsorption. On distingue celle de l'IUPAC, celle de Branauer et coll. et celle de Gilles et coll. (A. Dabrowski et coll., 2005) [2]. Quatre principales classes sont ainsi répertoriées pour des solutés à solubilité limitée (figure I.3).

On obtient des courbes d'isothermes (C. Comela, H. Guerfee, 1978; D. M Ruthven, 1984; S.E.Chitour, 1978) :

- **De type S** : lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît [2].
- **De type L** : (dites de Langmuir), Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas. Cet isotherme traduit une diminution des sites libre au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Le modèle de Langmuir indique une adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles. Décivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [18].
- **De type H** : ne commencent pas à zéro mais à une valeur positive, indiquant ainsi une haute affinité. Elles sont obtenues lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre également dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption sur les fibres textiles etc. Dans ce cas, l'adsorption initiale de soluté dans les pores du solide produit vraisemblablement une dilatation de ceux-ci, ce qui permet à d'autres molécules de pénétrer. De cette façon, de nouveaux sites d'adsorption sont exposés au fur et à mesure que l'adsorption s'effectue [2].
- **De type C** : sous forme de ligne droite, signifient qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant. Ce type d'adsorption concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [2].

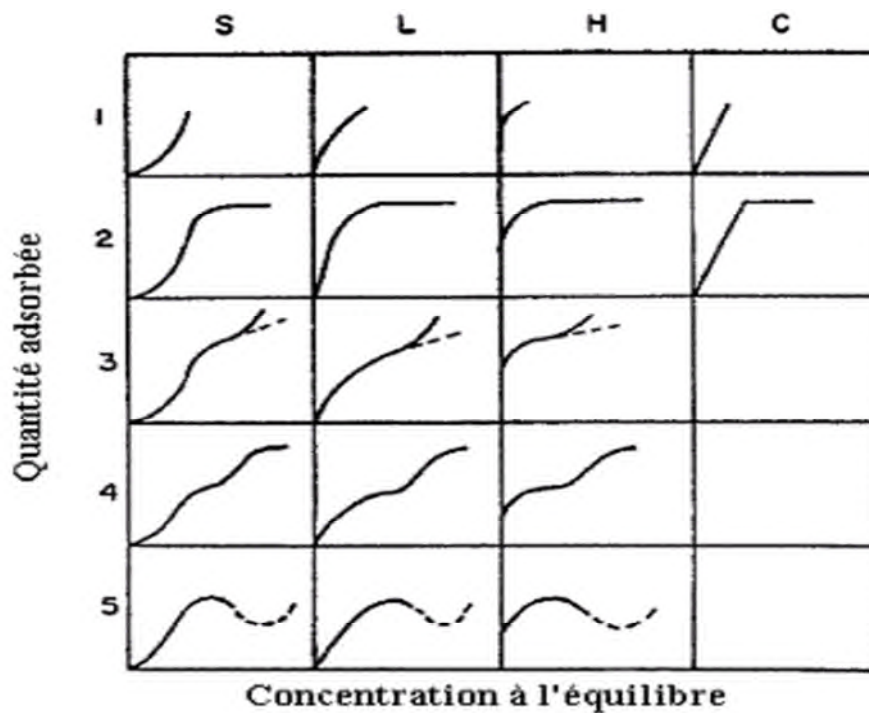


Figure I.3 : Classes des isothermes d'après Gilles et coll. (A. Dabrowski et coll., 2005) [2].

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une monocouche. Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier, peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées, dans le sens d'un serrement qui pourrait donner lieu à la formation d'un film compact condensé ou bien à la formation de multicouches [2].

I.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes d'adsorption ont été développés. Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les plus répandus car leur expression mathématique est simple. Ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phases aqueuse dans la majorité des cas [18].

a. Le modèle de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918. Le développement de la représentation de Langmuir pour une isotherme d'adsorption repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;

- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Le phénomène d'adsorption est considéré comme dynamique. Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : la fixation du soluté sur le solide (adsorption) et la désorption du soluté adsorbé [15]. A l'équilibre, les vitesses d'adsorption et de désorption des molécules sont identiques. L'équation donnant la quantité adsorbée par unité de masse de solide est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{I.1}$$

où :

q_e = quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

q_m = quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche mono moléculaire de soluté (mg/g) ;

C_e = Concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/L) ;

x = quantité de soluté adsorbée (mg) ;

m = masse de l'adsorbant (g).

K_L = constante de Langmuir (L/mg)

Pour tracer à partir de l'expérience ces isothermes, il suffit de mesurer la concentration à l'équilibre en solution et de déduire la valeur de la quantité adsorbée sachant la masse de l'adsorbant et le volume de la solution :

$$q_e = (C_o - C_e) \frac{V}{m} \quad \text{I.2}$$

C_o : est la concentration initiale en soluté dans la solution (mg/L)

V : le volume de la solution (L)

Dans le cas d'une faible adsorption, le terme $K_L C_e$ est très inférieur à 1 et peut être donc négligé. Dans ce cas, la relation de Langmuir s'écrit :

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e \quad \text{I.3}$$

Dans le cas d'une forte adsorption de soluté, $K_L C_e$ devient largement supérieur à 1, la surface du solide est complètement saturée et l'équation est réduite à : $q_e = q_m$

b. Le modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est l'une des plus anciennes équations décrivant l'adsorption (1906). Cette isotherme empirique décrit avec satisfaction l'adsorption du soluté sur des surfaces énergétiquement hétérogènes et en solutions diluées. Freundlich a supposé que l'énergie de liaison ou la chaleur d'adsorption décroît exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface du solide [15].

L'équation du modèle se présente comme suit :

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F C_e^{1/n} \quad \text{I.4}$$

K_F : constante de Freundlich qui donne une indication sur la capacité d'adsorption et de l'adsorbant. n : constante indicatrice de l'intensité de l'adsorption.

D'après R.E Treybal si :

- n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile;
- n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile ;
- n est inférieur à 1, l'adsorption est faible.

D'autres modèles plus sophistiqués ont été développés pour décrire les interactions entre adsorbant et adsorbé. La plupart de ces modèles sont empiriques et nécessitent l'identification d'au moins 3 paramètres, ce qui rend leur généralisation délicate dans le cas de mélanges [19].

I.5. Cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité d'adsorbât fixée sur le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus. C'est un outil très important au même titre que les isothermes d'adsorption qui permet de comprendre le ou les mécanismes du processus d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres thermodynamiques. Ce mécanisme dépend des caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorbant mais dépend aussi du transfert de matière (D. Do Duong, 1998).

La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent d'examiner le ou les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption. Dans notre cas, deux modèles ont été sélectionnés à savoir

I.5.1- Modèle basé sur la réaction

a-Modèle du Pseudo- Premier ordre (LAGERGREN)

L'analyse la plus simple de la cinétique d'adsorption est donnée par le modèle pseudo-premier ordre exprimé par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{I.5}$$

Après intégration entre 0 et t, la quantité adsorbée à chaque instant est donnée par la relation suivante :

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad \text{I.6}$$

Avec :

q_e et q_t les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant t respectivement

k_1 la constante de vitesse de pseudo premier ordre (min^{-1}).

quantité adsorbée à chaque instant est donnée en mesurant la concentration résiduelle de l'adsorbat en solution :

$$q_t = (C_o - C_t) \frac{V}{m} \quad \text{I.7}$$

sous forme linéarisée, cette équation devient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{I.8}$$

La représentation de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de temps (t), permet de déterminer les valeurs de q_e et k_1 .

b-Modèle du second ordre

L'adsorption peut être décrite par un modèle dit de second ordre dont l'équation différentielle est donnée sous la forme suivante (Ho et coll., 2000) (V. Fierro, 2007):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{I.9}$$

Après intégration, on obtient la relation 'linéarisée' suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{I.10}$$

k_2 la constante de vitesse de second ordre ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$).

La représentation de t/q_t en fonction du temps, permet de déterminer les constantes q_e et k_2 [19].

I.5.2-Modèle de diffusion intraparticulaire

Le processus d'adsorption peut être contrôlé par une ou plusieurs étapes liées au transfert de soluté du cœur de la solution vers la surface et à l'intérieur du solide. Dans les systèmes fortement agités, la diffusion à travers le film (diffusion externe) est rapide comparée à la diffusion intraparticulaire

Cette dernière est explorée grâce au modèle de Weber et Morris qui s'exprime comme suit :

$$q_t = K_D t^{1/2} + cte \quad \text{I.11}$$

Où K_D est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ($\text{mg/g min}^{-1/2}$)

cte: constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

Plus la valeur de cette ordonnée à l'origine est élevée, plus important est l'effet de la couche limite sur le transfert de matière.

Si la représentation de la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ est une droite, alors le processus est contrôlé par la diffusion intraparticulaire. Toutefois, si on observe plusieurs tronçons de droites, alors la cinétique est régie par plusieurs étapes. L'effet de transfert de masse par diffusion externe (film) est significatif seulement au début du processus. Cette étape est représentée par la première portion de droite suivie par la diffusion intraparticulaire [20].

I.6. Les fonctions erreurs utilisées dans le domaine de l'adsorption

I.6.1- équilibre d'adsorption

Soit N le nombre de couples (C_e, q_e) des mesures expérimentales de la concentration en adsorbat en solution et de la quantité adsorbée à l'équilibre. Pour déterminer les paramètres des modèles par lissage des points expérimentaux ou bien pour valider un modèle ou comparer entre deux équations d'isothermes, diverses fonctions sont utilisées, parmi lesquelles on cite :

1- Sum of the Square of the Errors (somme des carrés des erreurs SCE)

$$SSE = \sum_{i=1}^N (\hat{q}_{ei} - q_{ei})^2 \quad \text{I.12}$$

\hat{q}_{ei} est la valeur de la quantité adsorbée à l'équilibre prédite par le modèle et correspondant à l'essai i , q_{ei} la valeur mesurée de la quantité adsorbée correspondant à la concentration résiduelle en solution à l'équilibre

Bien que cette fonction d'erreur soit la plus fréquemment utilisée, elle présente néanmoins un inconvénient majeur. En effet, les valeurs estimées des paramètres en utilisant cette fonction semblent mieux ajustées à mesure que l'amplitude de l'erreur ou du carré de l'erreur augmente, ce qui fausse les résultats trouvés pour la gamme supérieure des concentrations [21].

2- Mean of the square of the errors (moyenne de la somme des carrés des erreurs MSCE)

$$\text{MSE} = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{q}_{ei} - q_{ei})^2}{N - p} \quad \text{I.13}$$

Cette fonction fait intervenir le nombre de degrés de liberté du système égal au nombre de points de données N moins le nombre de paramètres, p , de l'équation du modèle considéré. (Pour le cas des isothermes de Langmuir et de Freundlich, $p=2$)

3- Coefficient de détermination :

Le R^2 se définit comme la part de variance expliquée par le modèle par rapport à la variance totale :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{q}_{ei} - q_{emoy})^2}{\sum_{i=1}^N (q_{ei} - q_{emoy})^2}, \quad q_{emoy} = \frac{\sum_{i=1}^N q_{ei}}{N} \quad \text{I.14}$$

q_{emoy} est la valeur moyenne des q_e mesurées.

R^2 est l'outil clé de toute analyse de régression. Il est un indicateur qui permet de juger la qualité d'une régression linéaire, simple ou multiple. D'une valeur comprise entre 0 et 1, il mesure l'adéquation entre le modèle et les données observées. Dans le cadre d'une régression linéaire simple, c'est le carré du coefficient de corrélation.

D'autres fonctions d'erreur ont été développées dans une tentative pour améliorer l'ajustement aux concentrations faibles en divisant par la valeur mesurée.

4- Marquardt's Percent Standard Deviation (Pourcentage de Déviation Standard de Marquardt)

$$\text{MPSD} = 100 \sqrt{\frac{1}{N - p} \sum_{i=1}^N \frac{|\hat{q}_{ei} - q_{ei}|}{q_{ei}}} \quad \text{I.150}$$

5- Average Relative Error (ARE) (Erreur relative moyenne)

$$\text{ARE} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|\hat{q}_{ei} - q_{ei}|}{q_{ei}} \quad \text{I.16}$$

6- Hybrid fractional error function (HYBRID) (fonction de l'erreur fractionnaire hybride)

$$\text{HYBRID} = \frac{100}{N-p} \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(\hat{q}_{ei} - q_{ei})^2}{q_{ei}}} \quad \text{I.17}$$

I.6.2. Cinétique d'adsorption

Soit N le nombre de couples (t, qt) des mesures expérimentales de la quantité adsorbée au temps t, t variant de l'instant zéro à t correspondant à l'équilibre. Les mêmes fonctions d'erreurs sont utilisées que ci-dessus, à savoir :

- 1- Sum of the Square of the Errors (somme des carrés des erreurs SCE)

$$\text{SSE} = \sum_{i=1}^N (\hat{q}_{ti} - q_{ti})^2 \quad \text{I.18}$$

N : nombre de points expérimentaux, \hat{q}_{ti} valeur de la quantité de adsorbée prédite par le modèle et correspondant au temps t_i , q_{ti} valeur mesurée au temps t_i .

- 2- Mean of the square of the errors (moyenne de la somme des carrés des erreurs MSCE)

$$\text{MSE} = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{q}_{ti} - q_{ti})^2}{N-p} \quad \text{I.19}$$

p: nombre de paramètres du modèle (Lagergren et pseudo 2nd ordre p=2, ...)

- 3- Coefficient de détermination :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{q}_{ti} - q_{t \text{ moy}})^2}{\sum_{i=1}^N (q_{ti} - q_{t \text{ moy}})^2} \quad \text{I.20}$$

$q_{\text{ moy}}$ est la valeur moyenne des q_t mesurées :

$$q_{t \text{ moy}} = \frac{\sum_{i=1}^N q_{ti}}{N} \quad \text{I.21}$$

- 4- Marquardt's Percent Standard Deviation (Pourcentage de Déviation Standard de Marquardt)

$$\text{MPSD} = 100 \sqrt{\frac{1}{N-p} \sum_{i=1}^N \frac{|\hat{q}_{ti} - q_{ti}|}{q_{ti}}} \quad \text{I.22}$$

- 5- Average Relative Error (ARE) (Erreur relative moyenne)

$$\text{ARE} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|\hat{q}_t^i - q_t^i|}{q_t^i} \quad \text{I.23}$$

6- Hybrid Fractional Error Function (HYBRID) (fonction de l'erreur fractionnaire hybride)

$$\text{HYBRID} = \frac{100}{N-p} \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(\hat{q}_t^i - q_t^i)^2}{q_t^i}} \quad \text{I.24}$$



Chapitre II

II.1. Introduction :

Dans la pratique industrielle, les réacteurs se comportent rarement comme des réacteurs idéaux (piston ou parfaitement agité). La géométrie complexe (présence d'équipements de contrôle et régulation...etc.), une mauvaise distribution du fluide (recirculation, chemins préférentiels ou zones stagnantes...etc) peuvent perturber l'écoulement. Toutes ces déviations ou mauvais fonctionnement, sont à éviter car elles diminuent les performances des réacteurs.

Si nous savons précisément ce qui se passe dans un réacteur, donc si nous avons une carte complète de la distribution de la vitesse du fluide, alors nous devrions, en principe, être capables de prédire le comportement futur de ce réacteur. Malheureusement, cette approche est impossible, même dans l'ère de l'informatique d'aujourd'hui.

Mettant de côté cet objectif des connaissances complètes sur le flux, soyons moins ambitieux et voyons ce dont nous avons réellement besoin de connaître. Dans de nombreux cas, nous n'avons pas besoin vraiment de savoir beaucoup, tout simplement combien de temps les molécules individuelles restent dans le récipient, ou, plus précisément, la Distribution des Temps de Séjour D.T.S. (RTD : Residence Time Distribution) du fluide en écoulement. Cette information peut être déterminée facilement et directement par une méthode largement utilisée qui est l'expérience « stimulus-réponse ». Cette approche simple et efficace basée sur la mesure des temps de séjours à la sortie des réacteurs permet de contourner la difficulté de la modélisation de l'écoulement dans ces systèmes (Dankwerts 1953). Cette méthodologie globale basée sur l'exploitation des données expérimentales, permet de caractériser l'écoulement dans les réacteurs réels quelle que soit leur complexité.

Le réacteur à lit fluidisé permet de répondre à de grandes prérogatives comme la facilité de mise en œuvre, une grande surface de contact, une adaptation à de nombreuses opérations, etc. Le procédé de traitement des effluents liquides par adsorption peut être mis en œuvre dans divers structures et appareillages plus ou moins efficaces. Le matériau adsorbant peut être du charbon actif en grain ou en poudre, mis en suspension dans des cuves agitées ou entassés sous forme de lit fixe. Il peut aussi être mis en mouvement à l'intérieur des colonnes en choisissant le débit approprié de la solution.

L'objectif visé dans ce chapitre est l'étude de l'écoulement dans le réacteur à lit fixe/fluidisé. La finalité est de disposer d'un outil mathématique dont les paramètres sont liés directement à l'expérimentation, et capable d'être utilisé par la suite lors du facteur de ces

mêmes réacteurs pour la mise en œuvre du procédé d'adsorption. En particulier, les buts recherchés sont de :

- Caractériser l'état du mélange d'un réacteur à lit de charbon actif (fixe ou fluidisé).
- Identifier ses défauts (pour les corriger ou uniquement en tenir compte).
- Prévoir l'incidence de ces défauts sur les performances d'adsorption.
- Représenter ce réacteur par un modèle simple [22].

II.2. La fluidisation :

II. 2.1. Description et interprétation du phénomène de fluidisation

Cette opération consiste à mettre des particules solides en suspension dans un écoulement ascendant, où le fluide et le solide sont en interaction [23], son principe est résumé comme suit : Lors de l'écoulement à faible débit, les frottements entraînent une perte de charge qui augmente linéairement avec la vitesse superficielle du fluide [24, 25, 26], mais le lit demeure fixe. Pour une certaine valeur de la vitesse d'écoulement du fluide obtenue quand la chute de pression est égale au poids apparent du lit par unité de surface [27], le lit se dilate légèrement mais il reste toujours fixe, c'est le point initial de fluidisation. La vitesse et la porosité correspondantes sont désignées respectivement par la vitesse minimale de fluidisation u_{mf} , et la porosité au minimum de fluidisation ϵ_{mf} [26]. Au-delà de cette valeur u_{mf} , le lit va se soulever et les particules vont se détacher légèrement les unes des autres et seront désormais soumises à des mouvements dans toutes les directions. La hauteur du lit va donc augmenter, la perte de charge se stabilise et reste constante et le lit est ainsi fluidisé [24, 25, 26].

Botterill [28], Kunii et Levenspiel [29], Zabrodsky [30], Gibilaro [31], interprètent ce phénomène de la façon suivante : lorsqu'un courant fluide passe à travers une couche de particules solides (lit fixe), il se produit une perte de charge due d'un côté aux frottements et interactions du fluide sur la surface des particules, et de l'autre, aux frottements du fluide sur lui-même et sur les parois de l'enceinte (causés par les changements de direction imposés par les particules). A faible vitesse du courant, ces interactions ne sont pas suffisantes pour équilibrer le poids des particules [32, 24], le lit reste fixe et on a une simple percolation.

Lorsque la vitesse augmente, les forces de viscosité augmentent également et deviennent suffisantes pour équilibrer le poids des particules [33], qui ont tendance à être entraînées. Le gradient de pression résultant tend à compenser exactement le poids apparent de la suspension [32], et les particules solides s'éloignent légèrement les unes des autres et se mettent en suspension, la vitesse minimale de fluidisation u_{mf} , est alors atteinte. Si le débit du

courant continue de croître, la section de passage de fluide augmente, et les frottements diminuent, reste homogène; les particules qui s'étaient soulevées ont tendance à retomber, diminuant la section de passage donc augmentant la vitesse, et le cycle recommence. Les particules forment alors une sorte de couche mobile non jointive et se comportent globalement comme un fluide, d'où l'expression de « lit fluidisé »; A des vitesses de fluidisation élevées, les particules sont entraînées par le fluide et s'échappent de la colonne. On appelle ce régime le « lit transporté » [24, 34].

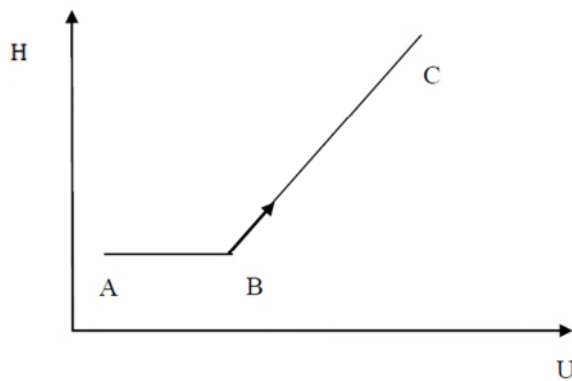


Figure II.1 : Etude hydrodynamique d'un lit fluidisé monodispersé [34].

II.2.2. Diagramme de pertes de charge

Lors du passage du fluide à travers une couche de particules, il subit une perte de son énergie (perte de charge) causée essentiellement par la résistance à l'écoulement. La courbe d'évolution de ces pertes de charge en fonction de la vitesse d'écoulement du fluide est appelée diagramme de pertes de charge qui est présenté sur la figure suivante:

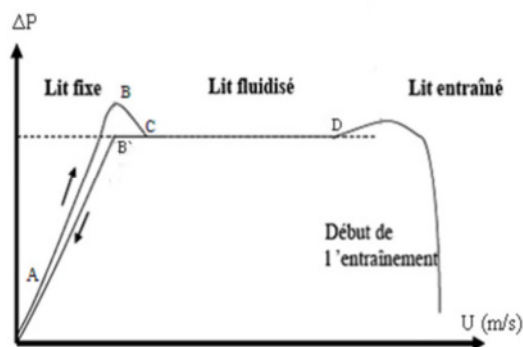


Figure II.2: Diagramme de pertes de charge [35,36].

- La portion AB correspond à la couche fixe, la perte de charge augmente avec l'augmentation de la vitesse.

- Au point B, la perte de charge est maximale et supérieure à W/A (poids apparent des particules). Un supplément est nécessaire pour la libération des particules en interaction.
- Une fois les particules libres, ΔP chute jusqu'au point C.
- La portion CD correspond à la couche fluidisée, $\Delta P = \text{cst} = W/A$; l'augmentation de la vitesse engendre une expansion du lit.
- Au-delà du point D, le phénomène d'entraînement est observé ce qui est traduit par la chute de (ΔP).
- Le point B' correspond au seuil minimal de la fluidisation.

Chemin 1: à débit croissant

Chemin 2: à débit décroissant.

II.2.3. Vitesse minimale de fluidisation

La vitesse minimale de fluidisation est un paramètre essentiel pour caractériser le phénomène de fluidisation, elle est généralement déterminée expérimentalement à partir de la courbe de variation de la chute de pression subie par le fluide à travers la couche de particules en fonction de sa vitesse superficielle. Lorsque le lit est fixe, la perte de charge augmente avec la vitesse du fluide jusqu'à ce qu'elle atteigne une vitesse appelée: vitesse minimale de fluidisation.

De nombreuses corrélations ont été proposées dans la littérature. Elles permettent d'estimer la vitesse minimale de fluidisation u_{mf} selon les conditions opératoires, la corrélation semi empirique d'Ergun constitue la base de toutes les autres corrélations proposées par la suite.

Cette corrélation permet de calculer la perte de charge subie par un fluide à travers un lit fixe de particules identiques. La vitesse minimale de fluidisation est alors définie comme celle à partir de laquelle cette perte de charge est égale au poids du lit par unité de section droite de la colonne [37]. Elle est basée sur des données expérimentales couvrant des gammes de taille et de forme très larges. En appliquant cette corrélation aux conditions minimales de fluidisation, nous obtenons [38] :

$$\frac{\Delta P_{mf}}{H_{mf}} = 150 \frac{(1-\varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\mu_f u_{mf}}{\phi_s^2 d_p^2} + 1,75 \frac{(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\rho_f U u_{mf}^2}{\phi_s d_p} \quad \text{II.1}$$

H_{mf} (m) est la hauteur du lit fixe de particules.

d_p (m) est le diamètre des particules.

μ_f (Pa.s) est la viscosité du fluide.

ϵ_{mf} est la porosité du lit au minimum de la fluidisation.

ρ_f (kg/m³) est la masse volumique du fluide.

ϵ_s facteur de sphéricité, elle est définie par :

$$\epsilon_s = \left(\frac{S_{\text{sphère}}}{S_{\text{particule}}} \right) \quad \text{de} \quad \text{même} \quad \text{volume}$$

II.2

Le premier terme, en u_{mf} , prédomine pour les écoulements laminaires ($Re_{mf} < 10$). Le deuxième terme prédomine en écoulements turbulents ($Re_{mf} > 200$).

Pour des poudres bien fluidisables, le phénomène de fluidisation se traduit par une égalité des forces de pesanteur et des forces de trainées. L'expression de la relation fondamentale de mise en fluidisation est de la forme suivante [39] :

$$\frac{\Delta P_{mf}}{H_{mf}} = (1 - \epsilon_{mf})(\rho_P - \rho_f)g \quad \text{II.3}$$

ρ_p (kg/m³) est la masse volumique des particules

g (m/s²) est l'accélération due à la pesanteur.

La combinaison des équations précédentes traduisant l'équilibre entre force de frottement et force de pesanteur, permet d'estimer la vitesse superficielle minimale de mise en fluidisation U_{mf} :

$$150 \frac{(1-\epsilon_{mf})^2}{\epsilon_{mf}^3} \frac{\mu_f U_{mf}}{\phi_s^2 dp^2} + 1,75 \frac{(1-\epsilon_{mf})}{\epsilon_{mf}^3} \frac{\rho_f U_{mf}^2}{\phi_s dp} = (1 - \epsilon_{mf})(\rho_P - \rho_f)g \quad \text{II.4}$$

En multipliant les termes de l'expression [II.4] par $\frac{dp^3 \rho_f}{\mu_f^2 (1-\epsilon_{mf})}$

On obtient une variante de la relation d'Ergun:

$$150 \frac{(1-\epsilon_{mf})}{\phi_s^2 \epsilon_{mf}^3} \frac{\rho_f dp U_{mf}}{\mu_f} + \frac{1,75}{\phi_s \epsilon_{mf}^3} \left(\frac{\rho_f dp U_{mf}}{\mu_f} \right)^2 = \frac{dp^3 (\rho_P - \rho_f) \rho_f g}{\mu_f^2} \quad \text{II.5}$$

Qui a été proposée en 1966 par Wen et Yu :

$$Ar = K_2 Re_{p,mf} + k_1 Re_{p,mf}^2 \quad \text{II.6}$$

Ar est le nombre d'Archimède défini par:

$$Ar = \frac{dp^3(\rho_p - \rho_f)\rho_f g}{\mu_f^2}, \quad \text{II.7}$$

Les constantes K1 et K2 sont données par les expressions suivantes:

$$K_1 = \frac{1,75}{\phi_s \varepsilon_{mf}^3} \quad \text{et} \quad K_2 = 150 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\phi_s^2 \varepsilon_{mf}^3} \quad \text{II.8}$$

Rep est le nombre de Reynolds particulaire, défini par :

$$Re_p = \frac{\rho_f d_p U_f}{\mu_f} \quad \text{II.9}$$

L'équation [5] permet d'estimer u_{mf} avec une précision relative d'environ $\pm 30\%$ et ce pour un large intervalle ($Re = 0,001$ à 4000).

La vitesse minimale de fluidisation u_{mf} est le plus souvent donnée par une relation de la forme :

$$Re_{mf} = (C_1^2 + C_2 Ar)^{0,5} - C_1 \quad \text{II.10}$$

Tableau II.1 : Valeur des constantes pour la prévision de la vitesse minimale de fluidisation.

Auteur	dp (μm)	Agent fluidisant	C_1	C_2
Wen et Yu [41].	2052 – 6350	Eau	33,7	0,0408
Babu et al [42].	2560 – 3924	Air – CO ₂ N ₂ – H ₂	25,25	0,0651
Saxena et Vogel [43].	1900 – 2460	Air	25,28	0,0571
Bourgeois et Grenier [44].	86 – 2510	Air Eau distillée	25,46	0,0382
Nakamura et al [45].	200-4000	N ₂	33,95	0,0465
Tannous et al [38].	715 – 7500	Gaz	25,83	0,043

II.2.4. La vitesse terminale de la fluidisation

La vitesse terminale ou vitesse de chute d'une particule solide dans un fluide est une caractéristique essentielle de la particule et du fluide. Cette vitesse est atteinte lorsque les

particules sont entraînées par le fluide et commencent à quitter la colonne de fluidisation. Elle est calculée en prenant en considération, les forces de gravitation, d'Archimède et de frottements.

En concordance avec différents régimes d'écoulement, la relation suivante est proposée [25] :

$$u_t = \left[\frac{4gd_p(\rho_p - \rho_f)}{3C_D\rho_f} \right]^{0,5} \quad \text{II.11}$$

Où : C_D est le coefficient de traînée qui est fonction du nombre de Reynolds rapporté à la particule.

$$\text{Si } Re_p < 0,4 : \quad C_D = \frac{24}{Re_p}$$

$$\text{Pour } 0,4 < Re_p < 500 : \quad C_D = \frac{10}{\sqrt{Re_p}}$$

$$\text{Pour } 500 < Re_p < 200000 \quad C_D = 0,43$$

II.2.5. Porosité et expansion du lit

Le phénomène d'expansion est réalisé lors de l'augmentation de la vitesse qui entraîne une croissance de la hauteur du lit. Ce phénomène est caractérisé par un taux de vide ou porosité qui est déterminée par le rapport entre le volume de vide et le volume total du lit [25]. L'une des méthodes utilisables pour l'estimation de la porosité (ou degré de vide) est basée sur la mesure de la hauteur du lit [37]:

$$\varepsilon = 1 - \frac{m_p}{HA\rho_p} \quad \text{II.12}$$

Où m_p est la masse totale des particules.

H : la hauteur du lit de particules.

A : est la section de l'enceinte.

Le taux d'expansion d'une couche peut aussi s'exprimer par son degré de vide ε global selon la relation suivante [47, 48] :

$$\varepsilon^n = \frac{U}{U_t} \quad \text{II.13}$$

'n' est appelé exposant de Richardson Zaki qui dépend du nombre de Reynolds particulaire de chute Re_t .

u_t : La vitesse terminale de la fluidisation

u : La vitesse d'écoulement

Tableau II.2 : Corrélations pour la prédiction de la porosité au minimum de fluidisation.

Auteurs	Corrélation
Chyanget et Huang [50].	$\square_{mf} = 1,05 Re_{mf}^{0,3} Ar^{-0,17}$
Tonglimp et al [51].	$\square_{mf} = 1,1 Re_{mf}^{0,29} Ar^{-0,19} M_v^{0,05}$
Wen et Yu [41].	$\varepsilon_{mf}^{4,7} \varphi^2 A = 18 Re_{mf} + 2,7 \varphi^{0,687} Re_{mf}^{1,687}$
Broadhurst et becker [52].	$\square_{mf} = \frac{0,586}{\varphi^{0,72}} \left[\frac{\mu_f^2}{\rho_p g (\rho_p - \rho_f) d_p^2} \right]^{0,029} \left(\frac{\rho_g}{\rho_p} \right)^{0,026}$
Tanous et a [38].	$\square_{mf} = 0,47 (Fr M_v^{-0,5})^{0,22}$

II.3. Distribution des temps de séjour E(t):

II.3.1. Définitions

Soit une injection impulsion de traceur à l'entrée d'un réacteur. Il est évident que les éléments du fluide en prenant différents chemins à travers le réacteur, séjournent aussi pendant plus ou moins longtemps avant d'arriver à la sortie. Ces temps de séjours dépendent notamment du profil hydrodynamique et de la géométrie interne. La distribution de ces temps pour un courant fluide sortant du réacteur est appelée distribution des âges de sortie ou distribution des temps de séjours. E possède l'unité temps⁻¹.

Par définition, la fonction de distribution des temps de séjours de ce réacteur est la quantité de traceur qui sort au temps t : Q.C(t), normée par la quantité totale qui a été injectée : no :

$$E(t) = \frac{QC(t)}{no} = \frac{Q.C(t)}{\int_0^{\infty} QC(t)dt} \quad \text{II.14}$$

où C(t) est la concentration du traceur mesurée au temps t à la sortie du réacteur et Q le débit de l'écoulement. E(t).dt représente donc la fraction des molécules à la sortie du réacteur ayant séjourné entre les instants t et t+dt.

La distribution cumulée des temps de séjour F(t), est la fraction de débit qui est restée moins de t dans le réacteur (plus jeune que t).

$$F(t) = \int_0^t E(t) . dt \quad \text{II.15}$$

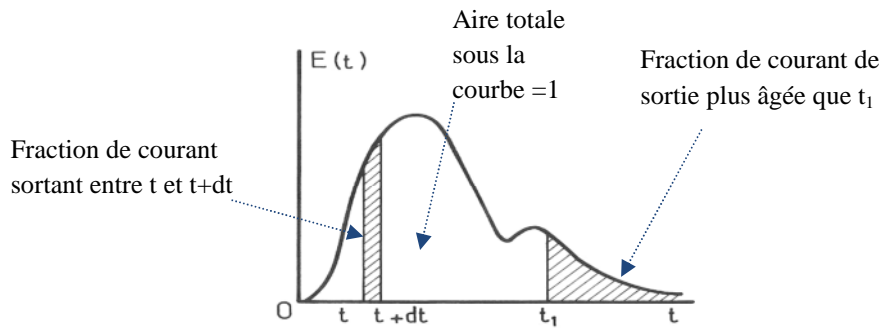


Figure II.3 : Distribution des temps de séjour [23].

II.3.2. méthodologie expérimentale

Pour mesurer la distribution des temps de séjour, on procède au « marquage » des molécules pour pouvoir les détecter dans le courant de sortie. A cet effet, des substances appelées « traceurs » sont utilisées. Un traceur peut être un corps radioactif, un colorant, ou toute substance de mêmes propriétés hydrodynamiques que le fluide, mais décelable par une propriété physique telle que la conductivité électrique, l’absorbance, etc.

Un certain « signal » est appliqué à l’entrée du réacteur, de manière à ne pas perturber le régime d’écoulement et sa « réponse » est mesurée à la sortie. Les deux types d’injection les plus utilisés sont:

- l’échelon (échelon positif)
- l’impulsion (ou Dirac) [22].

a. Injection échelon :

Dans ce type d’injection, la concentration en traceur passe brusquement de 0 à C_0 dans l’alimentation à l’instant $t = 0$.

Le suivi type de la concentration de traceur $C(t)$ à la sortie est présenté sur la figure (II.5)

Signal échelon à $t=0$:
 $T < 0$ pas de traceur
 $t > 0$ flux constant de traceur

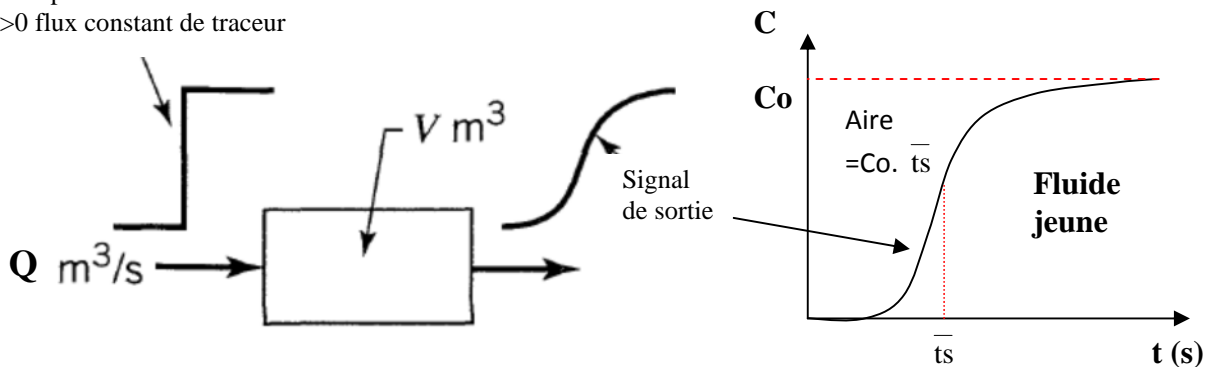


Figure II.4: informations obtenues à partir d’une expérience échelon [23].

b. Injection impulsion (ou Dirac) :

Soit un réacteur alimenté en continu par un débit Q. En régime permanent, considérons l'injection instantanée d'une quantité 'no' de traceur très près de l'alimentation. Si C(t) est la concentration moyenne du traceur dans le flux franchissant la section de sortie du réacteur alors la quantité de traceur qui est sortie du réacteur pendant l'intervalle de temps dt (entre t et t +dt), est égale à Q.C(t).dt.

Il est aisé de déduire la fraction du traceur ayant séjourné entre t et (t+dt) dans le réacteur est :

$$E(t)dt = \frac{QC(t)dt}{n_o} \tag{II-16}$$

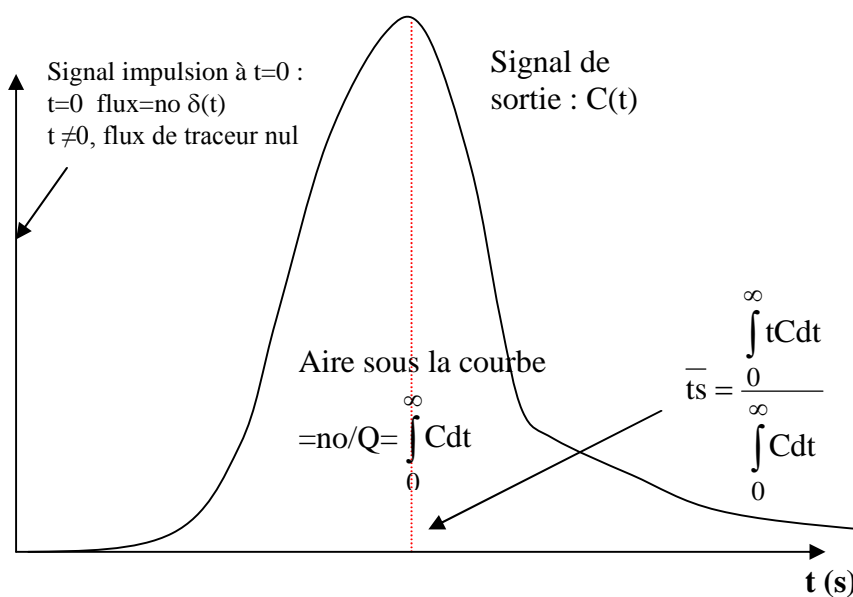


Figure II.5: informations obtenues à partir d'une expérience impulsion [53].

La quantité totale 'no' qui a été injectée peut être déduite de la somme de toutes les fractions de fluides sorties du réacteur entre 0 et l'infini:

$$n_o = \int_0^{\infty} QC(t) dt \tag{II.17}$$

On peut alors déduire la distribution des temps de séjour du traceur dans le réacteur par la relation suivante :

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \tag{II.18}$$

Par définition, la fonction E(t) est donc la réponse normée à une injection instantanée de traceur sous forme DIRAC δ(t).

II.3.3. Moments de la distribution des temps de séjour :

Les transformées de Laplace $C_e(s)$ et $C(s)$ des signaux d'entrée $C_e(t)$ et de sortie $C(t)$ d'un système linéaire sont liées par une fonction de transfert $G(s)$, avec « s » la variable de Laplace :

$$G(s) = \frac{C(s)}{C_e(s)} \quad \text{II.19}$$

Si $C_e(t) = \frac{Q}{V} \delta(t)$, la transformée de Laplace de la fonction $\delta(t)$ étant égale à 1.

$$G(s) = \frac{Q}{V} C(s) \quad \text{II.20}$$

La fonction de transfert d'un réacteur s'écrit donc :

$$G(s) = \int_0^{\infty} E(t) e^{-st} dt \quad \text{II.21}$$

La DTS peut être obtenue par la transformée inverse de la fonction de transfert du réacteur, elle peut être obtenue aussi analytiquement pour des configurations simples (réacteur parfaitement agité, association de réacteurs idéaux, ...).

Connaissant $E(t)$ ou à défaut $G(s)$, il est possible de déduire les moments μ_n de la distribution des temps de séjour.

$$\mu_n = \int_0^{\infty} t^n E(t) dt \quad \text{II.22}$$

Ou à partir de la relation de Van Der Laan :

$$\mu_n = (-1)^n \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\partial^n G(s)}{\partial s^n} \quad \text{II.23}$$

Le moment principal (μ_1) est le temps de séjour moyen (\bar{t}_s) calculé par la formule suivante :

$$\mu_1 = \bar{t}_s = \int_0^{\infty} t E(t) dt \quad \text{II.24}$$

qui peut aussi être estimé directement connaissant les concentrations de sortie du réacteur :

$$\bar{ts} = \frac{\int_0^{\infty} tC(t)dt}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad \text{II.25}$$

En général, ce temps de séjour moyen doit être distingué du temps de passage ou géométrique : $\tau = V_R/Q_0$ (Où : V_R est le volume du réacteur et Q_0 le débit volumique). Pour un réacteur idéal (piston ou parfaitement agité) si la densité du mélange demeure constante, ces deux temps sont identiques. [54]

Les moments centrés d'ordre n s'écrivent :

$$\mu'_n = \int_0^{\infty} (t - \bar{ts})^n E(t)dt \quad \text{II.26}$$

Le moment centré d'ordre deux ou variance de la distribution donne une estimation de l'étendue de la distribution

$$\mu'_2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{ts})^2 E(t)dt = \sigma^2 \quad \text{II.27}$$

Qui peut aussi être calculé à partir du moment d'ordre deux et de la moyenne de la distribution :

$$\sigma^2 = \mu_2 - \bar{ts}^2 \quad \text{II.28}$$

II.4. Modèles d'écoulements dans les réacteurs idéaux

II.4.1. Distribution des temps de séjour dans le réacteur piston

Dans un réacteur piston, le fluide avance en bloc sans se mélanger. La quantité de traceur injectée au temps zéro à l'entrée ressort donc au bout d'un temps $ts = \tau$ (le temps de passage du réacteur piston) sous la forme d'une impulsion étroite. La réponse normée à ce signal est donnée par : $E(t) = \delta(t - \tau)$ [54]. II.29

II.4.2. Distribution des temps de séjour dans le réacteur parfaitement agité

Dans un réacteur parfaitement agité, le traceur se répartit instantanément dans tout le volume. Les molécules de traceur ressortent graduellement suivant une décroissance exponentielle. [54] Le bilan matière pour le traceur donne dans ce réacteur :

$$n_0\delta(t) - QC(t) = VR \frac{dC(t)}{dt} \quad \forall t > 0 \quad \text{II.30}$$

L'équation différentielle de 1^{er} ordre est alors obtenue:

$$\frac{dC(t)}{dt} + \frac{C(t)}{\tau} = C_0\delta(t) \quad \text{II.31}$$

Après intégration en tenant compte de la condition initiale : à $t = 0$, $C(t=0)=0$, la réponse à la sortie est donnée par la relation:

$$\frac{C(t)}{C_0} = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{II.32}$$

De laquelle on déduit, la fonction de distribution des temps de séjours :

$$E(t) = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{II.33}$$

Et en fonction du temps réduit :

$$E(\theta) = e^{-\theta}$$

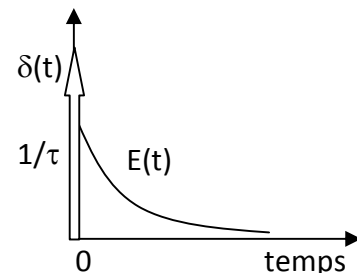


Figure II.5 : fonction de distribution d'un mélangeur idéal

- **Diagnostics de mauvais fonctionnement**

- 1er cas :

Si $\bar{t}_s = \tau$, le réacteur fonctionne correctement à priori.

- 2ème cas

Si $\bar{t}_s < \tau$; le temps de séjour mesuré est inférieur au temps de passage : on est dans le cas d'une mauvaise estimation du volume offert au fluide. L'existence d'une 'traînée' sur la courbe de réponse peut signifier une diffusion vers les zones stagnantes $\Rightarrow V_a < V_R$ avec V_a : volume accessible au fluide à l'intérieur du réacteur. Il existe à l'intérieur du réacteur un volume inerte V_m appelé 'Volume mort' dont la fraction peut être estimée par :

$$\frac{V_m}{V_R} = 1 - \frac{V_a}{V_R} = 1 - \frac{\bar{t}_s}{\tau} \quad \text{II.34}$$

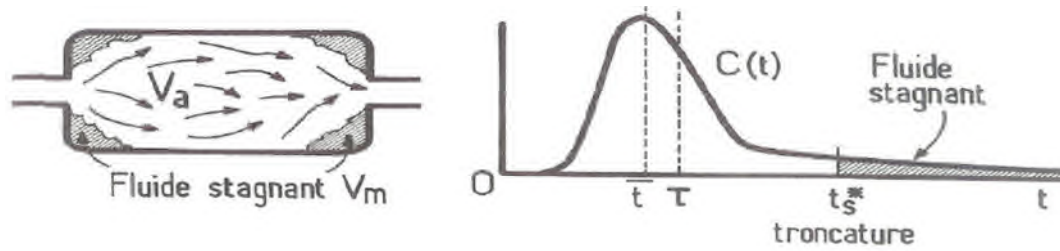


Figure II.6:Existence d'un volume mort(ou stagnant) [22].

•3ème cas :

Si $\bar{t}_s > \tau \Rightarrow$ On est dans ce dernier cas en présence de chemins préférentiels du fluide au sein du réacteur, c'est à dire des court - circuits peuvent être rencontrés en cas de mauvais garnissage des parois internes du réacteur. si Q_c est le débit de ce court circuit, sa fraction peut être estimée par :

$$\frac{Q_c}{Q_o} = 1 - \frac{Q_a}{Q_o} = 1 - \frac{\tau}{\bar{t}_s} \tag{II.35}$$

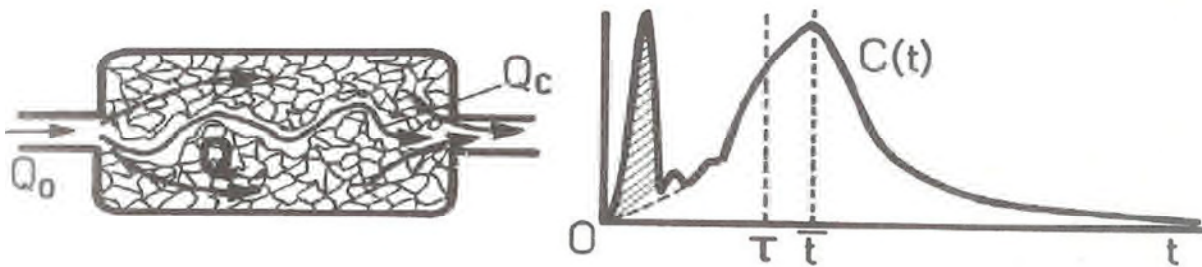


Figure II.7 : Existence d'un court-circuit et pic non enregistré dans la DTS [22].

II.5. Modélisation des écoulements dans les réacteurs réels

Dans le cas d'un réacteur réel quelconque, on obtient des DTS intermédiaires entre les deux cas limites précédents.

L'étude des écoulements à travers ces réacteurs commence par l'obtention, par la méthode des traceurs, d'une courbe expérimentale de distribution des temps séjour (figure II.7).

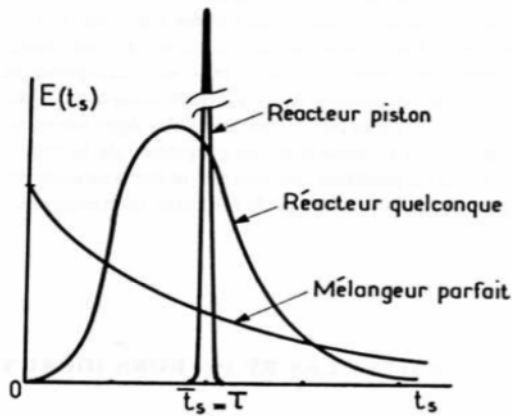


Figure II.8 : DTS des réacteurs idéaux [52].

Ce ci fait, on se pose généralement le problème de rendre compte de l'allure observée au moyen d'un modèle hydrodynamique utilisable commodément pour décrire le comportement d'un réacteur. Les écoulements réels dans un réacteur n'étant jamais idéaux, la démarche suivie consiste, dans un premier temps, à interpréter les courbes de DTS obtenue aux moyens de modèles élémentaires dont les plus couramment utilisés sont :

- Le modèle à dispersion axiale proche de l'écoulement piston.
- Le modèle des mélangeurs en cascade [22].

II.5. 1. Modèle des mélangeurs en cascade

La cascade de réacteurs agités permet de réaliser la transition entre les performances d'un réacteur agité unique et celles d'un réacteur piston. On peut tenter de représenter l'écoulement du fluide dans un réacteur réel en assimilant celui-ci à une cascade de n réacteurs agités en série de même volume total [52].

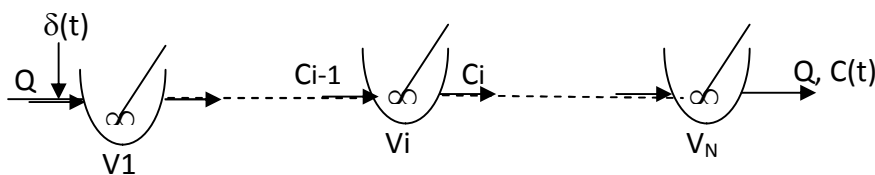


Figure II.9 : Modèle de N mélangeurs en cascade

Le bilan matière pour le $i^{\text{ème}}$ réacteur s'écrit :

$$QC_{i-1} - QC_i = V_i \frac{dC_i}{dt}$$

II.36

Si les cuves sont identiques, $Vt=N.Vi$ et $\tau = \frac{Vt}{Q} = \frac{N.Vi}{Q}$ et l'équation de bilan devient :

$$\frac{\tau}{N} \frac{dC_i}{dt} = C_{i-1} - C_i \quad \text{pour } i=1, N \quad \text{II.37}$$

La condition initiale est donnée par :

$$C_i = \begin{cases} \frac{n_0 \cdot \delta(t)}{Q} & \text{Si } i = 0 \\ 0 & \text{Si } i \neq 0 \end{cases}$$

La transformée de Laplace de l'équation de bilan s'écrit :

$$\frac{\tau}{N} [s \cdot \bar{C}_i(s) - C_i(t=0)] = \bar{C}_{i-1}(s) - \bar{C}_i(s)$$

II.38

La fonction de transfert du $i^{\text{ème}}$ réacteur s'écrit alors :

$$\frac{\bar{C}_i(s)}{\bar{C}_{i-1}(s)} = \frac{1}{1 + s \frac{\tau}{N}} \quad \text{II.39}$$

L'équation de bilan pour le premier réacteur devient ($i=1$) :

$$\frac{\tau}{N} [s \cdot \bar{C}_1(s) - C_1(t=0)] = \bar{C}_e(s) - \bar{C}_1(s)$$

$$\text{avec : } \bar{C}_e(s) = \int_0^{\infty} C_e(t) e^{-st} dt = \int_0^{\infty} \frac{n_0 \cdot \delta(t)}{Q} e^{-st} dt = \frac{n_0}{Q} \quad \text{II.40}$$

$$\text{D'où : pour } i=1: \bar{C}_1(s) = \frac{\tau C_0}{1 + s \frac{\tau}{N}} \quad ; \quad C_0 = \frac{n_0}{V_R}$$

$$\text{Pour } i=2: \bar{C}_2(s) = \frac{\tau C_0}{(1 + s \frac{\tau}{N})^2} \quad \text{et pour } i=N: \bar{C}_N(s) = \frac{\tau C_0}{(1 + s \frac{\tau}{N})^N}$$

La transformée inverse permet de déduire l'expression de la fonction de distribution des temps de séjours réduite ($\theta = \frac{t}{\tau}$)

$$E_\theta = \tau \cdot E(t) = N \cdot \tau \cdot i \cdot E(t) = N \frac{(N\theta)^{N-1} e^{-N\theta}}{(N-1)!} \quad \text{II.41}$$

La variance de cette distribution est fonction du paramètre 'N' de ce modèle :

$$\sigma^2 = \frac{\bar{s}^2}{N} \quad \text{ou} \quad \sigma_\theta^2 = \frac{1}{N} \quad \text{II.42}$$

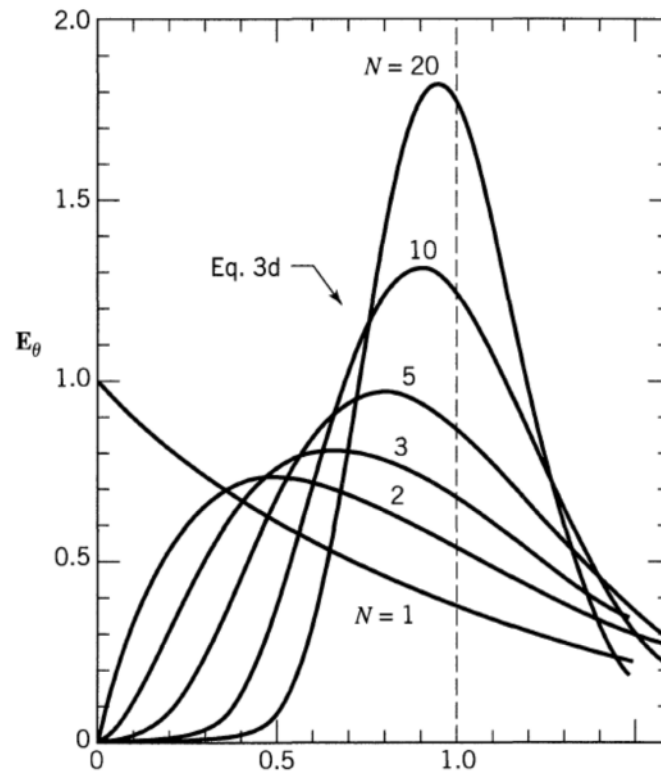


Figure II.10: Courbes de DTS du modèle des N mélangeurs en série [55].

II.5.2. Modèle à dispersion axiale

II.5.2.1. Définitions

Supposons un flux instantané de traceur à l'entrée d'un réacteur tubulaire. L'impulsion se propage lors de son passage le long de ce réacteur. Pour caractériser cette propagation selon le modèle piston-dispersion (Figure 1), nous ne supposons que le flux dû au phénomène de 'mélange' comme superposé sur les flux de convection. Cette dispersion est un phénomène de mélange à l'échelle macroscopique, dû notamment à la turbulence de l'écoulement ou à l'existence dans le réacteur d'éléments de garnissage, qui font dévier les paquets de fluide de leur trajectoire de départ [56].

Ce processus, appelé dispersion ou dispersion longitudinale, se distingue de la diffusion moléculaire, même si le flux de matière transporté par la dispersion est régie par une loi analogue à celle de Fick :

$$J_{DZ} = -Dz \frac{dCA}{dz} \quad \text{II.43}$$

Z étant la direction de l'écoulement,

Dz : le coefficient de dispersion dans la direction z

C_A : la concentration du traceur à la côte z .

Le coefficient de dispersion D_z (m^2/s) représente ce processus de propagation selon la direction z de l'écoulement. En particulier :

- grande valeur de D_z : étalement rapide de la courbe de traceur.
- petite valeur de D_z : lente propagation
- $D_z = 0$: pas de propagation donc piston pur

Le nombre adimensionnel $D_z/\bar{u}zL$ caractérise cette propagation dans le réacteur, $\bar{u}z$ étant la vitesse moyenne du fluide dans la direction z .

On évalue D_z ou $D_z/\bar{u}zL$ par l'enregistrement de la forme de la courbe de traceur lorsqu'il passe la sortie du réacteur. En particulier, nous mesurons le temps de séjours moyen (\bar{t}_S) et la variance (σ^2), qui sont directement liés par la théorie à D_z ou $D_z/\bar{u}zL$.

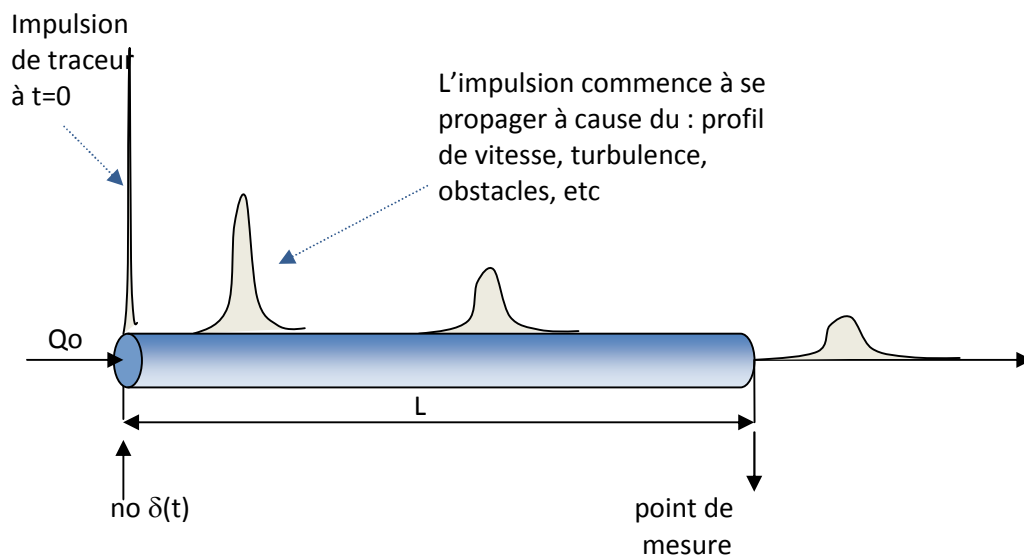


Figure. II.11 : propagation du traceur selon le modèle de dispersion

- **Equation de bilan**

Le bilan matière pour un élément de fluide contenant les molécules de traceur permet d'aboutir à l'équation suivante :

$$-\frac{\partial FA}{\partial V} = \frac{\partial CA}{\partial t}$$

Dans la modélisation d'un réacteur tubulaire en écoulement piston, le transfert de matière par dispersion est négligé, le flux molaire axial est alors égal à sa composante convective pure : $FA = Q.C_A$, d'où l'équation de bilan pour un réacteur à écoulement piston idéal :

$$\bar{u}z \frac{\partial C_A}{\partial z} + \frac{\partial C_A}{\partial t} = 0 \quad \text{II.44}$$

Quand on tient compte de ce terme de dispersion, l'expression du flux devient :

$$FA = QC_A - D_z \frac{dC_A}{dz} A = \left(\bar{u}z C_A - D_z \frac{dC_A}{dz} \right) \cdot A \quad \text{II.45}$$

Où A est la section droite du réacteur.

L'équation de bilan devient :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \bar{u}z \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_z \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \quad \text{II.46}$$

Pour adimensionner les équations de bilan et des conditions aux limites, les grandeurs de référence utilisées sont le temps de passage τ , la longueur du réacteur tubulaire, L et la concentration C_0 . Les variables adimensionnelles sont alors :

$$x = \frac{z}{L}; \theta = \frac{t}{\tau} = \frac{\bar{u}z t}{L}; C = \frac{C_A}{C_0}$$

Le paramètre qui caractérise ce modèle est le nombre adimensionnel de Peclet, Pe_L :

$$Pe_L = \frac{\text{flux de matière transporté par convection}}{\text{flux de matière transporté par dispersion}} = \frac{Q.C_A}{D_z.A.C_A/L} = \frac{\bar{u}.L}{D_z} \quad \text{II.47}$$

Ce nombre mesure l'intensité de la dispersion dans la direction de l'écoulement (dispersion axiale). Il existe d'autres variantes de ce nombre, comme celui calculé en fonction du diamètre de la colonne ou des particules de garnissage dans le cas d'un lit fixe. Par la suite, par soucis de ne pas encombrer les équations, on notera par Pe , le nombre de Peclet calculé avec L.

L'équation de bilan sous forme adimensionnelle s'écrit alors :

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} + \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{II.48}$$

Les conditions aux limites nécessaires pour résoudre l'équation de bilan ci-dessus dépendent de la géométrie et des conditions d'expérience, c'est dire des hypothèses sur la dispersion qui règne en $z=0$ et en $z=L$. on distingue alors :

- le réacteur illimité, ou ouvert à la dispersion : il n'y a aucune discontinuité du flux de dispersion à l'entrée et à la sortie ;

- le réacteur clos, ou fermé à la dispersion : en amont et en aval, le fluide n'est transporté que par convection pure ;
- le réacteur semi-illimité, ou semi-ouvert à la dispersion soit vers l'amont, soit vers l'aval.

II.5.2.2. Moments de la distribution

a. Faible écart à l'écoulement piston $Pe > 100$

Quand les courbes de la DTS sont symétriques, c. a. d quand l'écoulement est proche du piston, la fraction du traceur est donnée par la relation gaussienne suivante :

$$E_{\theta} = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\pi/Pe}} \exp \left[-\frac{(1-\theta)^2}{4/Pe} \right] ; \theta = \frac{t}{\tau} \quad \text{II.49}$$

La variance de cette distribution : $\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{Pe}$ II.50

b. Grande déviation par rapport à l'écoulement piston $Pe < 100$

De façon générale, les courbes de DTS sont non symétriques et dépendent fortement des conditions aux limites.

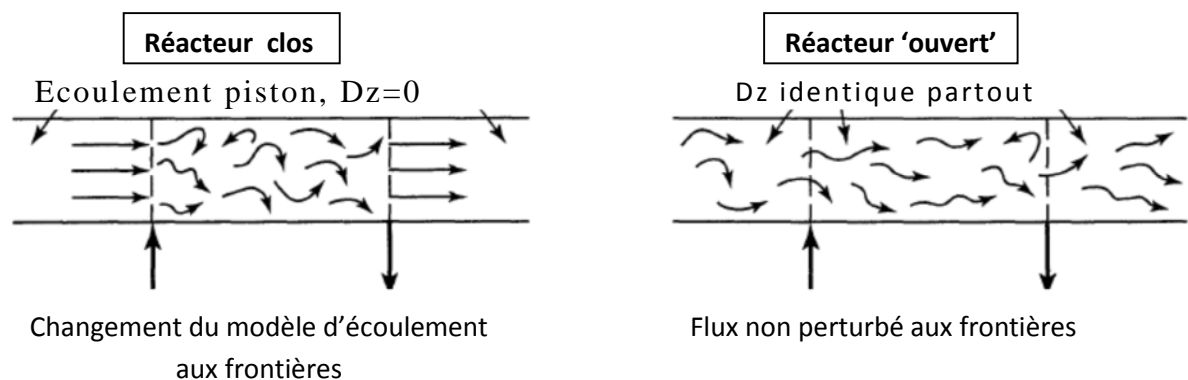


Figure II.12 : Les conditions aux limites utilisées dans le modèle piston –dispersion [55].

a- réacteur dit « ouvert à la dispersion 'open vessel' :

Il n'y a pas de discontinuités entre l'extérieur et l'intérieur du réacteur et le transfert de matière s'y effectue par convection et par dispersion :

$$x=0, C|_{x=0} = 1$$

$$x=1, \frac{dC}{dx} \Big|_{x=1-} = 0$$

La résolution de l'équation de bilan avec ces conditions aux limites permet d'obtenir l'expression de la DTS :

$$E(t) = \frac{1}{2\tau} \frac{1}{\sqrt{\pi t / \text{Pe}}} \exp\left[-\frac{(1-t/\tau)^2}{4t/\tau \text{Pe}}\right] \quad \text{II.51}$$

Et sous forme réduite :

$$E_\theta = \frac{1}{\sqrt{4\pi/\text{Pe}}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta/\text{Pe}}\right] \quad \text{II.52}$$

La moyenne et la variance de cette distribution valent respectivement

$$\bar{\theta} = \frac{\bar{t}s}{\tau} = 1 + \frac{2}{\text{Pe}} \quad \text{II.53}$$

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{\text{Pe}} + \frac{8}{\text{Pe}^2} \quad \text{II.54}$$

b- réacteur dit « fermé à la dispersion 'closed vessel' :

Les conditions aux limites relatives à ce cas, appelées communément « conditions de Dankwerts » s'écrivent :

$$x=0, 1 = C|_{x=0+} - \frac{1}{\text{Pe}} \frac{dC}{dx}\bigg|_{x=0+}$$

$$x=1, \frac{dC}{dx}\bigg|_{x=1-} = 0$$

L'équation du modèle ne possède pas de solution analytique, néanmoins la résolution numérique permet d'aboutir à la solution approchée en fonction du nombre de Peclet (voir figure II. 13). En outre, par l'utilisation de la relation de Van der Laan, il est possible d'aboutir aux expressions des moments de la distribution :

$$\bar{\theta} = \frac{\bar{t}s}{\tau} = 1 \quad \text{II.55}$$

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{\text{Pe}} - \frac{2}{\text{Pe}^2} \left[1 - e^{-1/\text{Pe}}\right] \quad \text{II.56}$$

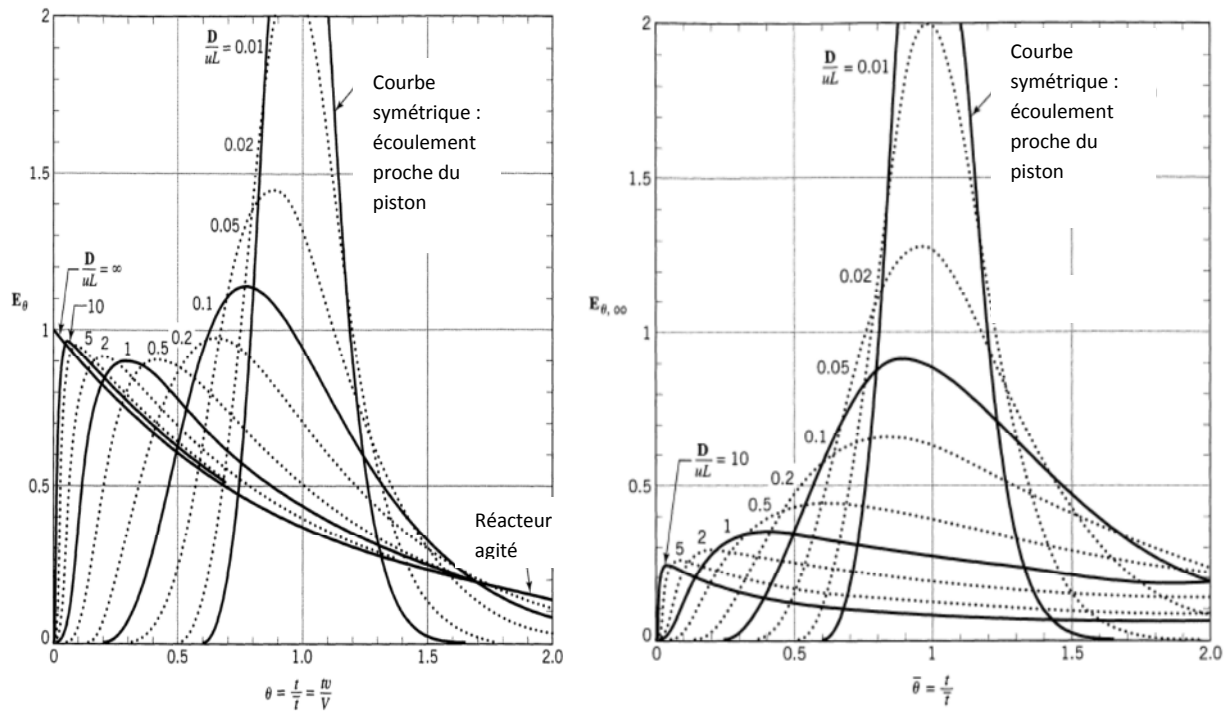


Figure II.13: Courbes de $E\theta$ du modèle piston dispersion obtenues pour deux conditions aux limites A gauche : réacteur ‘clos’ et à droite ‘réacteur ‘ouvert’ à la dispersion [55].

Quand l’écoulement est proche du piston, c’est à dire pour une faible dispersion, les courbes de la DTS sont symétriques et ne dépendent plus des conditions aux limites (figure II.14). La connaissance des valeurs de la moyenne et de la variance de cette distribution permet de déduire la valeur du nombre de Pe ou de Dz.

Pour rendre compte du comportement de réacteurs réels où l’écoulement est complexe, les modèles dits ‘élémentaires’ sont compliqués en associant des zones où l’écoulement est supposé de type simple :

- écoulement piston pur ou avec dispersion axiale (figure **II.15.a**),
- zones stagnantes où le fluide ne circule pratiquement pas et s’échange lentement avec les zones voisines (figure **II.15.b**) ; ces zones stagnantes occupent du volume sans presque participer aux distributions, où elles se manifestent souvent par la présence d’une queue ;b)
- des modes de liaison entre ces zones (figure **II.15.c**) :
 - associations en série, en parallèle,
 - courants de court-circuit, d’échange, de recyclage.

En associant ces éléments, on obtient un graphe dépendant de plusieurs paramètres, qui permet d’approcher le comportement réel et de rendre compte des courbes expérimentales [53].

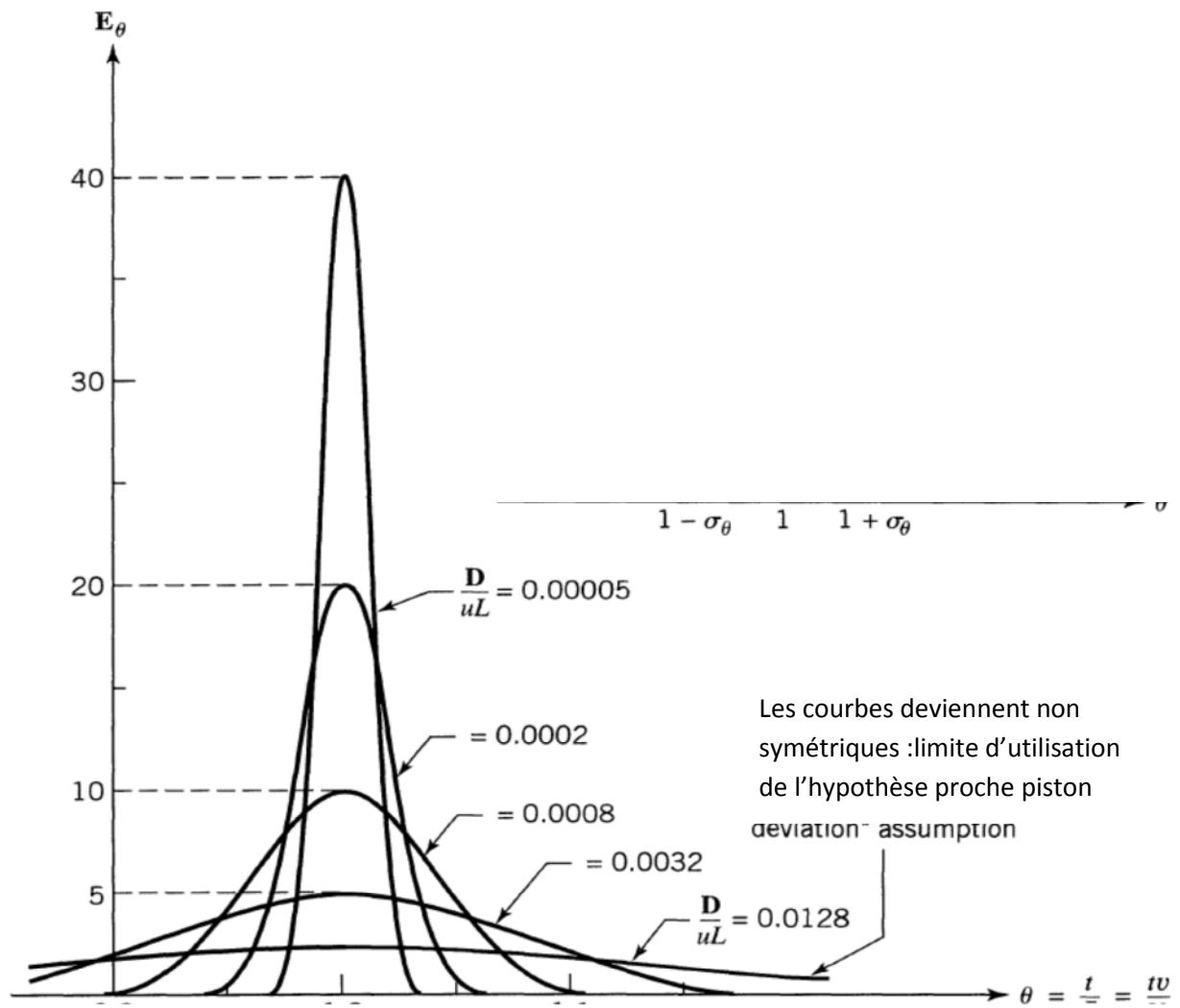


Figure II.14 : Courbes de E_θ du modèle piston dispersion pour un faible écart à l'écoulement piston [53].

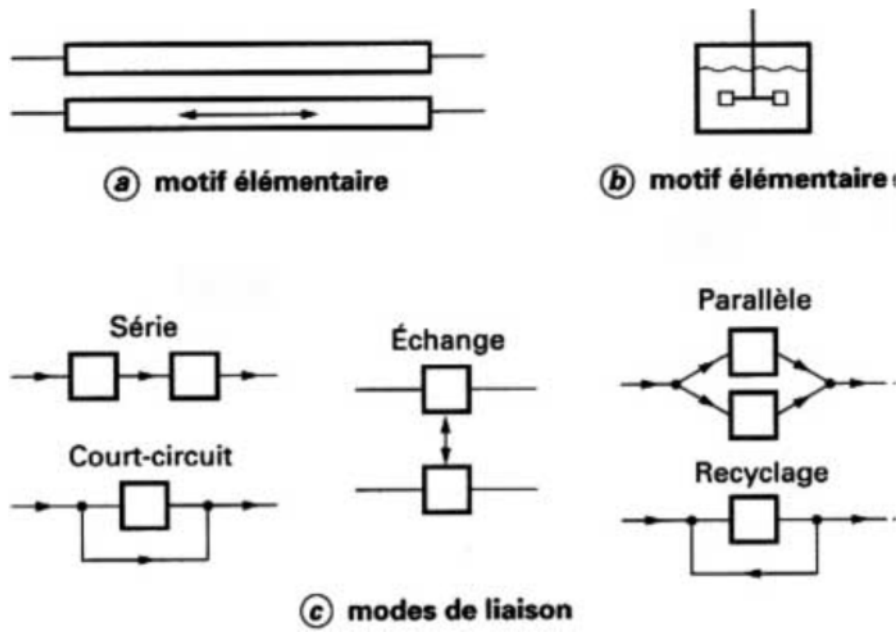


Figure II.15. Modèle à plusieurs paramètres [5].



Chapitre III

III.1.Présentation des plans d'expériences

III.1.1.Aperçu historique

Les plans d'expériences sont issus de méthodes mathématiques et statistiques appliquées à l'expérimentation. Les premiers scientifiques qui se sont posé le problème de l'organisation des essais sont des agronomes. Ils avaient en effet beaucoup de paramètres à étudier : composition du sol, rôle des engrais, ensoleillement, température, exposition au vent, pluie, nature de l'espèce étudiée etc. Ils n'avaient pas la possibilité de multiplier le nombre d'expériences. De plus, la durée des expériences constituait une contrainte supplémentaire forte. [56,57], C'est Fisher qui pour la première fois, en 1925, proposa une méthode avec laquelle on étudiait plusieurs facteurs à la fois. Cette méthode fut reprise puis développée par des statisticiens et des mathématiciens qui définirent des tables d'expériences permettant de réduire considérablement le nombre total des essais à effectuer sans diminuer la pertinence de la campagne d'essais [58,59]. Les grandes entreprises se sont ensuite intéressées à cette méthodologie dans le cadre de l'approche qualité à la suite des travaux du Docteur Taguchi [60]. Ce dernier a fortement contribué à l'expansion de l'utilisation des plans d'expériences en milieu industriel au Japon dans les années 1960. Au cours de ces dernières années, cette méthodologie, du fait de la pertinence des informations apportées, s'est développée dans la plupart des secteurs d'activités.

III.1.2.Principe

Contrairement à la méthode classique où l'on fait varier les niveaux de tous les facteurs à la fois à chaque expérience, dans les plans d'expériences, cette variation est réalisée de manière programmée et raisonnée. Cette méthodologie offre de nombreux avantages parmi lesquels :

- Diminution du nombre des essais ;
- Nombre élevé de facteurs étudiés;
- Détection des interactions entre facteurs ;
- Meilleure précision sur les résultats ;
- Modélisation
- Optimisation.

Les plans d'expériences permettent l'étude de nombreux facteurs tout en maintenant le nombre des essais à des niveaux raisonnables, c'est pourquoi l'une de leurs applications

principales est la recherche des facteurs influents [58]. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le nombre d'essais à mener sans sacrifier la précision sur les résultats.

Les principales étapes de la méthode des plans d'expériences peuvent être résumées ainsi:

- Définition de l'objectif de l'étude.
- Choix des réponses expérimentales.
- Choix des facteurs et du domaine expérimental d'intérêt.
- Etablissement de la stratégie expérimentale.
- Construction de la matrice d'expérience.
- Construction du plan d'expérimentation.
- Expérimentation.
- Calcul des estimations des informations recherchées.
- Interprétation des résultats [2].

III.1.3. Terminologie

Dans la science des plans d'expériences, plusieurs termes sont utilisés, dont nous essayerons de préciser la signification et donner la définition.

- **Facteur**

Les variables que l'on désire étudier sont appelées facteurs. En général un facteur varie entre deux bornes : la borne inférieure et la borne supérieure. Dans le langage des plans, on dit que le facteur varie entre le niveau bas (borne inférieure que l'on note plus souvent par -1) et le niveau haut (borne supérieure que l'on note le plus souvent par +1). L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation (figure III-1). Un facteur peut prendre plusieurs niveaux à l'intérieur de son domaine de variation.

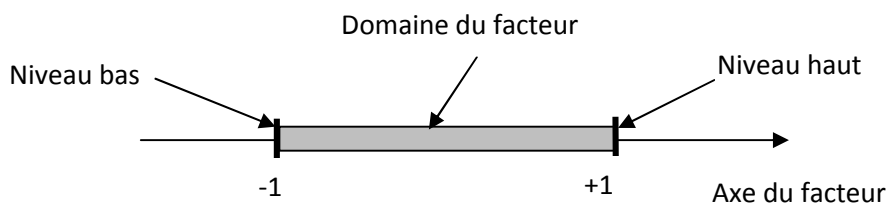


Figure III-1 - Domaine de variation du facteur. [2]

- **Effet d'un facteur**

L'effet d'un facteur A sur la réponse y s'obtient en comparant les valeurs prises par y quand A passe du niveau -1 au niveau +1. Soient y_1 et y_2 ces valeurs (figure III-2)

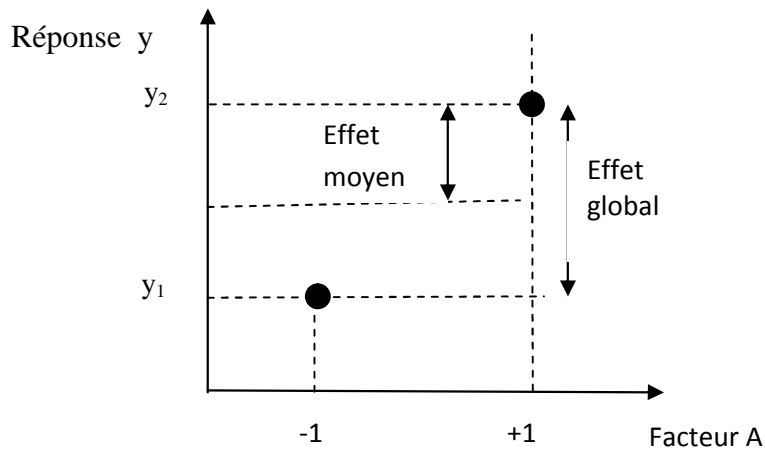


Figure III.2 : Effet d'un facteur [61].

Nous distinguons :

- l'effet global $y_2 - y_1$;
- l'effet moyen $(y_2 - y_1)/2$.

- **La réponse**

Les grandeurs qui intéressent l'expérimentateur et qui sont mesurées à chaque expérience sont appelées réponses. Le choix de la réponse ne relève pas de la théorie des plans d'expériences. Ce n'est qu'après une analyse minutieuse des phénomènes, des enjeux, des objectifs et des contraintes de l'étude que l'on peut définir la ou les bonnes réponses [2].

- **Surface de réponse**

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui définissent une surface appelée la surface de réponse [2].

- **Plans d'expériences**

Chaque point du domaine d'étude représente des conditions opératoires possibles, donc une expérience que l'opérateur peut réaliser, et l'ensemble des points expérimentaux constitue le plan d'expérience. Pour le modèle du premier degré, les meilleurs emplacements des points expérimentaux sont les sommets du domaine d'étude

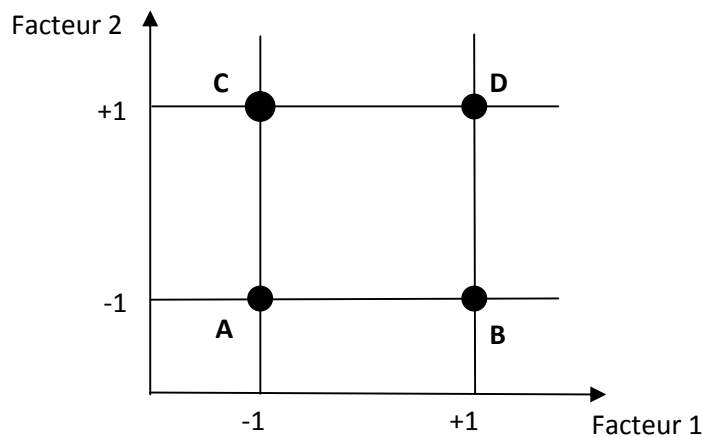


Figure III.3 : Emplacement des points expérimentaux dans le domaine expérimental [56,57].

- **Coordonnées centrées réduites**

Lorsque l'on attribue la valeur -1 au niveau bas d'un facteur et la valeur $+1$ au niveau haut, on effectue deux modifications importantes:

- On change l'unité de mesure. Par exemple, si le niveau bas d'un facteur est 10 °C et le niveau haut 30 °C , il y a 20 °C entre ces deux valeurs, soit 20 fois l'unité de température. Entre -1 et $+1$ il y a deux unités nouvelles. La nouvelle unité vaut 10 °C , on lui donne le nom de Pas ;
- On déplace l'origine des mesures. Dans l'exemple choisi, le milieu de l'intervalle $[-1, +1]$ correspond à une température de 20 °C . La nouvelle origine, notée zéro, diffère donc de l'origine exprimée en unité courante.

Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables que l'on appelle variables centrées réduites (v.c.r.) : centrées pour indiquer le changement d'origine et réduites pour signaler la nouvelle unité.

Le passage des variables d'origine A aux variables centrées réduites x , et inversement, est donné par la formule suivante (A_0 étant la valeur centrale en unités courantes) :

$$x = \frac{A - A_0}{\text{pas}} \quad \text{III.1}$$

L'intérêt des v.c.r. est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines d'étude retenus et quels que soient les facteurs. La théorie des plans d'expériences présente ainsi une grande généralité [62].

- **Matrice d'expériences**

La représentation géométrique d'un plan d'expériences est commode pour situer les points expérimentaux dans le domaine d'étude. Mais elle ne peut plus être employée dès que le nombre de facteurs est supérieur à trois. Pour les espaces multidimensionnels, nous adopterons une représentation en forme de tableau ou matrice d'expériences. Pour montrer la correspondance entre les deux représentations, géométrique et matricielle, nous allons expliquer la construction de la matrice d'expériences du plan associé à la figure III-3. La matrice d'expériences (Tableau III-1) définit les essais à réaliser. Le terme essai est l'équivalent de point expérimental lorsque l'on emploie la représentation en tableau des plans d'expériences. La matrice d'expériences comprend une première colonne qui identifie les essais. Les colonnes suivantes indiquent les coordonnées des points représentatifs des expériences prévues. Ce tableau peut être écrit en utilisant les unités physiques habituelles au lieu des unités centrées réduites. On parle alors de matrice de travail ou de feuille de travail [56].

Tableau III.1: Matrice d'expériences.

N° essai	Facteur 1	Facteur 2
1 (A)	-1	-1
2 (B)	-1	+1
3 (C)	+1	-1
4 (D)	+1	+1

III.1.4 .Les Différents types de plans

Les plans d'expériences peuvent être classés en trois catégories. Les deux premières catégories de plans couvrent les facteurs indépendants. La troisième catégorie est réservée aux facteurs qui ne sont pas indépendants.

Par définition, les facteurs indépendants sont des facteurs dont on peut choisir les niveaux comme on le désire. Les facteurs dépendants sont des facteurs dont les niveaux sont liés entre eux par une relation [56].

- **Plans de criblage**

Ces plans permettent de découvrir les facteurs les plus influents sur une réponse donnée. Parmi ces plans, on distingue les plans fractionnaires et les plans factoriels complets qui sont aussi utilisés dans la modélisation.

•Plans de modélisation

Ils servent à obtenir une relation précise entre les variations des facteurs retenus et celle de la réponse. Les plans composites s'avèrent très pratiques pour maîtriser le nombre d'essais et une modélisation du second degré.

•Plans de mélanges

Ce sont des plans particuliers adaptés aux facteurs dépendants. Ils sont surtout utilisés pour étudier l'influence des proportions des constituants d'un produit sur une réponse donnée.

III.2.Modélisation

III.2.1.Principe de modélisation

On choisit a priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. Le modèle empirique, classiquement utilisé, est un modèle polynomial de degré généralement inférieur ou égal à 2. L'équation de régression lui est associée s'écrit de façon générale:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{\substack{u,j=1 \\ u \neq j}}^k b_{uj} \cdot x_u \cdot x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 + \sum_{\substack{u,j,l=1 \\ u \neq j \neq l}}^k b_{ujl} \cdot x_u \cdot x_j \cdot x_l + \dots + e \dots \quad \text{III.2}$$

y est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée. \hat{y} est la réponse théorique ou prédite par le modèle.

La valeur expérimentale y_i diffère de la valeur \hat{y}_i d'une quantité e_i appelée résidu d'ordre i observé lors de la réalisation de l' i ème expérience:

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \quad \text{III.3}$$

x_j : représente le niveau attribué au facteur j par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).

b_0 , b_j , b_{uj} , b_{jj} sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences. Ce modèle est appelé "*modèle postulé*" ou "*modèle a priori*" [62].

III.2.2. Écriture sous forme matricielle

Adoptons la notation matricielle qui simplifie grandement l'écriture. [62] Le système des N équations à (k+1) inconnues à résoudre s'écrit sous forme matricielle:

$$Y = X B + E \quad \text{III.4}$$

$$Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ y_N \end{bmatrix} \quad X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{21} & \dots & x_{k1} \\ 1 & x_{12} & x_{22} & \dots & x_{k2} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ 1 & x_{1N} & x_{2N} & \dots & x_{kN} \end{bmatrix} \quad B = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ b_k \end{bmatrix} \quad E = \begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ e_N \end{bmatrix}$$

Le calcul des coefficients de B est fait sur la base de la minimisation de $E^t E$:

$$\frac{\partial E^t E}{\partial B} = 0 \quad \text{III.5}$$

E^t est la matrice transposée de E. L'expression de la matrice colonne B des coefficients se déduit facilement comme suit : $B = (X^t X)^{-1} X^t Y$ III.6

Cette relation est valable pour tous les modèles polynomiaux quels que soient leurs degrés et le nombre de leurs coefficients.

III.2.3. Modèles linéaires du premier degré**III.2.3.1. Modèles linéaires du premier degré sans interactions**

Pour une réponse dépendant de k facteurs, ce modèle s'écrit :

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_k x_k \quad \text{III.7}$$

Et comporte k+1 coefficients, b_0 représentant la valeur moyenne des réponses.

Pour déterminer les coefficients de ce modèle, la stratégie optimale consiste en la réalisation de (k+1) essais d'un plan d'expériences dont la matrice de calculs X associée est une matrice d'Hadamard H_{k+1} . Cette matrice possède les propriétés remarquables suivantes :

- Elle est carrée ;
- Elle possède un nombre de lignes (ou de colonnes) multiple de quatre ;
- Ses éléments sont uniquement des +1 ou des -1 ;

- Le produit scalaire de deux colonnes (ou de deux lignes) est toujours égal à zéro. Ces matrices sont donc orthogonales.

Ce genre de matrices satisfait la relation suivante : $X^tX=NI$

Où X^t est la matrice transposée de X , I , la matrice unité (ou identité), N , le nombre d'essais et $X^t X$, le produit à gauche de X par sa transposée [61,63].

Donc tout coefficient b_j de l'équation de régression est déterminé par la relation suivante :

$$b_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ji}y_i \quad j = 1, k \tag{III.8}$$

III.2.3.2. Modèles linéaires avec interactions

Le modèle linéaire complet avec interactions s'écrit :

$$\hat{y} = b_o + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{\substack{u,j=1 \\ u \neq j}}^k b_{uj} \cdot x_u \cdot x_j + \sum_{\substack{u,j,l=1 \\ u \neq j \neq l}}^k b_{ujl} \cdot x_u \cdot x_j \cdot x_l + e \tag{III.9}$$

Ce modèle comporte 2^k coefficients, les interactions entre facteurs étant obtenues par des termes produits :

- $x_u \cdot x_j$ pour les interactions d'ordre 1 entre 2 facteurs;
- $x_u \cdot x_j \cdot x_l$ pour les interactions d'ordre 2 entre 3 facteurs;

Les plans optimaux associés à ces modèles sont les plans factoriels complets à 2 niveaux ou fractionnaires si le nombre de facteurs dépasse 4. L'orthogonalité de la matrice X fait que ces plans respectent tous les critères d'optimalité. Les plans du premier degré assurent aux coefficients une précision identique; la matrice variance –covariance $(X^tX)^{-1}$ est une matrice diagonale, dont les éléments diagonaux sont égaux à $1/N$ [61,64].

III.2.4. Modèles du deuxième degré (modèles quadratiques)

Ce modèle permet de traduire les interventions quadratiques des divers paramètres. Il est formé à partir du modèle linéaire avec interactions limitées à l'ordre 1 par rajout de termes quadratiques et s'écrit :

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{\substack{u,j=1 \\ u \neq j}}^k b_{uj} \cdot x_u \cdot x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 + e \tag{III.10}$$

Et comporte $2k+1+k(k-1)/2$ coefficients. [2]

IV.3.Construction de plans d'expériences

IV.3.1.Plans factoriels complets 2^k

Ces plans sont les plus utilisés. Ils permettent d'étudier k facteurs à raison de 2 niveaux par facteur. Ils sont formés des 2^k combinaisons possibles des niveaux minimum et maximum des k facteurs.

Pour ces plans, il faut donc calculer:

- k effets principaux;
- (2^k-k-1) interactions;
- 1 constante représentant la moyenne des réponses.

La règle de construction de la matrice de calcul X est telle que :

La 1^{ère} colonne composée de +1 correspond à la variable fictive x_0 ;

La 2^{ème} colonne est une suite alternée de - et +;

La 3^{ème} colonne est une suite alternée de 2 - et 2 +;

La 4^{ème} colonne est une suite alternée de 4 - et 4 + etc.

Exemple: Pour $k=2$, le modèle linéaire s'écrit:

$$\hat{Y} = b_0x_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + e$$

III.11

Avec :

- y la réponse mesurée, \hat{Y} la réponse calculée

- x_i niveau attribué au facteur i ,

- b_0 valeur de la réponse au centre du domaine d'étude,

- b_1 effet (ou effet principal) du facteur 1,

- b_2 effet (ou effet principal) du facteur 2,

- b_{12} effet d'interaction entre les facteurs 1 et 2,

- e le résidu.

La matrice d'expériences et la matrice de calcul associées au plan s'écrivent:

Tableau III.2 : Matrice des expériences (à gauche) et de calcul X (à droite) d'un plan 2²

Essai N°	x ₁	x ₂
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1

Essai N°	x ₀	x ₁	x ₂	x ₁ x ₂
1	+1	-1	-1	+1
2	+1	+1	-1	-1
3	+1	-1	+1	-1
4	+1	+1	+1	+1

La colonne x₁x₂ est obtenue comme le produit de la colonne x₁ par la colonne x₂. Pour les modèles linéaires avec et sans interactions, les matrices X sont des matrices d'Hadamard. Le vecteur des coefficients se calcule simplement:

$$B = \frac{1}{N} X^t Y \tag{III.12}$$

- **Signification de b₀**

Si nous donnons à x₁ et x₂ la valeur zéro, nous définissons le centre du domaine d'étude. La relation de régression devient alors :

$$\hat{y}_0 = b_0$$

Le coefficient b₀ est la valeur calculée de la réponse au centre du domaine d'étude.

- **Signification de b₁**

Plaçons-nous maintenant au niveau moyen du facteur 2, pour cela donnons la valeur zéro à x₂.

La relation obtenue :

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 \tag{III.13}$$

Permet de tracer l'évolution de la réponse prédite dans un plan de coupe x₂ = 0 (figure 4). L'effet du facteur 1 apparaît comme la variation de la réponse quand on passe du niveau zéro au niveau haut du facteur 1.

- **Signification de b₁₂**

D'après la matrice du tableau III.2 on trouve:

$$b_{12} = \frac{1}{2} [ef^+ - ef^-] = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} (y_4 - y_3) - \frac{1}{2} (y_2 - y_1) \right] \tag{III.14}$$

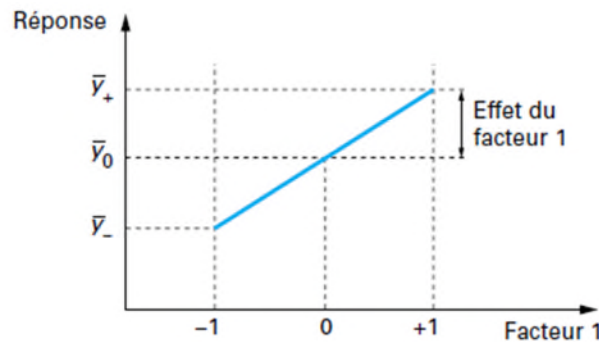


Figure III.4 : L'effet du facteur 1 est la variation de la réponse entre le centre le domaine d'étude et le niveau haut du facteur 1 ; \bar{y}_+ et \bar{y}_- est la valeur moyenne de la réponse au niveau haut (bat) du facteur 1.

L'interaction apparaît comme la demi-différence entre l'effet du facteur 1 au niveau haut du facteur 2 (effet noté ef +) et l'effet du facteur 1 au niveau bas du facteur 2 (effet noté ef-). Elle traduit une variation de l'effet d'un facteur en fonction du niveau d'un autre facteur. L'interaction b_{12} entre les deux facteurs 1 et 2 est une interaction d'ordre 2 [62].

VI.3.2.Plans composites centrés

Le plan composite se prête bien au déroulement séquentiel d'une étude, la première séquence étant la réalisation d'un plan factoriel 2^k (ou fractionnaire 2^{k-s}). Si la validité du modèle du 1er ordre n'est pas retenue, c'est-à-dire, la réponse mesurée statistiquement est différente de celle calculée au même point et s'il semble que le centre de l'expérience soit proche de l'optimum, on ajoutera d'autres essais pour établir un modèle du 2^{ème} degré. Les nouvelles combinaisons des traitements sont représentées par les points d'expériences à une distance α du centre du domaine expérimental et appartiennent aux axes du plan factoriel, dits points en étoile et par N_0 répétitions au centre du domaine conduisant à N essais égal à la somme :

- des essais du plan factoriel (ou fractionnaire), notés N_f ;
- des essais du plan en étoile, notés N_α ;
- des essais au centre, notés N_0 .

Soit : $N=N_f+N_0+ N_\alpha$:

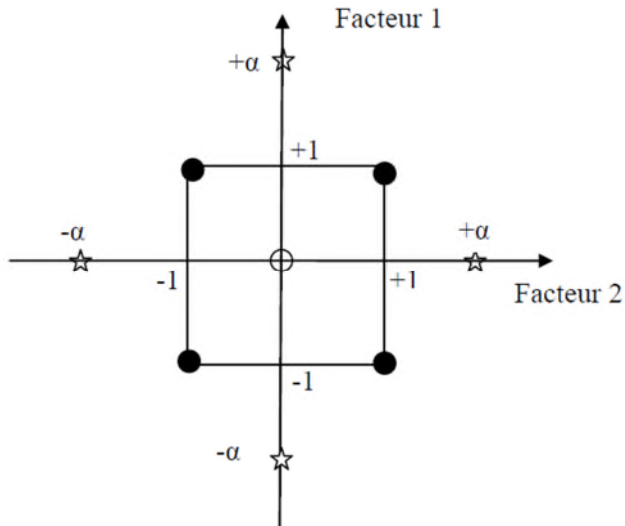


Figure III.5 : Illustration d'un plan composite à 2 facteurs [56,61 ,63].

- : Les points du plan factoriel
- ☆ : Les points en « étoile»
- O : Les points au centre

Tableau III.3: Plan composite centré à deux facteurs.

X ₁	X ₂
-1	-1
+1	-1
-1	+1
+1	+1
0	0
0	0
0	0
-α	0
+α	0
0	-α
0	+α

Les plans composites centrés présentent de nombreux avantages :

- Ils sont très économiques : le nombre total d'essais est réduit ;
- chaque facteur est étudié sur 5 niveaux ;

- ils permettent une modélisation séquentielle : si après avoir réalisé un plan factoriel à 2 niveaux et des points au centre, l'expérimentateur veut améliorer son modèle en ajoutant des termes carrés, il lui suffit de compléter les essais déjà réalisés par les points en étoile.

a- Critères d'optimalité :

- **plan isovariant par rotation (plan rotatable)**

Cette propriété consiste à avoir une même précision dans l'estimation de la variable dépendante y à l'aide de l'équation de surface de réponse, en tous les points situés à une même distance de l'origine, quelque soit la direction. Cela s'obtient pour : $\alpha = N_f^{1/4}$.

- **plan presque orthogonal**

Le critère de presque orthogonal est respecté si l'on choisie le nombre total de point au centre n_0 pour satisfaire la relation :

$$\alpha = \left(\frac{N_f (\sqrt{N} - \sqrt{N_f})^2}{4} \right)^{\frac{1}{4}} \text{ avec } N_0 \geq 1$$

III.15

Sur la base de ces critères d'optimalités, l'expérimentateur peut déterminer le nombre N_0 de points au centre et les valeurs du paramètre α qui sont fonction du nombre de facteur k et du plan factoriel choisi.

Tableau III.4 : Valeurs de α et N_0 selon la propriété recherchée pour le plan composite centré [2].

	Nombre de facteurs k	2	3	4	5	5	6	6
N_f	2^k ou 2^{k-1}	4	8	16	32	16	64	32
N_α	2k	4	6	8	10	10	12	12
N_0	Isovariance par rotation	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1
	Précision uniforme	5	6	7	10	6	15	9
	Quasi-orthogonalité	8	9	12	17	10	24	15
α		1.41	1.68	2	2.38	2	2.83	2.38

Dans ce type de plan, le point au centre est répété un certain nombre de fois, dans le but notamment de disposer d'une estimation de la variation de reproductibilité.

Exemple

Construction de la matrice de calcul X associée à un modèle du 2^e degré à 2 variables.

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 \quad \text{III.16}$$

Nous choisissons un plan composite isovariant par rotation. Ses caractéristiques sont:

$$N_f = 2^k = 4;$$

$$N_\alpha = 2k = 4$$

$$N_0 \text{ doit être supérieur à } 1; \text{ soit } N_0 = 4$$

12 expériences sont donc nécessaires pour déterminer les 6 coefficients de l'équation du modèle.

$$\alpha = \frac{k}{2^4} \quad \text{soit} \quad \alpha = \frac{1}{2^2} = 1,414$$

III.17

Tableau III. 5 : Matrice de calcul du plan composite à deux facteurs.

$$X = \begin{bmatrix} +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 \\ +1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ +1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ +1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ +1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ +1 & -\alpha & 0 & 0 & \alpha^2 & 0 \\ +1 & +\alpha & 0 & 0 & \alpha^2 & 0 \\ +1 & 0 & -\alpha & 0 & 0 & \alpha^2 \\ +1 & 0 & +\alpha & 0 & 0 & \alpha^2 \end{bmatrix}$$

Le calcul de la matrice $X^t X$ donne:

$$X^t X = \begin{bmatrix} 12 & 0 & 0 & 0 & 4+2\alpha^2 & 4+2\alpha^2 \\ 0 & 4+2\alpha^2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4+2\alpha^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4 & 0 & 0 \\ 4+2\alpha^2 & 0 & 0 & 0 & 4+2\alpha^2 & 4 \\ 4+2\alpha^2 & 0 & 0 & 0 & 4 & 4+2\alpha^2 \end{bmatrix}$$

La matrice $X^t X$ est symétrique. On remarque qu'il n'y a pas de valeur de α qui puisse rendre cette matrice diagonale. La matrice X n'est donc pas orthogonale.

En augmentant le nombre de points au centre, nous pouvons obtenir un plan composite centré quasi-orthogonal.

III.4. Evaluation statistique de la qualité du modèle

L'analyse de la variance ANOVA (Analyse Of Variance) est utilisée pour chercher les origines de variation de la réponse et vérifier le modèle par une analyse de la régression et une analyse des résidus. Dans le cadre de la régression linéaire et de l'hypothèse des moindres carrés, l'analyse de la variance repose entièrement sur l'équation écrite sous forme matricielle [63].

$$Y^t Y = B^t X^t Y + E^t E \quad \text{III.18}$$

Dans cette égalité:

$Y^t Y$ Représente la somme des carrés totaux ($\sum y_i^2$); ou SCRM (somme des carrés des réponses mesurées).

$B^t X^t Y$ Représente la somme des carrés due à la régression ou SCRC (somme des carrés des réponses calculées).

$$B^t X^t Y = \hat{Y}^t \hat{Y} \quad \text{III.19}$$

\hat{Y} Est le vecteur des réponses prédites par le modèle. Plus la SCRC est proche de la SCRM, plus le modèle explique les réponses mesurées [65].

$E^t E$ Représente la somme des carrés des résidus ($\sum e_i^2$) ou SCE (somme des carrés des erreurs)

$$E^t E \text{ Se calcule par la différence: } E^t E = Y^t Y - B^t X^t Y \quad \text{III.20}$$

Les degrés de liberté correspondants sont:

N pour $Y^t Y$ (N: nombre d'essais)

p pour $B^t X^t Y$ (p: nombre de coefficients significatifs de l'équation)

(N- p) pour $E^t E$

III.4.1. Teste de signification des coefficients

Le test de Student permet de vérifier la signification des coefficients de l'équation de régression. Ainsi, pour chacun des coefficients du modèle, la valeur de la variable de Student calculée. [66]

$$t_j = \frac{|b_j|}{s_{bj}} \quad \text{III.21}$$

Est comparée à la valeur tabulée $t(f)$ pour le niveau de signification $f = (N_0 - 1)$ choisi et le nombre f de degrés de liberté $N_0 - 1$. Où t_j suit une loi normale, b_j est le $j^{\text{ème}}$ coefficient de l'équation de régression ; s_{bj} est son écart quadratique moyen.

La variance de reproductibilité S_{rep}^2 est indispensable pour estimer la signification des coefficients. Elle peut être estimée par les réponses répétées au centre du domaine :

$$S_{rep}^2 = \frac{1}{(N_0 - 1)} \sum_{i=1}^{N_0} (y_{0i} - \bar{y}_0)^2 \quad \text{III.22}$$

y_{0i} Représente la valeur de la réponse au centre du domaine obtenu à l'essai i et N_0 le nombre de répétitions au centre du domaine. \bar{y}_0 est la moyenne de ces réponses donnée par :

$$\bar{y}_0 = \frac{1}{N_0} \sum_{i=1}^{N_0} y_{0i} \quad \text{III.23}$$

Pour déterminer la variance des coefficients du modèle, il suffit de multiplier les éléments C_{jj} de la diagonale de la matrice de dispersion $(X^t X)^{-1}$ par la variance des mesures estimées par la variance de reproductibilité (au centre du domaine):

$$s_{bj}^2 = C_{jj} S_{rep}^2 \quad \text{III.24}$$

Si X est orthogonale : $C_{jj} = 1/N$

Si la valeur t_j de Student est plus grande que la valeur tabulée $t_\alpha(f)$, alors le coefficient b_j est significativement différent de zéro. Les coefficients non significatifs sont exclus de l'équation de régression [66].

Deux cas peuvent se présenter :

- Si la matrice de corrélation $(X^tX)^{-1}$ est diagonale (X orthogonale), les coefficients de l'équation de régression ne sont pas corrélés entre eux ; leur signification peut être vérifiée séparément pour chacun d'eux par le test de Student. L'élimination d'un coefficient non significatif n'aura pas de conséquence sur les valeurs des autres coefficients.
- Si $(X^tX)^{-1}$ n'est pas diagonale, les coefficients sont corrélés entre eux; il est impossible de tester séparément la signification de chaque coefficient. Le facteur correspondant à la plus petite valeur de t_j est exclu et le calcul continue.

L'incertitude absolue sur les coefficients b_j est donnée par la relation :

$$\Delta b_j = t \sqrt{s_{b_j}^2} \quad \text{III.25}$$

t est la valeur de Student $t_\alpha(f)$ au risque α et $f = (N-1)$ degrés de liberté (ddl).

III-4-2-Recherche de biais (manque d'ajustement) du modèle

Le test de Fisher permet de vérifier la validité du modèle. Pour cela, on calcule la valeur de F telle que :

$$F = \frac{S_{\text{res}}^2}{S_{\text{rep}}^2} \quad \text{II.26}$$

S_{res}^2 est la variance résiduelle estimée par :

$$S_{\text{res}}^2 = \frac{E^t E}{N - p} \quad \text{III.27}$$

Dans le cas où $F < F_{\text{tabulé}}$ le modèle n'est pas biaisé. La variance résiduelle peut être considérée comme une estimation de la variance expérimentale. L'erreur d'ajustement entre le modèle réel et le modèle postulé est négligeable devant l'erreur expérimentale. Ce test est aussi appelé 'manque d'ajustement' ('lack of fit'). Si la p-value qu'il lui associée est

supérieure à 0.05, le modèle ne présente pas de biais. Dans le cas contraire, le modèle testé a un biais, ainsi il faudrait chercher un autre modèle [2].

III.4.3. Test de signification globale de la régression

Pour un modèle sans biais, on calcule F de Fisher par la formule suivante :

$$F = \frac{S_{\text{rég}}^2}{S_{\text{rés}}^2} \quad \text{III.28}$$

Si $F > F_{\text{tab}}$, la part des variances des réponses expliquées par la régression est significativement plus grande que celle due aux variations aléatoires. Dans ce cas, on dira que la régression est globalement significative [2].

III.4.4. Coefficient de détermination

Cela consiste en la définition du pourcentage de variation totale expliquée par le modèle au moyen du coefficient de détermination R^2 , prenant des valeurs dans l'intervalle $[0,1]$:

$$R^2 = \frac{\hat{Y}^t \hat{Y} - \bar{Y}^t \bar{Y}}{Y^t Y - \bar{Y}^t \bar{Y}} \quad \text{III.29}$$

\bar{Y} est la moyenne des réponses mesurées.

$(Y^t Y - \bar{Y}^t \bar{Y})$ est la somme des réponses mesurées corrigées de la moyenne notée : SCRM_m

Quand $R^2=1$, les estimations \hat{y}_i du vecteur \hat{Y} coïncident avec les mesures alors que pour $R^2=0$ les données ne sont pas du tout alignées. Le coefficient de détermination indique donc le degré d'alignement des données sur le modèle de régression [56].

Cependant, en présence de plusieurs variables explicatives, ce qui est souvent le cas pour les régressions multiples, le coefficient de détermination augmente naturellement et ne permet pas de comparer significativement différents modèles. Il est donc usuel d'introduire et d'utiliser le critère du R^2 ajusté (appelé aussi coefficient de corrélation corrigé) qui est maximal quand l'estimateur des erreurs s^2 est minimal [63].

$$s^2 = V(\text{SCE}) = \frac{\text{SCE}}{N-p} \quad R_{\text{ajusté}}^2 = 1 - \frac{V(\text{SCE})}{V(\text{SCRM}_m)} \quad \text{III.30}$$

$V(\text{SCRM}_m)$ est la variance des écarts à la moyenne telle que $V(\text{SCRM}_m) = \frac{\text{SCRM}_m}{N-1}$

III.5 Optimisation :**III-5-1. Définition :**

L'optimisation d'un processus quelconque consiste à trouver l'optimum d'une fonction donnée, qui correspond aux conditions optimales de conduite de ce processus. Pour évaluer l'optimum, il faut avant toute chose choisir le critère d'optimisation [66].

III-5-2. Tracé des courbes isoréponses

Dans l'espace de variables x_1, x_2, \dots, x_k avec t en côte, la relation $y=f(x_1, x_2, \dots, x_k)$ est représentée par une « surface » appelée surface de réponse. On définit les lignes isoréponses comme les courbes de niveau de la surface de réponse. Une isoréponse est l'ensemble de points tels que $y=f(x_1, x_2, \dots, x_k) = \text{cte}$.

- Pour $k=2$, les isoréponses dans le plan x_1, x_2 sont :
 - Des droites parallèles si le modèle est du premier degré ;
 - Des portions de parabole, d'ellipse ou d'hyperbole si le modèle est du deuxième degré.
- Pour $k>2$, nous nous ramenons à la situation précédente, en donnant des valeurs fixées à toutes les variables (variables de coupe) sauf deux. Pratiquement, nous choisissons pour variables de coupe les variables les moins influentes [61].



Chapitre IV

Dans ce chapitre, on se propose d'aborder les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir la méthodologie employée pour la réalisation de nos expériences, l'ensemble des systèmes liquide-solide utilisés ainsi que leurs propriétés physiques, les techniques de mesures employées et aussi nous décrivons l'installation expérimentale que nous avons utilisée.

IV.1. Matériel

IV.1.1. Description du dispositif expérimental

Toutes nos expériences ont été réalisées dans une installation expérimentale conçue au laboratoire de Génie des Réacteurs dans le cadre de la préparation de la thèse de doctorat de Khaled Ghozlane (Figure IV-1.). Celle ci est composée d'une colonne cylindrique (1) en verre de diamètre D intérieur de 2 cm et de hauteur H de 52 cm, le lit fixe ou fluidisé de particules est supporté par un distributeur (2) de liquide (grille à mailles fines) qui sépare la colonne d'une section d'homogénéisation (3). Le liquide est mis en circulation à partir d'un réservoir d'alimentation en plastique (4) grâce à une pompe péristaltique (5). Un thermostat, plongé directement dans le réservoir de capacité de 15 litres, permet de contrôler et de fixer la température à la valeur désirée. Le circuit d'alimentation de la colonne est muni d'un by - passe (6) muni d'une vanne qui déverse dans le réservoir d'alimentation l'excédent en eau. Deux débitmètres placés en parallèle (7) sont disposés en aval de la pompe. Une fois la colonne traversée, le liquide est récupéré dans un autre réservoir(8), en passant par une section de sortie de forme conique (collecteur) (9) afin d'éviter la formation de bulles d'air lors de l'évacuation ; le déversement se fait par l'intermédiaire d'un tuyau de faible diamètre. Le dispositif expérimental comporte en outre, un système pour suivre la variation des pertes de charge : quatre tubes manométriques reliés à des prises de pression à l'entrée de la colonne (10) et un autre tube relié à une prise de pression à la sortie de la colonne(11). En fin, une petite seringue de 10mL pour l'injection de la solution (12).

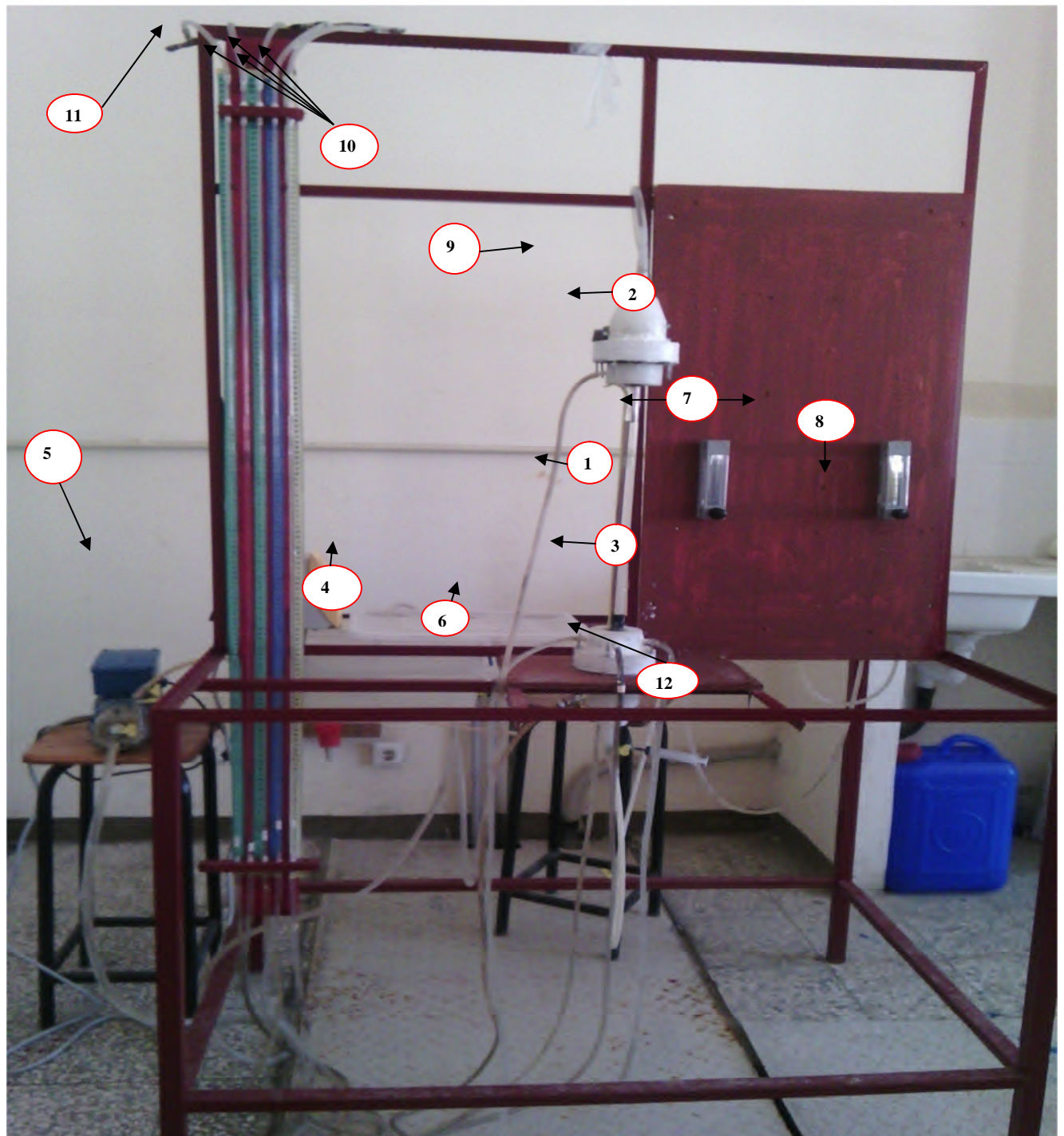


Figure IV.1 : photographie de l'installation comportant le lit fluidisé

1 : colonne cylindrique en verre, **2** : distributeur de liquide (grille à mailles fines), **3** : section d'homogénéisation, **4** : réservoir d'alimentation en plastique, **5** : Un thermostat, **6** : d'un by – passe, **7** : Deux débitmètres, **8** : un autre réservoir , **9** : une section de sortie de forme conique, **10** : quatre tubes manométriques reliés à des prises de pression à l'entrée de la colonne, **11** : un autre tube relié à une prise de pression à la sortie de la colonne, **12** : petite seringue.

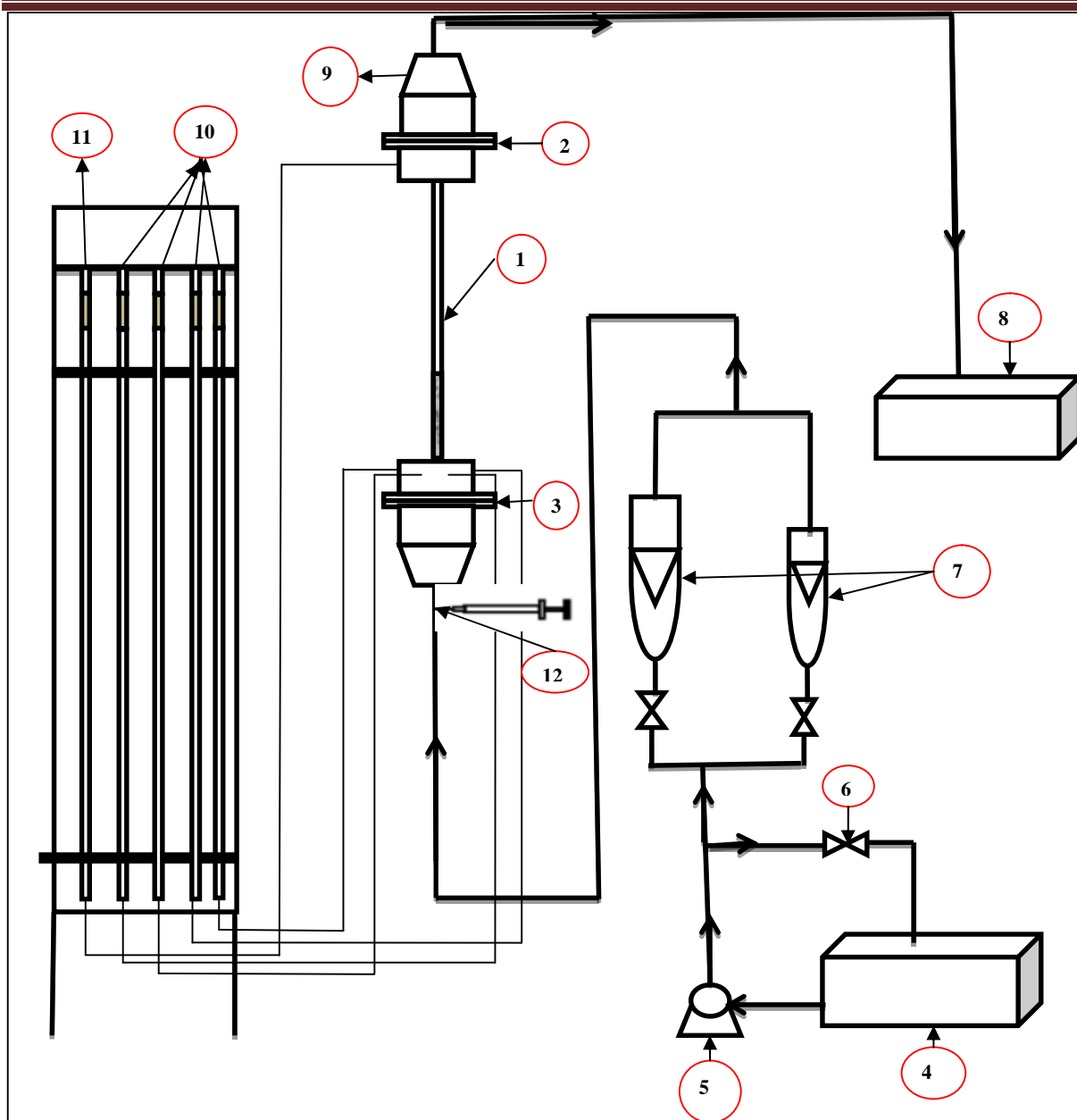


Figure IV.2 : schéma général de l'installation

IV.1.2. Petits Matériels utilisés

a- Réalisation des essais en batch

- Bécher ;
- Fiole jaugée ;
- Pissette ;
- Erlenmeyer ;
- Eprouvette graduée ;
- Ballon à fond plat ;
- Pipette graduée;

- Verre de montre ;
- Entonnoir ;
- Barreau magnétique ;
- Pycnomètres 10 et 25 (mL)
- plaque chauffante avec agitation

b- Appareillage d'analyse

Que ce soit pour l'analyse des échantillons liquides lors des essais de DTS ou ceux d'adsorption, on a utilisé les appareillages suivants (voir figure IV.3)

- Conductimètre de type BOECO Germany CT-600.
- pH-mètre de type BOECO Germany BT-675
- Un spectrophotomètre UV visible type NANOCOLOR UV/VIS (MACHERY-NAGEL – MN-)
- Une balance analytique de type Magnetic Stirrer MSH-300N (BOECO Germany)





Figure IV. 3. : Photographies du petit matériel utilisé pour l'analyse.

IV.2. Essais préliminaires

IV.2.1. courbes d'étalonnage

a. Etalonnage des débitmètres

Pour mesurer le débit d'écoulement de l'eau, l'installation est munie de deux débitmètres à flotteurs, un prévu pour les petits débits et l'autre pour les grands débits. Le débitmètre à flotteur doit être associé à une courbe d'étalonnage spécifique au fluide utilisé, pour une température et une pression donnée. Cette courbe donne le débit en fonction de la position du flotteur à l'équilibre. (Voir les courbes d'étalonnage en annexe (fig A.IV.1))

b. Etalonnage du conductimètre (mesure de la conductivité de NaCl)

Dans les essais de DTS, le traceur choisi est le NaCl, supposé inerte physiquement et chimiquement. Pour exploiter les mesures enregistrées par la cellule du conductimètre, des courbes d'étalonnage ont été tracées donnant la conductivité en fonction de la concentration en NaCl, pour cinq (05) températures : 20, 22,9, 30, 37 et 40°C. A cet effet, à partir d'une solution mère à 100g/L, on effectue des dilutions dans des volumes de 25mL pour obtenir des solutions de concentrations allant de 0,005 à 1g/L. Par la suite, chacune des solutions obtenues est chauffée jusqu'à atteindre la température désirée. Une fois celle-ci stabilisée, sa conductivité est mesurée. Les cinq courbes obtenues sont représentées sur la figure.4 de l'annexe.

c. Etalonnage du spectrophotomètre (mesure de l'absorbance du BM)

La spectrophotométrie UV visible est largement exploitée en analyse quantitative. Les mesures reposent sur la loi de Beer Lambert qui relie, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution.

Cette loi permet de calculer la quantité de la lumière transmise après passage à travers une épaisseur donnée d'un composé en solution dans une matrice non absorbante. Il en résulte la loi de Beer Lambert :

$$A = \varepsilon LC$$

A:absorbance ou densité optique (sans dimension).

C:concentration de la substance absorbante à l'équilibre (mol/L).

L:épaisseur de la cellule en cm.

ε :coefficient d'adsorption molaire (L/cm.mol).

Les valeurs des absorbances mesurées à la longueur d'onde 664nm pour des solution de BM de concentrations connues et à différents pH, ont permis de tracer les courbes d'talonnages présentées en annexe (Figure.3)

IV.2.2. Préparation de l'adsorbant

Dans notre travail, on a utilisé un charbon actif en grain commercial UP07 offert par l'entreprise nationale des corps gras de Bejaia. Il se présente à l'origine sous forme de granules de diamètre moyen inférieur à 2,5mm. Après broyage, l'analyse dimensionnelle du charbon obtenu est réalisée par tamisage dans une série de tamis de différents diamètres afin d'obtenir les granulométries désirées.

Le diamètre moyen des particules de charbon utilisé pour l'ensemble des expériences est de 1,8mm. Pour le débarrasser de toutes les impuretés pouvant occuper ses sites actifs, le charbon est bouilli dans de l'eau distillée pendant 30 minutes sous agitation. Il est filtré puis séché dans une étuve réglée à 110°C pendant 24 heures avant d'être conservé dans un flacon hermétique à l'abri de l'air. Ces étapes sont résumées à l'aide du schéma représentatif de figure (IV-2)

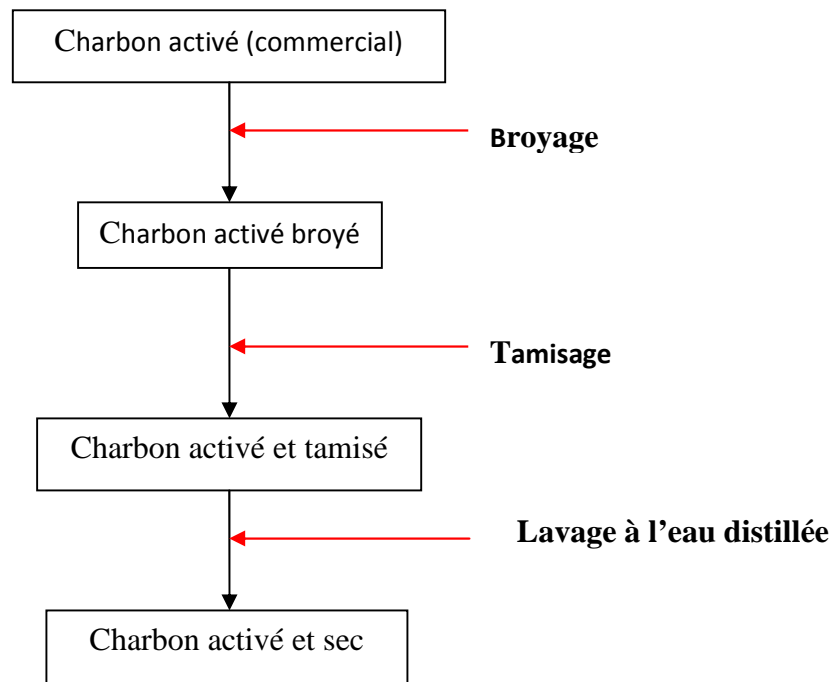


Figure IV-3 : Schéma de traitement du charbon actif.

IV.3. Conditions opératoires

IV.3.1. Essais de DTS

La distribution des temps de séjour permet d'étudier l'écoulement dans un réacteur donné. Les caractéristiques de cette fonction (temps de séjours moyen, variance) sont liées à l'hydrodynamique de l'écoulement dans la colonne et dépendent de plusieurs paramètres dont :

- Le diamètre de la colonne
- La hauteur du lit fixe
- La quantité de charbon en lit fixe
- La taille, la forme et la masse volumique des particules
- La porosité du lit
- La porosité des particules
- La température de la solution.
- La densité et la viscosité du liquide (eau)
- Le débit d'écoulement.
- La perte de charge

Dans nos expériences, tous les paramètres sont gardés constants à l'exception du débit de l'écoulement et de la température.

IV.3.2. Essais d'adsorption

L'adsorption de bleu de méthylène sur le charbon actif dépend de plusieurs paramètres dont :

- La concentration initiale de la solution en bleu de méthylène,
- Le diamètre des particules de charbon,
- La quantité de charbon en suspension,
- La température de travail,
- Le pH de la solution,
- La vitesse d'agitation.

Pour tous les essais d'adsorption, la température a été fixée à 30°C et la vitesse d'agitation est gardée constante et égale à 500 (trs/min). Le diamètre moyen des particules en suspension est gardé constant et égal à 1,8 mm. Les expériences sont réalisées dans des erlens agités et thermostatés contenant un volume réactionnel égal à un (01) litre et le temps de séjour final atteint est de 90min.

IV.3.3. Valeurs des paramètres du système

Les caractéristiques de la colonne à lit fluidisé L-S ainsi que celles du charbon actif sont données dans le tableau IV.1. Les propriétés de l'eau de robinet utilisée pour les essais de DTS et pour la préparation des solutions pour les essais d'adsorption sont rassemblées sur le tableau IV.2. Et enfin les propriétés de la molécule de traceur (NaCl) et de la molécule d'adsorbat (BM) sont regroupées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.1. Caractéristiques du réacteur à lit fluidisé (eau-CA)

	Paramètre	Valeur
Paramètres géométriques de la colonne	La hauteur de la colonne (cm)	52
	La hauteur du lit fixe (cm)	8
	La hauteur du lit fluidisé (cm)	9-27
	Le diamètre de la colonne (cm)	2
	La section droite de la colonne (cm ²)	3,14
	Le volume de la colonne vide (cm ³)	163,28
	Caractéristiques des particules de CA	Diamètre des particules (mm) dp
Surface spécifique (m ² /g) Sp*		756,782
Masse volumique apparente (kg/m ³) ρ _{app}		583,870
Masse volumique réelle (kg/m ³) ρ _{réel}		1810
Volume poreux total : V.P.T (cm ³ /g)		0,4376

Porosité des particules ε_p **	0,255
Rayon moyen des pores (Å) r_{pore} ***	11,5

* : La surface spécifique du charbon a été déterminée par la méthode BET.

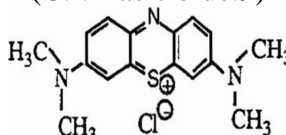
** : La porosité moyenne des particules est déterminée par la relation : $\varepsilon_p = \rho_{\text{app}} \cdot V.P.T.$

*** : Le rayon moyen des pores est estimé par (pores cylindriques) : $r_{\text{pore}} = 2 V.P.T./S_p$

Tableau IV.2. Caractéristiques de l'eau de robinet en fonction de la température

T (°C)	Viscosité (mPa.s)	Masse volumique (kg/m ³)	Conductivité électrique (μS/cm)
20	1,0100	998,16	1171
22,9	0,9430	997,5	1172
30	0,8055	995,59	1211
37,1	0,6972	993,64	1213
40	0,6589	992,17	1216

Tableau IV.3. Caractéristique des deux substances utilisées

Molécule	NaCl	Bleu de méthylène
Nom IUPAC	chlorure de Sodium	De méthylthioninium (C.I. Basic blue.9)
Formule chimique	NaCl	 C ₁₆ H ₁₈ N ₃ S ⁺ Cl ⁻
Masse molaire g/mol	58,4	373,9
λ_{max}	–	664
Charge	neutre	Cation

IV.4. Mode opératoire

IV.4.1. Etude de l'écoulement

Essais préliminaires. Les solutions de traceur sont préparées dans l'eau de robinet par dissolution d'une quantité déterminée de NaCl (Le suivi de la concentration est réalisé par conductimétrie). Afin de vérifier que les molécules de traceur choisies pour suivre l'écoulement dans la colonne, soient inertes vis-à-vis du charbon actif, on a procédé à des essais en batch dans de l'eau en présence et en absence d'une suspension de particules de CA (figure IV.4) de l'annexe.

Essais sur la colonne. Lors des essais pour l'établissement de la DTS, la quantité de charbon et la taille des particules sont gardées constantes. Nous avons ainsi utilisé dans la colonne une quantité de charbon actif égale à 34,56g correspondant à une hauteur du lit fixe de 8 cm et un diamètre moyen de particules de 1,8mm. Pour chaque expérience, la température du fluide et le débit d'écoulement sont contrôlés.

Après stabilité des pertes de charges (pression de référence dans le manomètre), on injecte très rapidement 2mL de NaCl ($C_0=100\text{g/L}$) (injection impulsion) à l'entrée de la colonne ; et à chaque instant, la conductivité à la sortie de la colonne est mesurée à l'aide d'un conductimètre. Pour chacun des essais réalisés, on mesure également la hauteur manométrique correspondant à la pression dans la colonne (la pression entre l'entrée et la sortie de la colonne) et la hauteur du lit en expansion.

IV.4.2. Adsorption du BM

Essais préliminaires Le bleu de méthylène utilisé est sous forme cristalline. Toutes les solutions sont préparées dans de l'eau de robinet avec un $\text{pH}=6$. Le suivi des concentrations des solutions est effectué par la mesure de l'absorbance correspondant à une longueur d'onde maximale ($\lambda=664$) à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible.

En nous référant à la littérature se rapportant à l'adsorption de BM sur le charbon actif [1], nous nous sommes limités aux intervalles de variation suivants:

- Le pH variant entre 2 et 8 (Le pH des solutions est ajusté par l'ajout de HCl et de NaOH)
- Les quantités de charbon actif en suspension entre 1 et 7g/L
- Les concentrations initiales de BM des solutions entre 5 et 100 mg/L.

Les résultats des premiers essais permettent de fixer le pH et la quantité de CA lors de l'étude de la cinétique et de l'équilibre d'adsorption du BM.

Dans un réacteur batch, on a préparé une solution en bleu de méthylène de concentration $C=20\text{mg/L}$ en dissolvant 20mg de cristaux de bleu de méthylène dans un litre d'eau de robinet au pH désiré. La solution est agitée pendant environ 15min. La concentration de la solution a été vérifiée en mesurant son absorbance à la longueur d'onde $\lambda=664$ nm.

A $t=0$, on injecte une masse de 3g du charbon actif dans la solution de BM de concentration donnée maintenue à la température de 30°C . Et à intervalles réguliers, depuis cet instant initial et pour une durée de 90min, on fait des prélèvements pour les mesures de l'absorbance. A

l'aide de la courbe d'étalonnage, la concentration résiduelle en BM est déduite. La même opération est effectuée pour les différentes concentrations utilisées.

Dans la colonne à lit fluidisé : Sur la même colonne utilisée pour l'étude hydrodynamique, on a refait les essais d'étude du phénomène d'adsorption, en gardant constantes les conditions opératoires : pH=6, T=30°C, hauteur du lit= 10,5cm, la taille des particules $d_p=1,8\text{mm}$ et pour un débit d'écoulement de 7,4 mL/s.

A $t=0$, un volume de 10mL d'une solution de bleu de méthylène de concentration 200mg/L est injecté à l'entrée de la colonne. Depuis cet instant initial et à intervalles aussi réduits que possible, la concentration résiduelle est déterminée à partir de la mesure de l'absorbance de la solution à $\lambda=664\text{ nm}$ pour chaque échantillon de liquide recueilli à la sortie de la colonne

IV.4.3. La matrice des essais

Pour l'étude de l'écoulement dans la colonne, nous avons choisi de varier sur 5 niveaux le débit et la température selon un plan composite isovariant par rotation (Box Wilson). Les valeurs de la distance axiale des essais en étoile et du nombre d'essais au centre nécessaires pour assurer une précision quasi orthogonale à ce plan, sont égales respectivement à : $\alpha=1,41$ et $N_0=5$ (voir chapitre III). Pour améliorer l'estimation des coefficients de régression et de l'erreur aléatoire, la totalité du plan a été répété 2fois. On obtient ainsi un nombre total d'expériences de $13 * 2$ soit 26 (tableau ci-dessous).

La première colonne de ce tableau des expérimentations, identifie le numéro standard de chaque essai (ordre de Yates). La deuxième est relative à l'ordre réel d'exécution de ces essais. La troisième et la quatrième colonne indiquent les coordonnées des points d'expériences à l'échelle naturelle et les deux dernières colonnes donnent la correspondance en unités codées.

Ainsi la première expérience qui été réalisée correspond au n°7 de l'ordre standard de Yates, c'ad, pour $Q_v=11,3\text{ mL/s}$ et $T=20^\circ\text{C}$ (en unités codées : $x_1=-\alpha=1,41$ $x_2=0$). L'expérience suivante correspond à l'essai n°1 (de l'ordre standard), pour lequel les deux facteurs sont au niveau -1 ($Q_v=8,5\text{ mL/s}$ et $T=22,9^\circ\text{C}$)

Tableau IV.4. Tableau d'expérimentation (unités courantes et unités codées).

ordre std	ordre réel	Qv	T	x ₁	x ₂
1	2	8,5	22,9	-1	-1
2	7	14,1	22,9	1	-1
3	5	8,5	37,1	-1	1
4	10	14,1	37,1	1	1
5	3	7,4	30,0	-1,41	0
6	8	15,2	30,0	1,41	0
7	1	11,3	20,0	0	-1,41
8	6	11,3	40,0	0	1,41
9	4	11,3	30,0	0	0
10	9	11,3	30,0	0	0
11	11	11,3	30,0	0	0
12	12	11,3	30,0	0	0
13	13	11,3	30,0	0	0
14	14	8,5	22,9	-1	-1
15	19	14,1	22,9	1	-1
16	17	8,5	37,1	-1	1
17	22	14,1	37,1	1	1
18	15	7,4	30,0	-1,41	0
19	20	15,2	30,0	1,41	0
20	26	11,3	20,0	0	-1,41
21	18	11,3	40,0	0	1,41
22	16	11,3	30,0	0	0
23	21	11,3	30,0	0	0
24	23	11,3	30,0	0	0
25	24	11,3	30,0	0	0
26	25	11,3	30,0	0	0



Chapitre V

L'adsorption du bleu de méthylène sur du charbon actif a été depuis plusieurs décennies largement étudiée que ce soit en cuve agitée ou en colonne garnie, du point de vue cinétique et de l'équilibre, en fonction de la nature de l'adsorbant et des conditions opératoires [67]. Les résultats de nombreuses recherches sont aussi rapportés, parmi lesquelles, on trouve les modèles fondamentaux basés sur les lois de conservation et les modèles semi empiriques basées ou non sur un plan d'expérimentation [68].

Ce projet ne se targue donc pas d'apporter de nouveaux résultats concernant l'adsorption de BM sur le CA. Notre objectif est tout autre et il revêt deux aspects. D'un côté, ces résultats peuvent servir de base pour une comparaison future à ceux attendus dans notre colonne. De l'autre côté, notre aspiration est de proposer un outil de prévision des rendements dans les réacteurs réels sur la base des essais d'adsorption en réacteur batch. Ces calculs apportent une solution à l'étude des adsorbants en colonne en lit fluidisé par exploitation des données de la cinétique (obtenues en batch) et des données hydrodynamiques (DTS sur le réacteur fonctionnant à 'froid')

V.1. Expériences préliminaires d'hydrodynamique

V.1.1. Evolution des propriétés du lit en fonction de la vitesse d'écoulement

V.1.1.1. perte de charge

La figure V.1 montre l'évolution des pertes de charge en fonction de la vitesse superficielle d'écoulement de l'eau à travers le réacteur contenant un lit de charbon actif. Au départ, les particules demeurent immobiles et la perte de charge subie par le liquide à la traversée de la couche augmente avec le débit; c'est ce qu'on appelle un lit fixe. A travers cette couche, la perte de pression suit une loi polynomiale, traduisant ainsi la contribution des deux termes de la relation d'Ergun (voir chapitre II).

Pour une valeur caractéristique du débit, les particules solides sont mises en suspension. Tout accroissement du débit entraîne maintenant une expansion de la couche et une augmentation de sa hauteur. A partir de cette valeur (environ 1,15 cm/s) caractérisant le début de la fluidisation, la perte de charge enregistrée évolue d'une façon irrégulière en fonction de la vitesse d'écoulement. Elle tend ensuite à se stabiliser vers les vitesses supérieures ou égales à 3,5 cm/s et reste sensiblement constante (lit fluidisé).

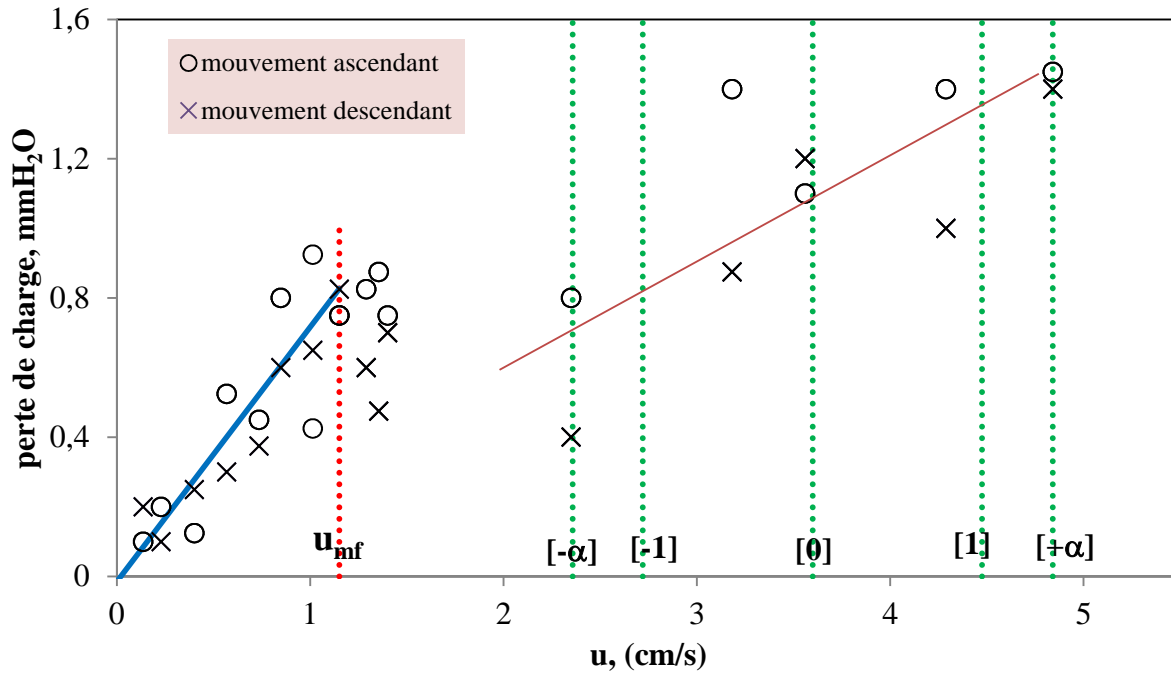


Figure V.1: Evolution des pertes de charge en fonction de la vitesse d'écoulement. Les indices positionnés sur l'axe des abscisses correspondent aux 5 modalités de variation de la vitesse d'écoulement lors des essais du plan composite.

Ainsi, les valeurs de la vitesse qui sont choisies pour réaliser le plan d'expériences sont réparties dans la zone de l'état fluidisé :

Indice	[-α]	[-1]	[0]	[+1]	[+α]
Vitesse (cm/s)	2,4	2,7	3,6	4,5	4,8

D'après les résultats des observations rapportées de la littérature (voir chapitre II), et en s'aidant des relations d'Ergun, la perte de charge du lit fluidisé doit être indépendante du débit de l'écoulement. Cependant, de l'observation de nos résultats, il est facile de remarquer une tendance à l'augmentation puis à une stabilisation.

V.1.1.2. la porosité du lit

La figure ci-dessous montre que la porosité reste relativement constante jusqu'au minimum de fluidisation, au-delà de cette valeur, le degré de vide croît avec l'augmentation de la vitesse ce qui engendre une expansion progressive de la couche de particules (à débit croissant et décroissant).

Sur la courbe, on constate la présence de deux zones reliées par une bande intermédiaire restreinte de transition. Le premier palier correspond à l'état fixe, et la zone liée à l'évolution croissante à l'état fluidisé.

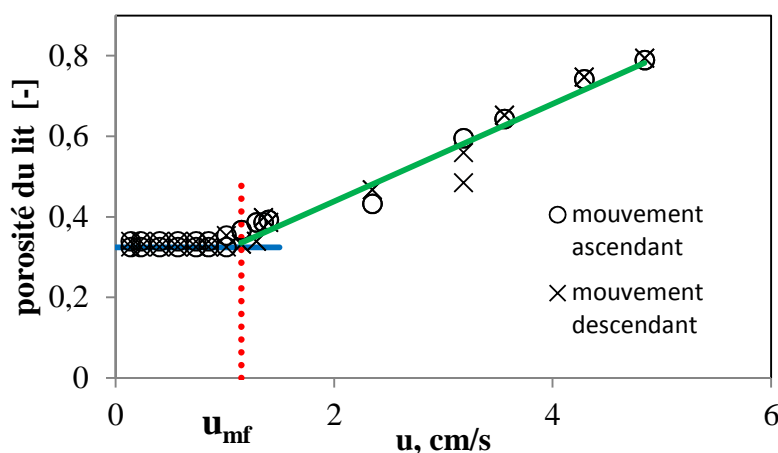


Figure V.2 : évolution de la porosité des lits fixe et fluidisé en fonction de la vitesse superficielle d'écoulement

V.2. expériences préliminaires d'adsorption

V.2.1. Effet du pH

L'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif a été étudiée pour différents pH, dans les conditions expérimentales déterminées. Concentration de Bleu de Méthylène = 10 mg/L, concentration de la suspension de CA = 1g/L, la température a été fixée à 30°C et la durée de chaque essai est de 45min.

Ces essais d'adsorption sont effectués dans des solutions de BM préparées à pH variant de 2 à 8. L'augmentation du pH de 2 à 6, fait passer la quantité adsorbée à l'équilibre de $q_e=3,54 \text{ mg.g}^{-1}$ pour un pH=2, à $q_e=5,67 \text{ mg.g}^{-1}$ pour un pH= 6. On remarque qu'à partir de ce pH=6, la quantité adsorbée tend ensuite à s'affaiblir.

En effet, comme il a été rapporté de la littérature, l'adsorption du BM est favorisée en milieu basique. Dans les solutions à pH acide, l'adsorption de cette molécule est concurrencée par celle des ions H^+ . Un taux de fixation maximal est obtenu à pH=6, par conséquent toutes les études suivantes ont été effectuées à ce pH optimum [69].

V.2.2. Effet de la quantité de charbon en suspension

L'effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du bleu de méthylène par les particules de charbon actif a été étudié en variant la masse de CA de 1 à 7 g/L. Le volume de la solution et

la concentration initiale de BM sont de 990 mL et 10 mg/L respectivement. La figure (V-3) donne la variation du taux de fixation de BM en fonction de la masse de l'adsorbant. L'examen des résultats de ces essais permet de déduire la masse optimale de l'adsorbant. En effet, on remarque que le taux d'adsorption augmente avec l'accroissement de la masse de l'adsorbant, Ceci peut être attribué à l'augmentation de la surface disponible et à l'augmentation du nombre de sites actifs à la surface du matériau utilisé. Pour un temps de contact égal à 38 minutes, le taux maximum de fixation enregistré est de 79,63% pour une concentration de la suspension en CA de 7g/L.

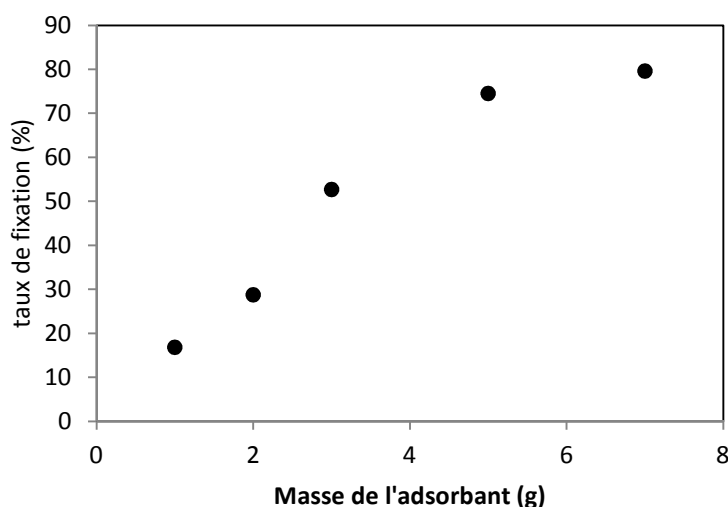


Figure V.3 : Effet de la masse du charbon actif en suspension sur le taux de fixation du BM. Conditions expérimentales : pH=6, w=500trs/min, Co=10mg/L, T=30°C

Ainsi pour les études suivantes d'adsorption, on s'est limité à une concentration de la suspension de 3g/L, car elle suffisante pour atteindre des rendements supérieurs à 50%.

V.2.3. Effet de la concentration initiale

Dans le but d'étudier la cinétique et l'équilibre d'adsorption, des essais sont conduits pour des concentrations de BM allant de 5 à 100 mg/L tout en gardant fixes les autres conditions expérimentales (concentration de CA =3g/L, T=30°C, pH=6 et une vitesse d'agitation : 500 trs/min). La figure suivante montre que l'évolution du taux d'adsorption en fonction de la concentration initiale en solution, varie dans le sens contraire à celle de la quantité adsorbée. Rappelons les définitions de ces deux grandeurs :

$$y = 100 \cdot \frac{C_0 - C_e}{C_0} = 100 \left(1 - \frac{C_e}{C_0} \right)$$

$$q_e = \frac{V}{m}(C_o - C_e) = C_o \frac{V}{m} \left(1 - \frac{C_e}{C_o}\right)$$

La quantité adsorbée à l'équilibre croît de 1 à 7mg/g quand la teneur en solution augmente de 1mg/L à 50mg/L.

Bien que la vitesse d'adsorption croisse avec l'augmentation de la concentration initiale, la diminution du rendement d'adsorption est due probablement à la saturation des sites ou à l'augmentation des forces de répulsion entre les molécules adsorbées et celles se trouvant en solution. Cette forte dépendance entre ce pourcentage de fixation avec la concentration initiale démontre le rôle important de la diffusion et des sites d'adsorption.

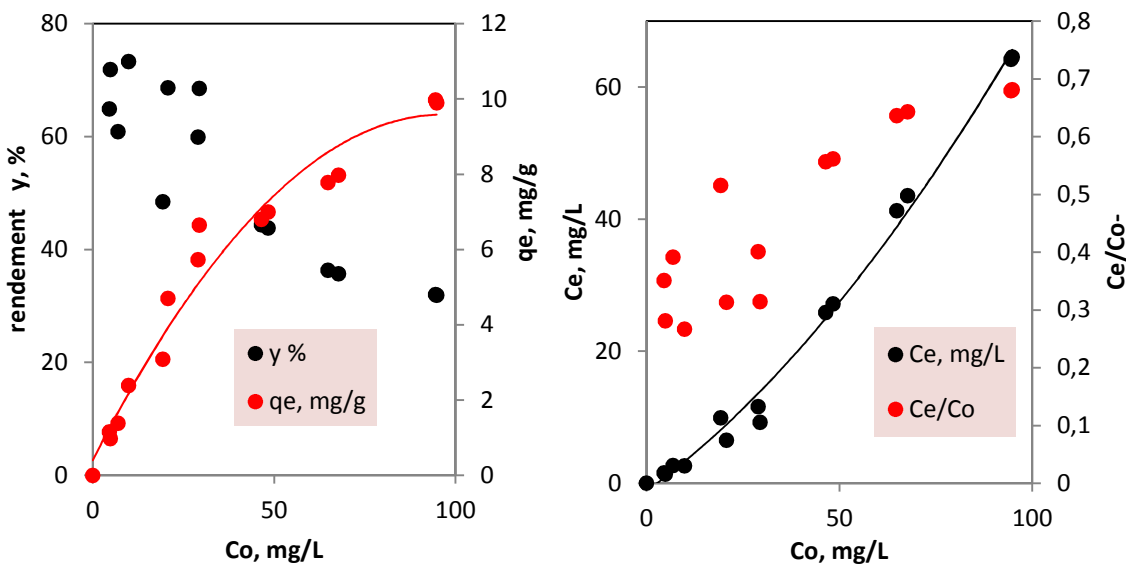


Figure V.4 : effet de la concentration initiale de BM

A gauche : sur le rendement d'adsorption y et sur la quantité adsorbée à l'équilibre
 A droite : sur la concentration résiduelle et la fraction résiduelle à l'équilibre

En effet, la force motrice du transfert de matière s'accroît avec l'élévation de la concentration initiale en solution, ce qui favorise par conséquent l'adsorption. Aux faibles concentrations initiales, le rapport de la surface disponible sur la concentration initiale de BM est élevé, le rendement est alors indépendant de la concentration initiale. Cependant, pour les solutions concentrées, ce rapport est faible et le rendement diminue avec Co [70].

V.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Sur la figure suivante sont représentées les quantités adsorbées (qt) expérimentales et calculées à partir des différents modèles cinétiques (voir chapitre I) en fonction du temps (t). Pour définir le modèle le mieux adéquat, nous avons calculé l'erreur (RMSE)

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\hat{q}_t i - q_t i)^2}{N - p}}$$

Sur le tableau ci-dessous sont rassemblées les valeurs du coefficient de corrélation R^2 et des erreurs RMSE (%) calculés pour les différents modèles pour les différentes concentrations initiales de BM. Il est facile de remarquer sur la figure obtenue pour une concentration initiale de 67,69mg/L, que les courbes théoriques issues des modèles de cinétique pseudo 1^{er} et 2nd ordre sont pratiquement indissociables. Les valeurs de RMSE et R^2 correspondants à ces deux modèles sont très proches et meilleurs que celles calculées pour le modèle de diffusion. Cependant, pour les concentrations entre 10mg/L et 65mg/L, le modèle de diffusion intraparticulaire est celui qui ajuste le mieux les données expérimentales. Les droites de ce modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris passent toutes par l'origine, ce qui signifie que la diffusion interne qui est l'étape limitante. La résistance interne est donc prédominante, ce qui indique aussi qu'il existe une certaine affinité entre la molécule de BM et la surface du CA. On peut aussi affirmer que grâce à l'agitation de la solution, la couche limite est très réduite, ce qui élimine en grande partie la résistance externe.

D'après les résultats de ce tableau, les deux modèles de pseudo 1^{er} et 2nd ordre sont adaptés seulement dans 28 à 35% des cas étudiés alors que le modèle de Weber et Morris convient dans la majorité des expériences (>64%)

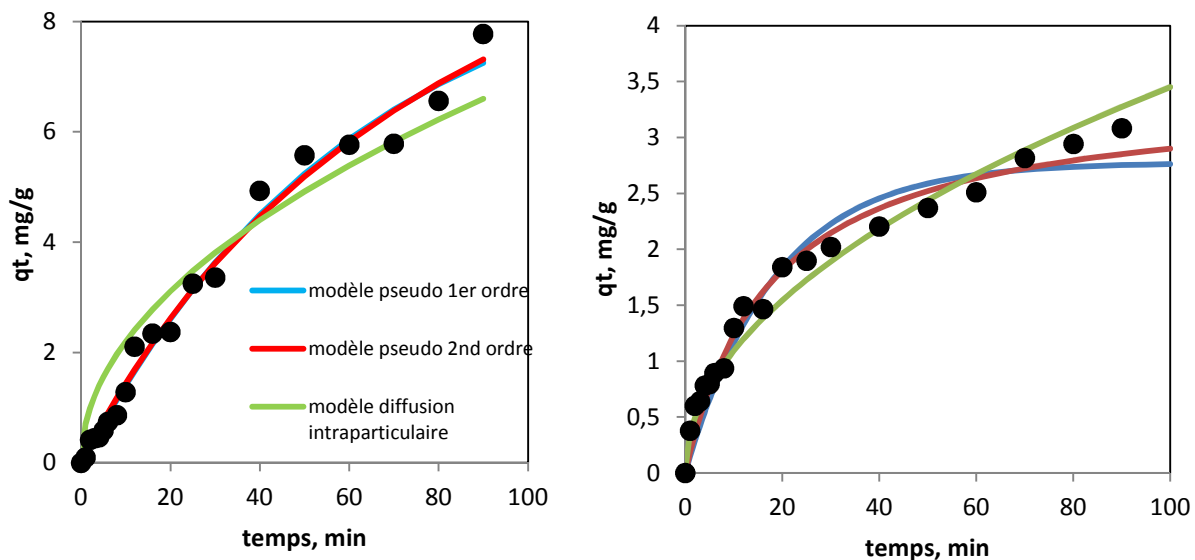


Figure V.5 : Variation de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact pour une concentration initiale en solution $C_0=67,69\text{mg/L}$ (à gauche) et $C_0=19,25\text{mg/L}$. Comparaison avec les modèles cinétiques.

Tableau V.1 : Variations des paramètres cinétiques.

Co (mg/L)	modèle de 1 ^{er} ordre				Modèle de 2 nd ordre				modèle intraparticulaire		
	qe	k1	R ²	RMSE	qe	k2	R ²	RMSE	kd	R ²	RMSE
4,55	1,545	0,018	98,28	0,129	2,612	0,004	89,22	0,115	0,125	92,450	0,091
4,85	1,119	0,053	96,43	0,063	1,454	0,035	96,35	0,064	0,153	92,670	0,131
6,9	1,328	0,060	98,87	0,099	1,720	0,033	98,86	0,097	0,189	96,040	0,229
9,88	3,639	0,012	95,25	0,109	5,890	0,001	95,54	0,098	0,236	97,500	0,068
19,26	2,774	0,054	90,79	0,524	3,415	0,016	90,87	0,484	0,345	94,59	0,350
20,74	4,533	0,038	96,58	0,201	5,736	0,007	97,85	0,146	0,509	98,33	0,148
28,97	5,854	0,032	93,16	0,596	7,785	0,004	93,83	0,530	0,616	96,860	0,349
29,39	6,290	0,032	97,39	0,346	8,135	0,004	97,71	0,304	0,663	98,520	0,025
46,45	6,687	0,037	98,29	0,367	8,693	0,004	98,42	0,327	0,741	98,760	0,312
48,35	7,441	0,026	97,21	0,417	10,359	0,002	97,98	0,332	0,718	98,860	0,245
64,82	9,479	0,016	98,67	0,338	14,969	0,001	98,71	0,339	0,696	97,230	0,672
67,69	10,349	0,018	98,63	0,298	15,891	0,001	98,65	0,297	0,815	97,120	0,727
94,42	10,745	0,025	96,66	0,611	14,738	0,001	97,65	0,576	1,008	97,940	0,569
94,806	11,290	0,024	96,84	0,715	15,907	0,001	96,92	0,652	1,051	98,150	0,451
Efficacité de l'ajustement	5/14				4/14				9/14		

L'efficacité de l'ajustement : 0/14 indique que le modèle n'est accepté pour aucun des 14 essais
14/14 indique que le modèle est accepté pour toutes les expériences.

On peut donc conclure sur la base de ces résultats, sous réserve d'essais complémentaires et des calculs thermodynamiques, que le procédé d'adsorption du BM sur ce CA peut être modélisé par l'une ou l'autre de ces cinétiques.

V.4.Modélisation de l'isotherme d'adsorption du BM sur le CA

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des colorants et pour l'identification du type d'adsorption. Pour l'adsorption du BM sur du CA, dans la plupart des résultats relatés dans la littérature, les isothermes de Langmuir et/ou de Freundlich sont les mieux adaptés [67-69]. On s'est donc contenté dans ce projet, de nous limiter à ces deux modèles. Les valeurs des paramètres des deux isothermes sont déterminées par linéarisation des équations de l'isotherme respective (voir figure A2 de l'annexe):

L'une des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir : $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m}$

Et la forme linéaire de l'isotherme de Freundlich : $\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) . $q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V$

V : Volume de solution (mL).

m : Masse de l'adsorbant (g).

C_0 : Concentration initiale d'adsorbât (mg/L).

C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/L).

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

k : Constante d'équilibre d'adsorption pour le couple soluté/adsorbant (L/mg).

K_f et n : Constantes caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant vis à vis d'un soluté donné.

Les résultats des simulations présentés sur la figure suivante sont comparés aux données de l'équilibre obtenues par la mise en contact de l'adsorbant et de l'adsorbât pendant 1,5 heure sous une agitation constante de 500 tr/min.

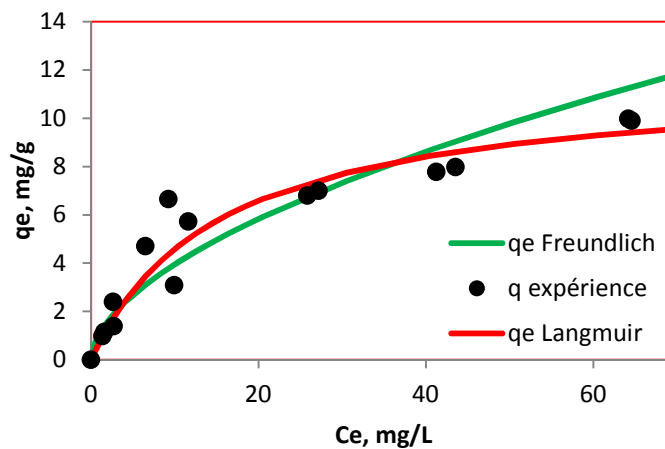


Figure V.6 : isotherme d'adsorption du BM sur le CA à T=30 °C, pH=6, w=500trs/min,[CA]=3g/L, Comparaison avec les isothermes de Langmuir et de Freundlich.

Tableau V.2 : Représentation des erreurs sur les modèles des isothermes étudiés.

Modèle	Paramètres		R ² %	RMSE%
Langmuir	$q_m=11,765$ mg/g	$K_L=0,0647$ L/mg	94,1	0,51
Freundlich	$K_F=1,08$ mg ^{(n-1)/n} L ^(1/n) /g	$n=1,7756$	88,6	0,28

L'examen du tableau ci-dessus et de la figure correspondante, démontre que l'équilibre du processus d'adsorption du Bleu de méthylène sur le charbon actif, est décrit d'une façon favorable par l'isotherme de Langmuir. La quantité de BM adsorbée par une monocouche est approximativement de 11,8mg/g [71]. Cette faible valeur est liée aux faibles concentrations initiales de BM et à la granulométrie des particules ($d_p=1,8\text{mm}$).

V.5. modélisation de l'écoulement dans la colonne en lit fluidisé

Les expériences d'injection impulsion de NaCl à l'entrée de la colonne sont réalisées suivant le plan décrit dans le chapitre précédent. Pour chacun des essais, sont mesurées la perte de charge et la hauteur du lit, d'où est déduite la porosité.

- Perte de charge :

$$\Delta P = P_s - P_e$$

P_s : Pression à la sortie du réacteur

$P_e = \sum \frac{P_i}{4}$: pression à l'entrée du réacteur

P_e est la moyenne sur les valeurs de la pression lues grâce aux 4 manomètres à H₂O placés en bas de la colonne.

- Porosité :

Elle est calculée par la mesure de la hauteur du lit : $\epsilon = 1 - \frac{m_p}{H.A.\rho_p}$

Où m_p est la masse totale des particules, ρ_p : masse volumique apparente des particules
H : la hauteur du lit de particules.

V.5.1 Détermination des paramètres des modèles d'écoulement

Pour chacun de ces essais, on a relevé également la variation de la conductivité de la solution à la sortie de la colonne depuis l'instant de l'injection impulsion de NaCl. Pour chacune de ces conductivités, il a été possible de déduire la DTS sachant l'équation de la droite d'étalonnage (voir chapitre II) :

$$E(t_i) = \frac{C(t_i)}{\sum_{i=1}^n C(t_i)\Delta t_i}$$

Les moments de cette distribution se calculent alors aisément :

- Le temps de séjours moyen : $\bar{t}_s = \sum t_i E(t_i)\Delta t_i$
- La variance : $S^2 = \sum (t_i - \bar{t}_s)^2 E(t_i)\Delta t_i$

On a rassemblé dans le tableau suivant les valeurs des réponses mesurées de la porosité et de Delta P, ainsi que celles obtenues à partir de la DTS (moyenne et variance) pour chacun des essais du plan (13 essais du plan répété 2 fois)

Tableau V.3 : La matrice des expériences

ordre std	ordre réel	Qv (mL/s)	T (°C)	Porosité [-]	deltaP (mmH2O)	t moy (s)	S ² (s ²)
1	2	8,5	22,9	0,502	0,425	74,205	759,598
2	7	14,1	22,9	0,762	1,825	31,879	72,792
3	5	8,5	37,1	0,502	1,025	68,788	384,124
4	10	14,1	37,1	0,747	1,050	31,813	56,165
5	3	7,4	30	0,421	0,650	81,738	1207,391
6	8	15,2	30	0,771	1,350	32,289	279,385
7	1	11,3	20	0,646	0,963	60,300	596,248
8	6	11,3	40	0,613	0,438	45,312	324,046
9	4	11,3	30	0,620	0,950	49,882	353,996
10	9	11,3	30	0,622	0,863	42,240	448,456
11	11	11,3	30	0,620	0,863	51,308	372,019
12	12	11,3	30	0,622	1,338	68,188	746,129
13	13	11,3	30	0,620	0,838	52,093	410,527
14	14	8,5	22,9	0,497	0,888	73,635	702,066
15	19	14,1	22,9	0,757	1,500	33,277	132,732
16	17	8,5	37,1	0,476	0,550	72,429	635,530
17	22	14,1	37,1	0,729	0,875	31,397	45,332
18	15	7,4	30	0,415	0,738	92,981	1372,796
19	20	15,2	30	0,768	1,238	31,220	41,030
20	26	11,3	20	0,622	1,088	59,132	382,305
21	18	11,3	40	0,613	0,700	51,466	367,751
22	16	11,3	30	0,653	0,688	53,527	345,151
23	21	11,3	30	0,620	0,863	53,266	405,303
24	23	11,3	30	0,625	1,063	56,225	824,853
25	24	11,3	30	0,625	1,150	53,725	362,645

V.5.2. Application des modèles d'écoulement à un paramètre

A partir de la connaissance de \bar{t}_s et de S^2 , on a pu déduire les paramètres des deux modèles d'écoulement : N pour le modèle des cuves agitées en série et Pe (ou Dz) pour le modèle piston dispersion.

Les paramètres des modèles des N cuves agitées et piston dispersion se déduisent alors de la variance réduite :

$$S^2_{\theta} = \frac{S^2}{\bar{t}_s^2}$$

Pour le modèle des N cuves : $N = \frac{1}{S^2_{\theta}}$

Pour le modèle piston dispersion, avec les conditions aux limites d'un réacteur 'ouvert' à la dispersion : $Pe = \frac{2}{S^2_{\theta}}$

- Coefficient de dispersion Dz

Il peut être calculé à partir du modèle piston dispersion, connaissant la valeur de Peclet : $Dz = \frac{u.H}{P_e}$

Avec :

u : La Vitesse superficielle d'écoulement

H : La hauteur de la colonne

Pe : Le nombre de peclet

On a estimé la valeur du coefficient de dispersion en utilisant la corrélation de Gibbs-Lightfoot (1992) [73] :

$$D_Z = u_i \cdot d_p \left(\frac{Pe}{1 - \epsilon_p} \right)^{1/6}$$

u_i: la vitesse interstitielle, cm/s

d_p : diamètre moyen des particules

ε_p: Porosité des particules

ε: Porosité du lit.

Tableau V.4 : Variation des paramètres des modèles

OrdreReel°	Q (cm3/s)	T (°C)	Modèle de N cuve agité			Modèle piston désertion		
			N	R ²	RMSE	Pe	R ²	RMSE
1	11,3	20	6	83,5	0,0032	12,1964	85,36	0,0032
14			9	95,33	0,0021	17,2200	91,18	0,0020
2	8,54	22,9	7	83,68	0,0031	14,4982	76,98	0,0035
15			8	87,6	0,0110	14,3700	79,43	0,0100
3	7,4	30	6	85,42	0,0025	11,0671	75,89	0,0030
16			6	91,43	0,0143	12,5954	82,54	0,0146
4	15,2	30	4	99,47	0,0006	7,9573	92,06	0,0021
17			24	99,88	0,0022	47,5122	99,90	0,0026
5	8,54	37	12	93,42	0,0023	24,6364	87,78	0,0030
18			8	86,9	0,0130	15,4300	79,71	0,0140
6	11,3	40	6	97,32	0,0011	12,6722	97,62	0,0011
19			7	96,25	0,0346	13,3200	95,58	0,0010
7	14,06	22,9	14	99,9	0,0052	27,9222	99,99	0,0050
20			8	99,96	0,0049	15,6000	98,94	0,0050

8	11,3	30	7	96,79	0,0011	14,0579	96,35	0,0013
21			8	94,52	0,0016	16,6021	94,09	0,0017
9	11,3	30	4	96,91	0,0025	7,4633	90,07	0,0049
22			7	95,84	0,0013	14,0008	94,38	0,0016
10	14,06	37	18	99,73	0,0073	36,0395	99,83	0,0070
23			22	99,84	0,0012	42,4600	99,88	0,0013
11	11,3	30	7	95,21	0,0014	14,1526	95,31	0,0015
24			4	85,6	0,0024	7,6649	85,37	0,0026
12	11,3	30	6	69,93	0,0051	12,4634	69,26	0,0052
25			8	96,84	0,0012	15,9183	94,67	0,0016
13	11,3	30	7	97,08	0,0011	13,2206	94,80	0,0015
26			14	94,83	0,0023	27,2699	89,57	0,0030
Efficacité de l'ajustement			21/26			5/26		

L'analyse des données du tableau ci-dessus, montre que dans la majorité des conditions opératoires, le modèle d'écoulement qui s'approche le plus des expériences est celui des N cuves agitées en série. Sur la figure suivante, nous avons représenté les résultats des simulations des 2 modèles (T=30 et Qv=11.3) ainsi que les résultats obtenus lors des 10 répétitions au centre du domaine.

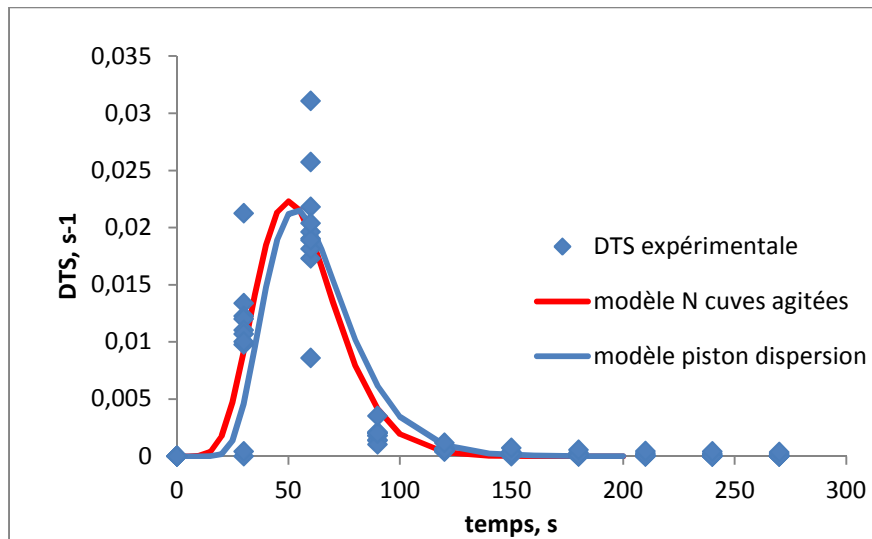


Figure V.7 : comparaison de la DTS expérimentale obtenue pour Qv=11,3 mL/s et T=30°C avec les DTS simulées à partir du modèle des N cuves agitées en série (courbe rouge) et du modèle piston dispersion (courbe bleue)

V.5.3. Modélisation de l'écoulement par les plans d'expériences

L'exploitation des données expérimentales permet d'étudier plusieurs réponses à la fois. L'analyse statistique des modèles du nombre de cuves agitées (N) et le nombre de Peclet (Pe) a confirmé que la loi reliant ces réponses aux deux facteurs Qv et T est non linéaire. Afin de

simplifier la réalisation de ce projet, on s'est limité donc à l'étude de quatre réponses : il s'agit du temps de séjour moyen, de la perte de charge, de la porosité et du coefficient de dispersion.

V.5.3.1. Détermination des coefficients et analyse statistique

1. Le temps de séjour moyen \bar{t}_s

Les coefficients de régression du modèle du temps de séjours sont rassemblés dans le tableau suivant (avec les valeurs du test de Student et de la probabilité correspondantes)

Dans la 2^{ème} colonne, les valeurs des coefficients du modèle sont données en valeurs codées et correspondent aux variables de la 1^{ère} colonne. La troisième et la quatrième colonne donnent respectivement les valeurs du test de Student calculées pour chacun des coefficients ainsi que les probabilités qui leur sont associées.

Tableau V.5 : valeurs des coefficients du modèle temps de séjours (unités codées)

Terme	Coef	T	P
Constante	54,6801	28,576	0,000
Qv	-19,8677	-13,133	0,000
T	-2,5430	-1,681	0,108
Qv*Qv	1,2843	0,792	0,438
T*T	-1,4680	-0,905	0,376
Qv*T	0,5744	0,269	0,791

L'examen de la table des coefficients ci-dessus montre que l'effet de la température sur le temps de séjour est négligeable, ainsi que l'effet quadratique du débit d'écoulement. Le temps de séjours moyen estimé par le modèle est de 54.68s est égale à la valeur moyenne des temps de séjours expérimentaux (moyenne des 10 valeurs des essais au centre).

La régression linéaire est très significative (p valeurs < 0,05) et le manque d'ajustement du modèle est non significatif (p valeurs > 0.05). Le modèle est donc valide.

Tableau V.6 : ANOVA pour le modèle temps de séjour moyen

Source	DL	SC	SCM	Fisher	P
Regression	5	6482,54	1296,51	35,41	0,000
Linéaire	2	6419,09	3209,54	87,65	0,000
Quadratique	2	60,81	30,41	0,83	0,450

Interaction	1	2,64	2,64	0,07	0,791
Erreur résiduelle	20	732,31	36,62		
Manque d'ajustement	3	120,14	40,05	1,11	0,372
Erreur pure	17	612,17	36,01		
Totale	25	7214,85			

$$R^2 = 89,85\% \quad R^2(\text{pred}) = 84,89\% \quad R^2(\text{adj}) = 87,31\%$$

87% des mesures expérimentales du temps de séjours sont expliquées par le modèle et environ 85% des réponses peuvent être prédites.

2- La porosité

Les valeurs estimées des coefficients de l'équation de régression pour la porosité \square (valeurs codées) sont données dans le tableau suivant.

Tableau V.7 : valeurs des coefficients du modèle porosité (unités codées)

Terme	Coef	T	P
Constante	0,625083	180,602	0,000
Qv	0,125700	45,939	0,000
T	-0,007944	-2,903	0,009
Qv*Qv	-0,012529	-4,270	0,000
T*T	0,002413	0,822	0,421
Qv*T	-0,002800	-0,724	0,478

On remarque ici que les effets linéaire et quadratique du débit d'écoulement sont très significatifs ($p < 0,05$). La température a un effet linéaire et négatif, en d'autres termes, la porosité du lit fluidisé varie de façon inversement proportionnelle avec la température. Elle augmente avec le débit d'écoulement, et par conséquent avec la vitesse superficielle. Ce qui est conforme aux observations expérimentales et aux relations empiriques. Ces régressions linéaire et quadratique sont très significatives ($p < 0,000$). La comparaison de la variance aléatoire (erreur pure) à la variance résiduelle, permet aussi d'affirmer que le modèle est bien ajusté (la valeur p correspondant au manque d'ajustement du modèle est très grande devant 0,05) ce qui permet de valider la régression.

Tableau V.8 : ANOVA pour le modèle de la porosité

Source	DL	SC	SCM	F	P
Régression	5	0,256297	0,051259	427,90	0,000
Linéaire	2	0,253818	0,126909	1059,41	0,000
quadratique	2	0,002416	0,001208	10,08	0,001

Interaction	1	0,000063	0,000063	0,52	0,478
Erreur résiduelle	20	0,002396	0,000120		
Manque d'ajustement	3	0,000690	0,000230	2,29	0,115
Erreur Pure	17	0,001706	0,000100		
Totale	25	0,258693			

$$R^2 = 99,07\% \quad R^2(\text{pred}) = 98,34\% \quad R^2(\text{adj}) = 98,84\%$$

Environ 99% des variations de la porosité sont expliquées par cette régression linéaire. Le modèle permet de prévoir aussi approximativement 98% des réponses futures.

3- Les pertes de charge

Les valeurs estimées des coefficients de l'équation de régression pour les pertes de charge ΔP (valeurs codées) ainsi que les valeurs des variables de Student et des probabilités qui leur sont associées sont données ci-dessous.

Tableau V.9 : Coefficients de l'équation de régression pour la perte de charge (unités codées)

Terme	Coef	T	P
Constante	0,97625	15,741	0,000
Qv	0,25372	5,175	0,000
T	-0,15175	-3,095	0,006
Qv*Qv	0,03922	0,746	0,464
T*T	-0,05922	-1,126	0,273
Qv*T	-0,20781	-2,997	0,007

On remarque ici que l'effet quadratique des deux facteurs Qv et T sont négligeables alors que l'effet de l'interaction est très significatif (p valeurs =0.007). De l'examen de l'ANOVA, il ressort que l'équation de régression linéaire avec interaction est adéquate et le modèle ne présente aucun biais.

Tableau V.10 : ANOVA pour le modèle de la perte de charge

Source	DL	SC	SCM	Fisher	P
Régression	5	1,82391	0,36478	9,48	0,000
Linéaire	2	1,39844	0,69922	18,18	0,000
Quadratique	2	0,07998	0,03999	1,04	0,372
Interaction	1	0,34549	0,34549		0,007

Erreur résiduelle	20	0,76932	0,03847	8,98	
Manque d'ajustement	3	0,08855	0,02952	0,74	0,544
Erreur pure	17	0,68077	0,04005		
Totale	25	2,59323			

$$R^2 = 70,33\% \quad R^2(\text{pred}) = 48,80\% \quad R^2(\text{adj}) = 62,92\%$$

Le modèle permet d'expliquer environ 63% de la variation réponse actuelle et de prévoir approximativement 50% des variations futures de la perte de charge.

4. Coefficient de dispersion Dz

Les coefficients estimés de l'équation de régression pour Dz (valeurs codées) sont rassemblées dans le tableau suivant.

Tableau V.11 : valeurs des coefficients de l'équation du modèle Dz 10^5 (m²/s) (valeurs codées)

Terme	Coef	T	P
Constante	6,49862	250,148	0,000
Qv	0,91623	44,611	0,000
T	-0,13419	-6,534	0,000
Qv*Qv	0,12707	5,769	0,000
T*T	-0,00861	-0,391	0,700
Qv*T	-0,02547	-0,877	0,391

Il est facile de remarquer ici que l'effet quadratique de la température et celui de l'interaction Qv-T sont négligeables, en d'autres termes non significatifs (les valeurs de la probabilité P qui leur correspondent sont supérieures à 0,05). L'augmentation de la turbulence liée aux grands débits, fait augmenter la dispersion. En effet, d'après la bibliographie relative à l'écoulement à travers un lit fluidisé, le coefficient de dispersion (ou de mélange) croît avec le nombre de Reynolds.

De l'examen de la table de l'ANOVA qui suit, on remarque aussi que la régression est très significative (régressions linéaire et quadratique). La p value correspondant au manque d'ajustement du modèle est très grande devant 0.05, ce qui permet de valider la régression. (Absence de biais)

Tableau V.12 : Analyse de la Variance pour le modèle Dz (10^5 m²s⁻¹)

Source	DL	SC	SCM	Fisher	P
--------	----	----	-----	--------	---

Régression	5	13,9587	2,7917	413,64	0,000
Linéaire	2	13,7199	6,8599	1016,41	0,000
Quadratique	2	0,2336	0,1168	17,31	0,000
Interaction	1	0,0052	0,0052	0,77	0,391
Erreur résiduelle	20	0,1350	0,067		
Manque d'ajustement	3	0,0359	0,0120	2,05	0,145
Erreur pure	17	0,0991	0,0058		
Totale	25	14,0937			

$$R^2 = 99,04\% \quad R^2(\text{pred}) = 98,25\% \quad R^2(\text{ajust}) = 98,80\%$$

D'après les valeurs des coefficients de détermination, R^2 ou R^2 ajusté, on peut affirmer que approximativement 99% des variations de la réponse sont expliquées par le modèle. En outre, 98% des réponses peuvent être prédites par le modèle.

V.6. Etude des effets principaux et d'interaction

1- Effets principaux

Sur les figures suivantes, sont tracées les valeurs moyennes des quatre réponses en fonction des deux variables indépendantes Qv et T.

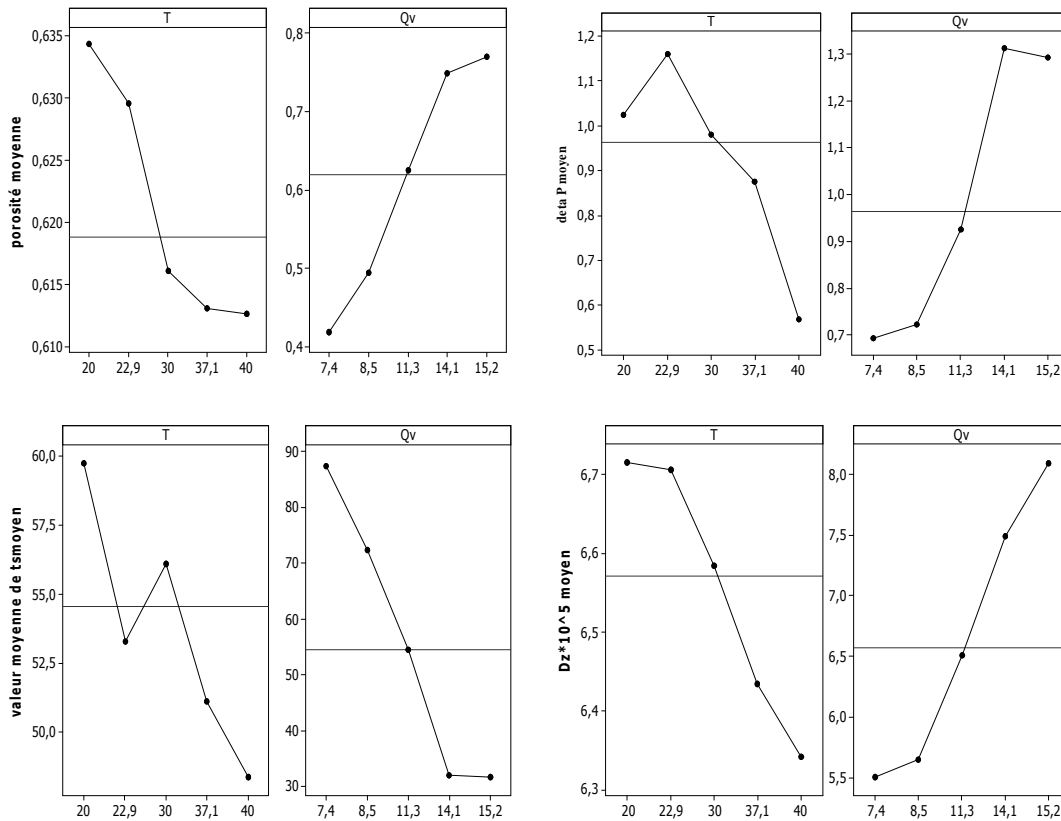


Figure V.8 : Variation de la porosité, de la perte de charge, du temps de séjour moyen et du coefficient de dispersion, en fonction du débit et de la température

On remarque que l'augmentation du débit d'écoulement favorise la dispersion, donc la turbulence ainsi que la porosité et la perte de charge. Par contre, le temps de séjours moyen est d'autant plus élevé que le débit est faible. La température du flux liquide n'influe pas (ou très peu) sur la dispersion ou le temps de séjours moyen. Cependant, les pertes de charges sont beaucoup plus faibles à température élevée.

2- Effets d'interaction

L'effet des interactions est relatif à l'influence combinée des deux paramètres en question. Certaines interactions ont un effet positif et d'autres un effet négatif sur le déroulement du processus.

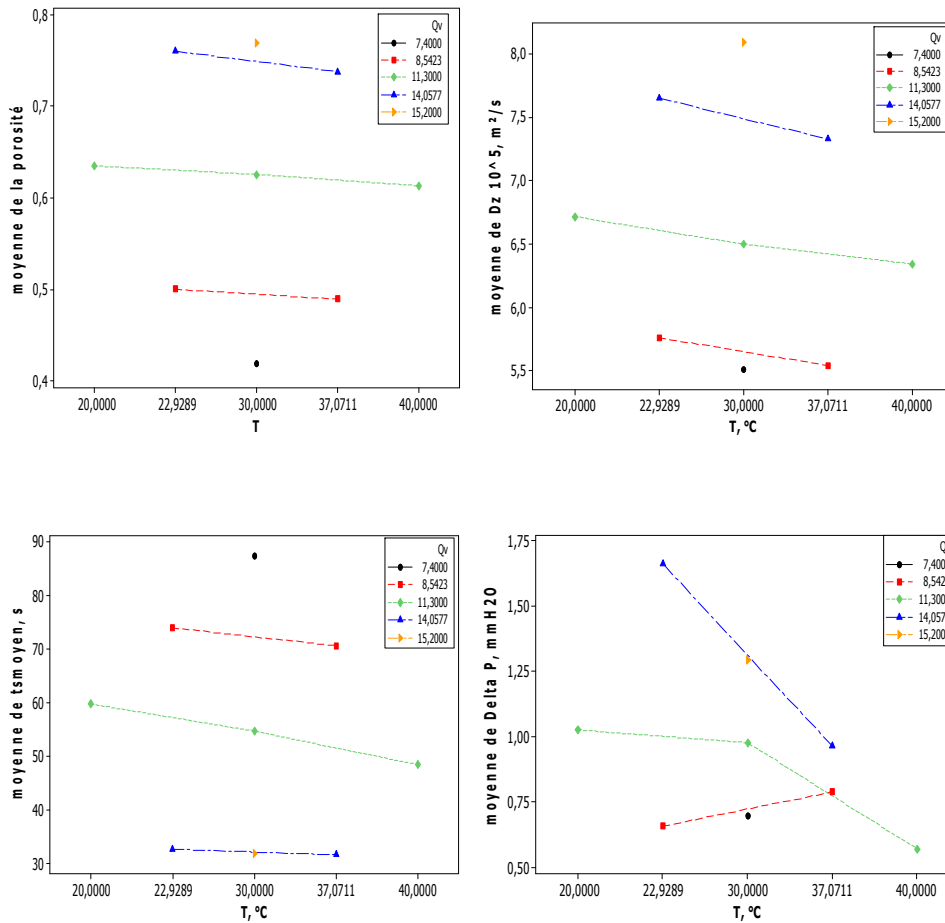


Figure V.9 : les effets d’interaction sur les quatre réponses

D’après ces figures, il est facile de constater que l’effet de l’interaction débit –température n’est important que pour la perte de charge.

Les équations de régression adoptées à priori des quatre réponses en fonction du débit et de la température (unités réelles) sont données ci-dessous (avec tous les coefficients) :

$$\bar{t}_s \text{ (s)} = 152,006 - 11,9049 \cdot Q_v + 1,06908T + 0,168880Q_v^2 - 0,0293599T^2 + 0,0294586Q_v T$$

$$\square = -0,0718838 + 0,0871 \cdot Q_v - 0,00239659T - 0,00164743Q_v^2 + 4,826 \cdot 10^{-5} T^2 - 1,43589 \cdot 10^{-4} Q_v T$$

$$\Delta P \text{ (mm H}_2\text{O)} = -3,43977 + 0,295169 Q_v + 0,170027T + 0,00515697 Q_v^2 - 0,00118438T^2 - 0,0106571 Q_v \cdot T$$

$$Dz \cdot 10^5 \text{ (m}^2\text{/s)} = 4,84937 - 0,00619298 Q_v + 0,00611538 T + 0,016709 Q_v^2 - 1,7 \cdot 10^{-4} T^2 - 0,0013062 Q_v T$$

Quand on élimine les coefficients non significatifs, les équations des modèles deviennent :

$$\bar{t}_s \text{ (s)} = 135,977 - 7,204 \cdot Q_v$$

$$\square = -0,0703 + 0,0837 \cdot Q_v - 0,0011 \cdot T - 0,0017 \cdot Q_v^2$$

$$\Delta P \text{ (mm H}_2\text{O)} = -3,0446 + 0,4117 \cdot Q_v + 0,0990 \cdot T - 0,0107 \cdot Q_v \cdot T$$

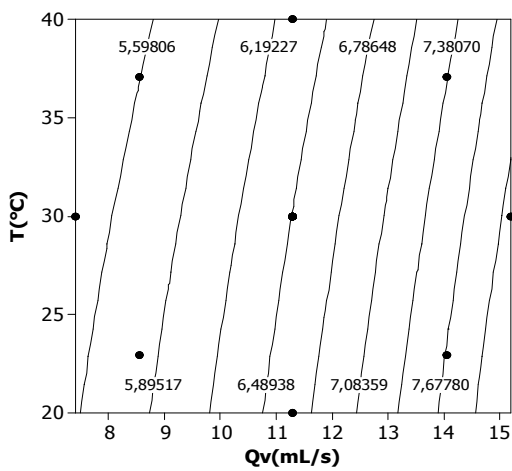
$$Dz \cdot 10^5 \text{ (m}^2\text{/s)} = 5,461 - 0,0487 \cdot Q_v + 0,0190 \cdot T + 0,0169 \cdot Q_v^2$$

V.7.optimisation

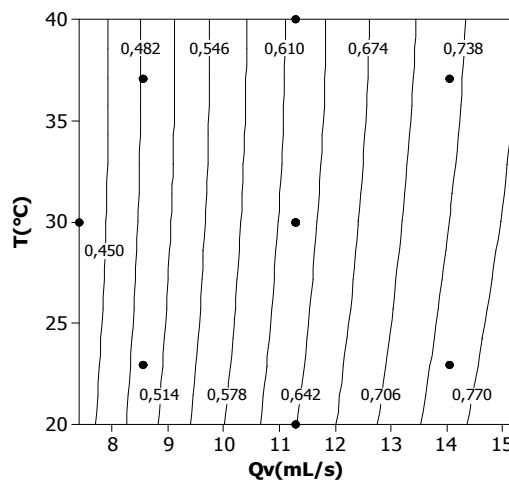
1- Courbes d'isoréponses

Les figures ci-dessus permettent de cerner la gamme de variation optimale des paramètres opératoires.

courbes iso réponses pour DG 10⁵ (m²/s)



courbes iso réponses pour la porosité



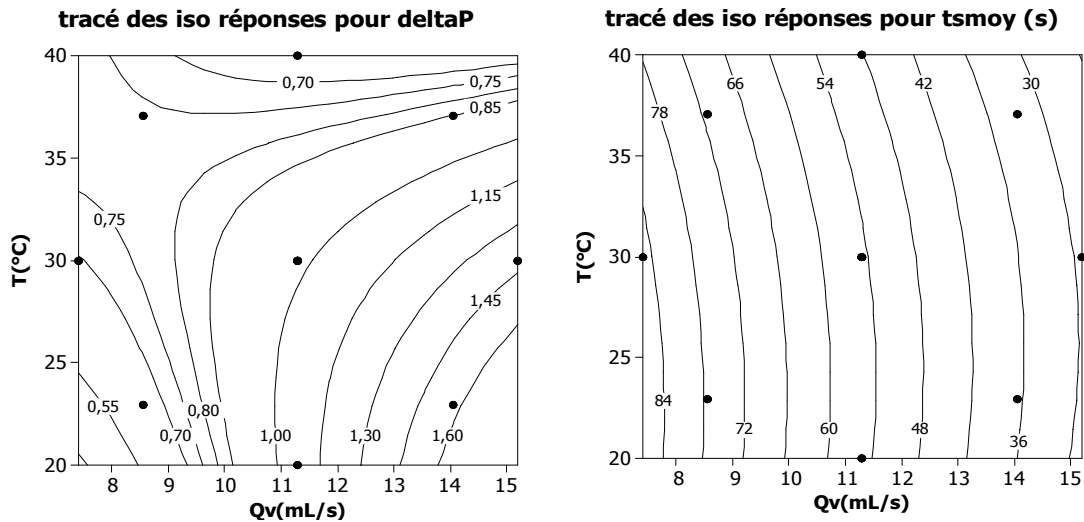


Figure V.10 : courbes d'isoréponses des quatre modèles.

L'observation des courbes de niveaux obtenues pour les quatre réponses permet de souligner les points suivants :

- La porosité la plus élevée et la dispersion la plus importante sont obtenues quand on travaille avec de grands débits d'écoulement et quelque soit la température.
- Le temps de séjours moyen est réduit de 1/3 quand la vitesse d'écoulement augmente de 8mL/s à 15mL/s
- La perte de charge la plus faible est réalisée en travaillant à faible débit et à basse température.

Ainsi en superposant les tracés des isoréponses, il ressort une zone de variation commune désignée (blanche) sur la figure suivante.

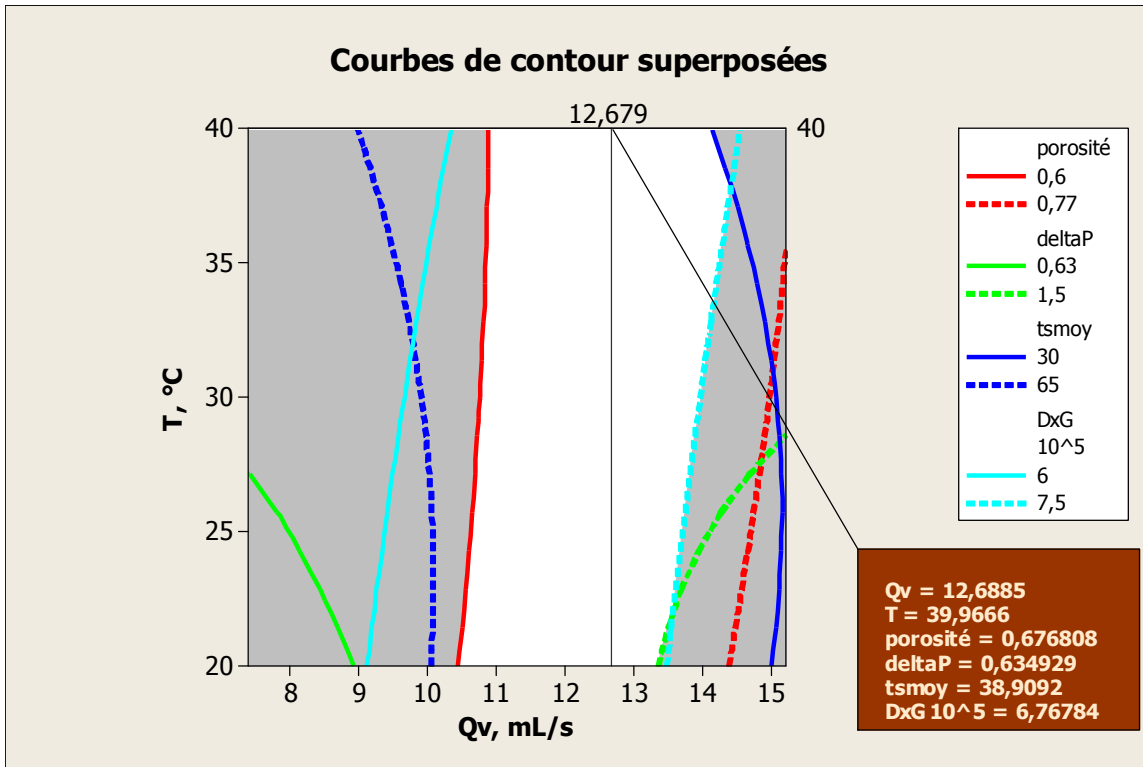


Figure V.11 : courbes des isoréponses superpos es

Les valeurs de Qv et T optimales calcul es :

- Qv = 12,6788 mL/s
- T = 40  C

Correspondant à:

-   deltaP minimale = 0,6329 mm H2O,
-   porosité maximale = 0,6764,
-   tsmoy minimal = 38,9417 (s),
-   Dz minimal = 6,7635 10⁻⁵ (m²/s),

V.8. Validation avec l'expérience

La comparaison des valeurs estim es (théoriques) avec les valeurs mesurées pour chacune des observations expérimentales montre que les équations de régression choisies peuvent simuler l'expérience (figure ci-dessous)

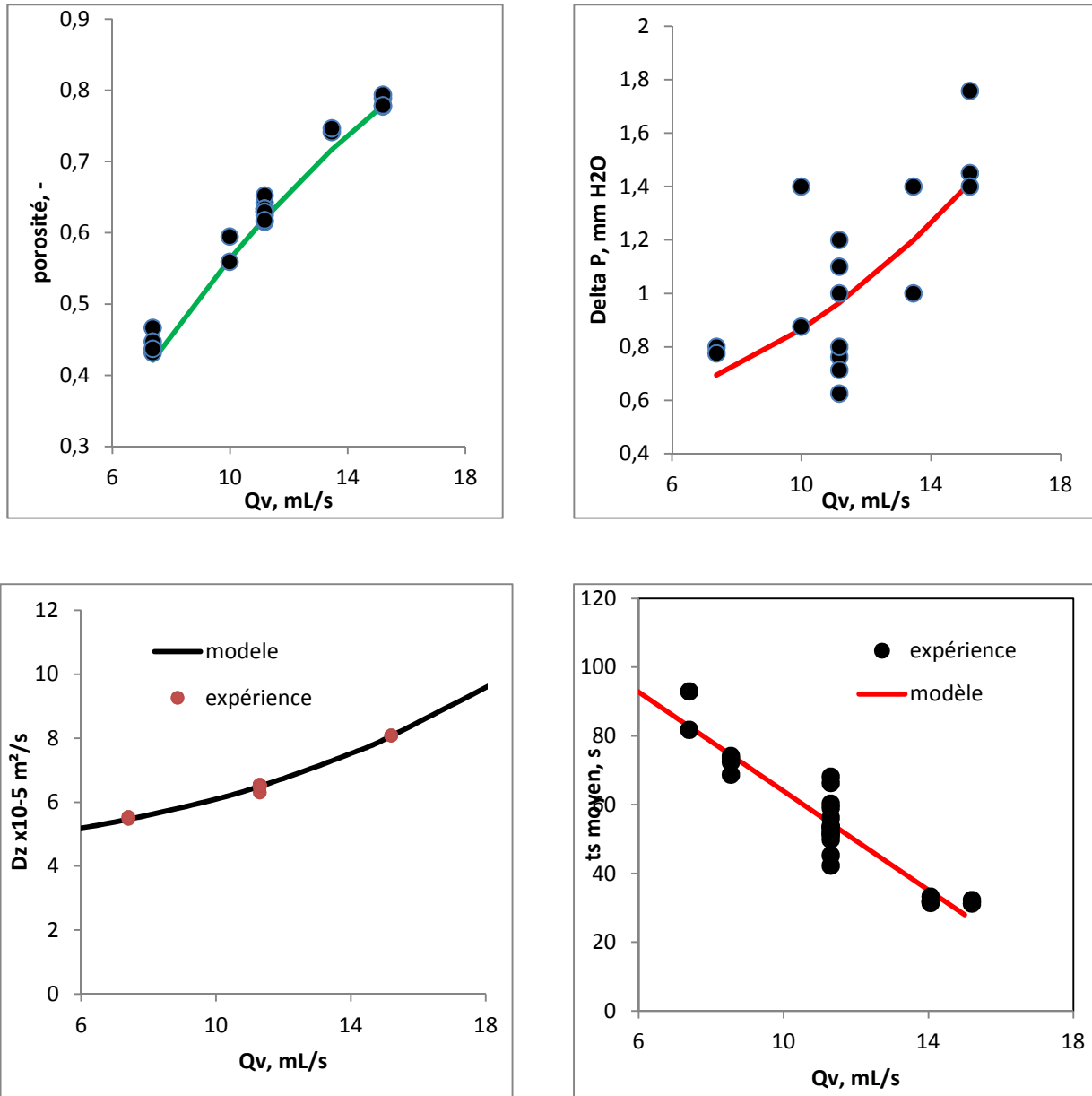
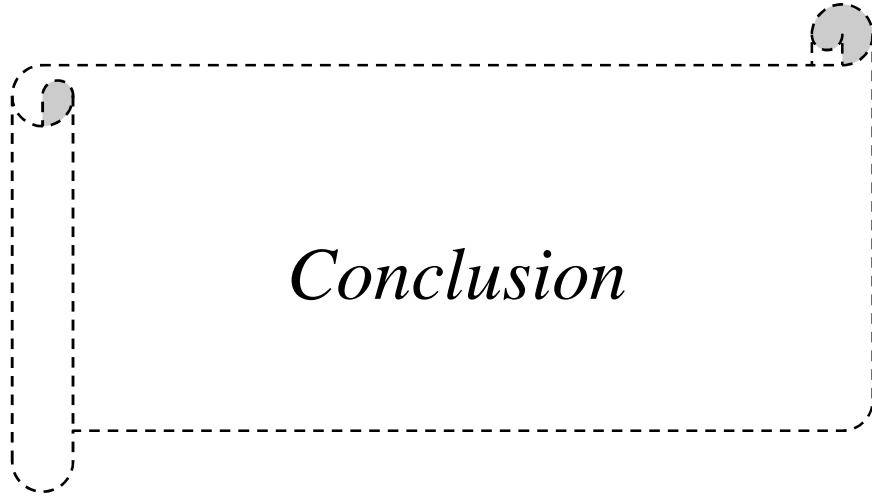


Figure V.12 : Comparaison des réponses simulées avec les données expérimentales.



Conclusion générale

Le travail entrepris dans ce mémoire avait un double objectif puisque il concerne à la fois l'étude de l'hydrodynamique et de l'adsorption. Deux approches ont été développées pour décrire les écoulements dans les réacteurs, d'une part celle qui consiste en la mesure de la hauteur du lit de particules de charbon actif et la perte de charge dans la colonne, d'autre part une approche globale basée sur la distribution des temps de séjour (DTS). Le procédé d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif a été réalisé dans un réacteur batch .

Afin de mener à bien ce projet dans les délais impartis et compte tenu de la durée des expériences, l'utilisation des méthodes conventionnelle qui reposent sur la réalisation des essais de manière séquentielle, c'est-à-dire en faisant varier les paramètres opératoires l'un après l'autre, nous paraissait impossible et non rentable. Nous avons donc opté pour une étude faisant appel à un plan d'expériences permettant d'atteindre nos objectifs de manière efficace et en un minimum d'expériences et de temps. L'avantage de cette méthode sur les méthodes traditionnelles est qu'elle permet aussi de mettre en évidence les interactions entre les différents paramètres opératoires.

Les essais réalisés dans la colonne à lit fluidisé avec une injection impulsion ont permis d'étudier l'influence des deux paramètres (Q_v , T) sur la distribution des temps de séjours à la sortie de cette colonne ainsi que la porosité et les pertes de charge du lit. L'exploitation des mesures a permis de déterminer les paramètres des modèles d'écoulement les plus appliqués pour les réacteurs tubulaires : modèle des N cuves agitées et piston dispersion. Nos expériences ont été réalisées en faisant varier la température de 20 à 40°C et le débit d'écoulement de 7,4 à 15,2 mL/s.

Les autres conditions opératoires sont gardées constantes.

La méthodologie expérimentale des surfaces de réponse utilisant un plan composite isovariant par rotation a permis de concevoir des modèle simples et fiables permettant de prédire l'influence de débit et la température sur la DTS, la perte de charge et la porosité du lit. Quatre réponses sont étudiées : la perte de charge ΔP , la porosité ϵ , le coefficient de dispersion D_z , ainsi le temps de séjours moyen (\bar{t}_s). Ce modèle de second degré élaboré par le biais d'un plan composite centré a été utilisé pour le tracé des surfaces de réponse et des isoréponse à partir desquelles nous avons pu déduire les différentes combinaisons entre les deux facteurs.

L'analyse du modèle a permis de mettre en exergue l'importance de l'effet du débit sur chacune des réponses. Ainsi à l'exception du temps de séjour moyen, toutes les réponses augmentent avec le débit d'écoulement. De façon générale, la perte de charge, la porosité du

Conclusion générale

lit fluidisé, le temps de séjours et le coefficient de dispersion évoluent dans le sens contraire a la température. En outre, il a été mis en évidence d'une forte interaction débit température sur la perte de charge.

La comparaison de la DTS expérimentale obtenue avec les DTS simulées à partir du modèle des N cuves agitées en série et du modèle piston dispersion Sur la base des valeurs calculées de R^2 et de RMSE on a pu conclure que le modèle adapté est celui de N cuves agitées.

La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur des particules de charbon actif (Identique à celui utilisé dans le lit fluidisé) a été étudiée en réacteur batch thermostaté grâce aux modèles de pseudo 1er et 2nd ordre et de la diffusion intraparticulaire de Weber et Morrits.

Compte tenu des conditions opératoires spécifiques utilisées dans les essais (concentration de BM<100mg/L, mCA= 3g/L, T=30°C, pH=6, ω =500trs/min), la comparaison des résultats des simulations avec les données expérimentales a montré que les trois modèles conviennent à priori (valeurs proches de R^2 et RMSE). En outre, sur un ensemble de 14 expériences le modèle de diffusion ajuste les données expérimentales dans 60% des cas. Il a été démontré ainsi que dans ces intervalles de variation des concentrations, la diffusion intraparticulaire est l'étape limitant. A l'instar des résultats relevés de la littérature sur l'adsorption du BM sur le CA, l'analyse des données expérimentales obtenues confirme que l'équilibre obéit au modèle de Langmuir ($R^2 \approx 94\%$ et $RMSE \approx 0,5\%$) mais aussi à celui de Freundlich ($R^2 \approx 88\%$ et $RMSE \approx 0,3\%$).

L'optimisation par les plans d'expériences nous a permis de déterminer les conditions optimales pour le fonctionnement d'un réacteur à lit fluidisé

Les valeurs de Q_v et T optimales calculées :

- $Q_v = 12,6788 \text{ mL/s}$
- $T = 40 \text{ °C}$

Correspondant à :

ΔP minimale = 0,6329 mm H₂O porosité maximale = 0,6764

t_{moy} minimal = 38,9417 (s)

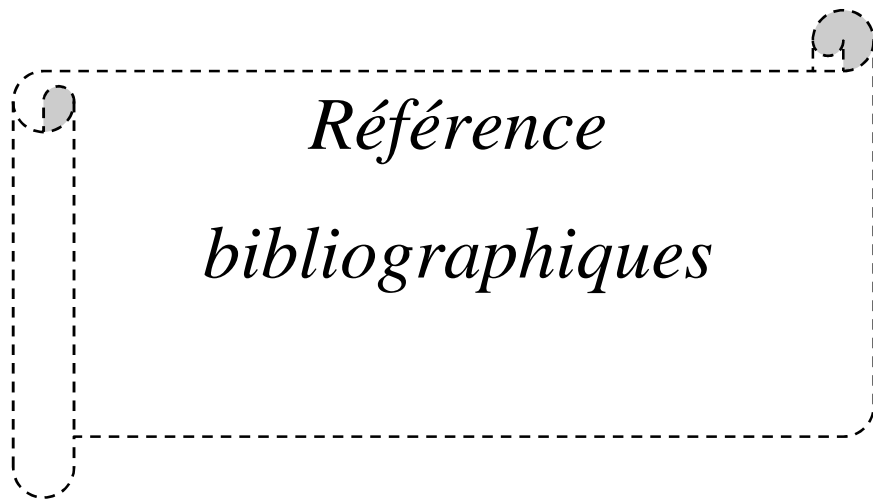
D_z minimal = 6, 7635 10⁻⁵ (m²/s)

Comme perspectives nous voudrions faire d'autres essais :

- d'adsorption pour des plages de concentration plus élevées
- d'adsorption d'autres polluants
- essayer d'autres adsorbants préparés au niveau du laboratoire

Conclusion générale

- de l'étude de l'écoulement en fonction d'autres paramètres comme :
- diamètre de la colonne
- diamètre des particules
- d'autres adsorbants A



Référence

bibliographiques

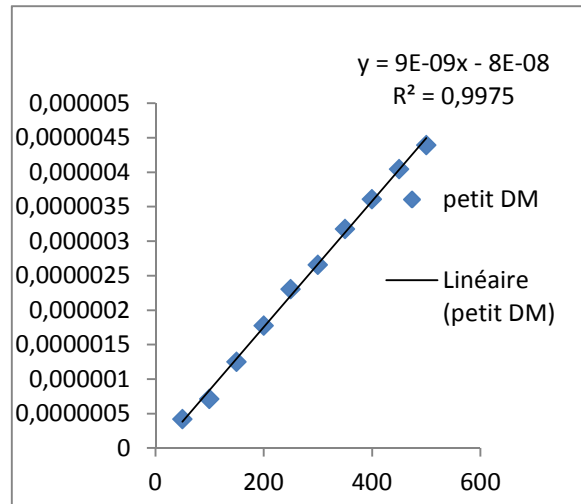
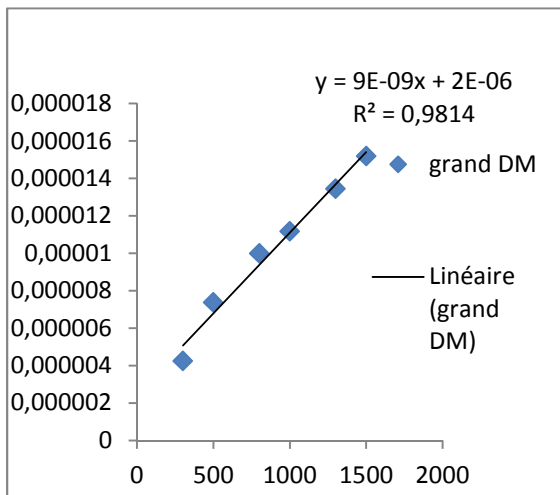


Figure V-1 : courbe d'étalonnage des débits mètres

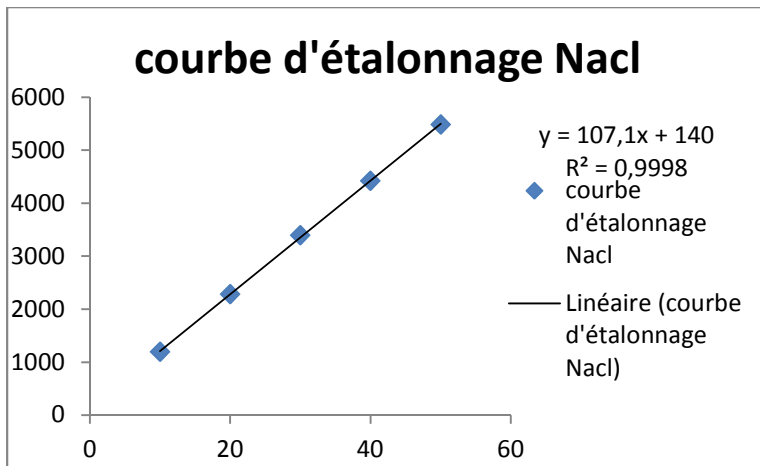


Figure V-2 : courbe d'étalonnage du conductimètre

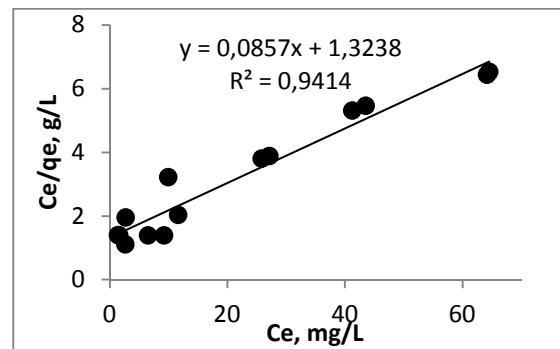
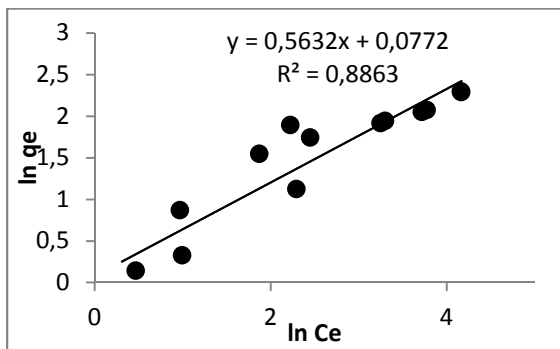


Figure -3: Comparaison des différentes isothermes théoriques à l'isotherme expérimentale.

Références bibliographiques

- [1] : Lian-Ming SUN et Francis MEUNIER, «Adsorption - Aspects Théoriques», Dossier Techniques de l'Ingénieur, Le 10/03/2003, page I-J 2 730 .
- [2] : HAMAIDI Née MAOUCHE Nassima, «Modélisation Optimisation du Procédé D'adsorption du Phénol dans un Réacteur Batch par les Plans D'expériences», Thèse de Doctorat en Sciences, Le 06 Juin 2012.
- [3] : ZEMBOUAI Idir et MANSOURI Ouahid, «Adsorption D'un Colorant Textile par Une Terre Décolorante Régénérée :Modélisation et Opimisation Par les Plans D'expériences», Mémoire de fin de Cycle, Master en Génie des Procédé, Option Génie Chimique, juin 2010.
- [4]:YAHIAOUI Nouara, «Etude de L'adsorption des Composés Phenoliques des Margines D'olives, sur Carbonates de Calcium, Hydroxyapatite et Charbon Actif», Mémoire de Magister, 02/juillet/2012,PageIV-33.
- [5]:M.SLAL, «Modélisation de L'adsorption par les Charbons Microporeux :Approches Théorique et Expérimentale», Thèse de Doctorat, Univirsité Neuchatel,2002.
- [6]:SATTERFIELD.C.N. Hétéroogeneous Catalysis, in Pratic; «Cours Dispose au Massasuchatt Institut of Technology»,(1978) .
- [7]:D. Timothy Burchell, Carbon Materials for Advanced Technologies, First edition, Timothy. Burchell,(1999).
- [8]:J. ETIENNE, «Techniques de L'ingénieur»,J2730.
- [9]:WWW.iupac. org, International Union of pure and Applied Chemistry, « Monolayer and Multilayer Adsorption:Adsorbent/fluid interface,(2002).
- [10]:M^{elle} FERGUENE Nabila,«Modélisation des Phénomènes de Transfert de Matière/Adsorption dans les Particules Poreuses»,Mémoire de Magister, 2012/2013, Page-III.
- [11]:V.CHATAIN, « Caractérisation de la Mobilisation Potentielle de L'arsenic et D'autre Constituants Inorganiques présentent dans les sol issus d'un site Minier aurifère »,Thèse de doctorat, institut National des Sciences Appliqueés de Lyon,France,2004.
- [12]:M^{elle} MASSAODENE HakimaetM^{elle}TERKI Souad, « Adsorption du NET sur une Argile Acidifiée dans un Réacteur, Batch:Equilibres, Cinétique et Optimisation par les Plans D'expériences», Mémoire de Master, 2014,Page
- [13]: Site Internet : <http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject> (INRS : ED 4263), 2005.
- [14]:ZIATI Mounir, «Adsorption et Electrosorption de l'arsenic (III) surCharbon à base de Noyaux de Dattes ActivésThermiquement et Chimiquement», Thèse de Doctorat en Sciences,UniversitéBadji Mokhtar-Annaba 2012. page27.
- [15]:BOUDRAHEM, Farouk, «Adsorption du Plomb et du Cadmium sur des Adsorbants issus de Déchets Solides d'origine Végétale», Thèse de Doctorat en Sciences, 06/09/2012.

Références bibliographiques

- [16]:BOUSBA Samia et HASSAINI Leila, «Adsorption D'un Colorant Organique sur les Phosphates Naurels Issus de la Région de Djebel Onk(Tébessa,Algérie) », Mémoire de fin de Cycle, Master en Génie des Procédé, Option Génie Chimique,2010-2011.
- [17]:BENKHANNOUCHE Nacera et LEDJERI Amina, « Adsorption Des Métaux lourds Sur le Minerai De Phosphate Naturelle de Kef Es Sennoun (Tébessa) et de L'apatite Synthétique», Mémoire de fin de Cycle, Master en Génie des Procédé, Option Chimique, juin 2013.
- [18]:DERMEL Souad et MEDJEDOUB Dihia, «Adsorption du Colorant Rouge Sandocryl par les Déchets Phosphates Algériens Beige et Noir», Mémoire de fin de Cycle,2013-2014,Page8-11 .
- [19]:YAHIAOUI Hassiba, «Modélisation et Optimisation de Procédé D'adsorption sur de Charbon Actif dans les Reacteurs a lit fixe.Application au Traitement des eaus Phénoliques»,Mémoire de magister en génie des polymères,2003.
- [20]:KHENNICHE Lamia, «Adsorption de Composes Aromatiques sur un Charbon Actif Commercial et un Charbon Actif Préparé à Partir de MARC de Cafe»,Mémoire de Magister,2007-2008,PageIII,42.
- [21]:L.S. Chan, W.H. Cheung, S.J. Allen² and G. McKay, Error Analysis of Adsorption Isotherm Models for Acid Dyes onto Bamboo Derived Activated Carbon, Chinese Journal of Chemical Engineering, 20(3) 535-542 (2012).
- [22]:BENSOUICI Moumtez, «Modélisation Numérique des Ecoulements dans unRéacteurMétallurgique à»,Mémoire de Magister,2007.
- [23]: BLANCHE DALLOZ-Dubrujeaud, ROLANDFaure, LOUESTadrisk, Guy GIRAUD, «Perte de Pression et Vitesse Minimale de Fluidisation dans un lit de Particules 2D», C. R. Acad. Sci. Paris, t. 328, Série II b, p. 231–236, 2000.
- [24]: MICHEL Houde, «Conception d'un Réacteur triphasé à Fluidisation Gaz-Solide Application à la Synthèse en continu des magnésiens d'halogénures gazeux», thèse, l'UTC, 1990.
- [25]:WEN. ChingYaung«Handbook of Fluidization and Fluid Particles Systems», Taylor and Francis group LLC, New York. Basel, 2003.
- [26]: NOUR-DINE Sabiri, «Etude de L'écoulement des Fluides Newtoniens et non Newtoniens à Travers les Milieux Poreux : Lits Fixes et Lits Fluidisés», Thèse de Doctorat, I.U.T de Saint Nazaire France, 1995.
- [27]: Elisabeth GAUZZELLE, «Mobile ParticlesSystems», vol 395,1995.
- [28]: Botterill J.S.M.: «Fluid-Bed heat Transfer», Academic Press, Londres 1975.
- [29]: Kunii D., Levenspiel O.: «Gross Behaviour of Fluidized Beds» in «Fluidization Engineering», Chap.3. Wiley, New-York 1969.
- [30]: Zabrodsky S.S.: «Hydrodynamics and Heat Transfer in Fluidized Beds». MIT Press, Cambridge, Mass. 1966.

Références bibliographiques

- [31]: Gibilaro L.J., Hossain G.: «Aggregate Behaviour of Liquid Fluidized Beds». Can. J. Chem. Eng., 64, 931 (1986).
- [32]: TsehoNirina RANDRIANARIVELO, « Etude Numérique des Interactions Hydrodynamiques Fluides/solides: Application aux Lits Fluidisés », Ecole Doctorale Des Sciences Physiques et de L'ingénieur, L'Université BORDEAUX 1, Thèse Doctorat, 2005.
- [33]: Gibilaro L.G, «Fluidization-Dynamics: the Formulation and Applications of Predictive Theory for the Fluidized State», University of L'Aquila, Italy, 2001.
- [34]: Arezki BOUNACEUR, «Interaction lit Fluidisé de Particules Solides-Rayonnement Solaire Concentré pour la Mise au Point d'un Procédé de Chauffage de Gaz à plus de 1000 K», Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines à Paris, 2008.
- [35]: Bounaceur A, «Interaction Lit Fluidisé de Particules Solides-Rayonnement Solaire Concentré pour la Mise au Point d'un procédé de Chauffage de Gaz à plus de 1000 K», thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines à Paris, 2008.
- [36]: Kunii. D et Levenspiel .O, «Fluidization Engineering», 2nd Edition Butterworth, Boston, 1990.
- [37]: K. Tannous et al, «Caractéristiques au Minimum de Fluidisation et Expansion des Couches Fluidisées de Particules de la Catégorie D de Geldart», *powdertechology*, 80, 55- 72, 1994.
- [38]: Ergun S., «Fluid Flow Through Packed Columns» *Chemical Engineering Progress*, 48, 89-94, 1952.
- [39]: Kunii D. and Levenspiel, «Fluidization Engineering», Butterworth-Heinemann, Boston, 1991.
- [40]: Wen C. Y. ET Yu Y. H. «A generalized Method for Predicting the Minimum Fluidization Velocity», *American Institute of Chemical Engineers*, 610-612, 1966.
- [41]: Babu, S. P., B. Shah, and A. Talwalkar. «Fluidization Correlations for Coal Gasification Materials-Minimum Fluidization Velocity and Fluidized Bed Expansion Ratio». *AIChESymp. Ser.* Vol. 74. No.176. 1978.
- [42]: SC. Saxena et G.J. Vogel « The Measurement of Incipient Fluidisation Velocities in a Bed of Coarse Dolomite at Temperature and Pressure», *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 55, 1977.
- [43]: P. Bourjois et P. Grenier, «The Ratio of Terminal Velocity for Spherical Particles». *Can. J. Chem. Eng* 46, 328-328, 1968.
- [44]: Nakamura, Masaaki, et al. «An Experimental Investigation of Minimum Fluidization Velocity at Elevated Temperatures and Pressures». *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 63,1, 8-13, 1985.
- [45]: Wen. ChingYaung «Handbook of Fluidization and Fluid Particles Systems», Taylor and Francis group LLC, New York. Basel, 2003
- [46]: Di Felice R., «Hydrodynamics of Liquid Fluidisation». *Chem. Eng. Sci.* 50, 8, 1213-1245,

Références bibliographiques

1995.

[47]: Richardson, J. F., and W. N. Zaki. «Fluidization and Sedimentation-Part I. » Trans. Inst. Chem. Eng 32, 38-58, 1954.

[48]: Gibilaro .L.G, «Fluidization-Dynamics: the Formulation and Applications of Predictive Theory for the Fluidized state», University of L'Aquila, Italy, 2001.

[49]: Chyang, Chien-Song, and Wen-Chih Huang. «Characteristics of Large Particle Fluidization». Journal of Chinese Institute of Chemical Engineering 19, 81-89, 1988.

[50]: V. Thonglimp et al, «Vitesse Minimale de Fluidisation et Expansion des Couches Fluidisées par un gaz», Powder Technology, 38, 233, 1984.

[51]: Bradshaw, R. D., and J. E. Myers. «Heat and Mass Transfer in Fixed and Fluidized Beds of Large particles. » AIChE Journal 9,5,590-595, 1963.

[52]: J. VILLERMAUX. Génie de la Réaction Chimique. Conception et Fonctionnement des Réacteurs. Ed. Lavoisier Tech.&Doc. 1995

[53]: H. DELMAS A.M. WILHELM Réacteurs non-idéaux Cours Ecoulements dans les Réacteurs Distribution des Temps de Séjour.

[54]: M. Faure^{1,2}, M. Furman¹, S. Corbel¹, MC. Carré¹, F. Gérardin², O. Zahraa¹, caractérisation de réacteurs photocatalytiques utilisés pour le traitement de l'air, séminaire 2008 de l'école doctorale RP2E « ingénierie des ressources, procédés, produits et Environnement », Nancy, 17 janvier 2008—ISBN 2-9518564-6-6.

[55]: O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, John Wiley, 1999.

[56] : J. Faucher « Les Plans D'expériences pour le Réglage de Commandes à base de Logique Floue » Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.

[57]: J. Goupy « Introduction aux Plans D'expériences » 2^{ème} édition, Dunod, Paris, 2001.

[58]: Lazič. Ž. R « Design of Experiments in Chemical Engineering » Wiley-VCH Verlag GmbH et CoGaA Weinheim, 2004.

[59]: Jiju. A « Design of Experiments for Engineers and Scientists » Elsevier Science and Technology Books, 2003.

[60]: Douglas. C, Montgomery. M « Design and Analysis of Experiments » Fifth Edition, John Wiley and Sons. INC, 2001.

[61]: Sado. G, Sado. M.C « Les Plans D'expériences : de L'expérimentation à L'assurance Qualité » Afnor, 2000.

[62]: Goupy. J, L. Creighton « Introduction aux Plans D'expériences » 3^{ème} édition, Dunod, Paris, 2006.

[63] : Goupy. J « Plans D'expériences pour Surface de Réponse » Dunod, Paris, 1999.

Références bibliographiques

- [64] : Ozil. P « Plans D'expériences Méthode de Taguchi » Institut National Polytechnique de Grenoble, 1997.
- [65] : Goupy. J « Pratiquer les Plans D'expériences » Dunod, Paris, 2005.
- [66] : Kafarov. V « Méthodes Cybernétiques et Technologie Chimique » Mir Moscou, 1974.
- [67] : Asmaa Bennani Karim, Badia Mounir, Mohsine Hachkar, Mina Bakasse et Abdelghani Yaacoubi, « Élimination du Colorant Basique "Bleu de Méthylène" en Solution Aqueuse par L'argile de Safi », Journal of Water Science, vol. 23, n° 4, 2010, p. 375-388.
- [68] : Susmita Dutta, Aparupa Bhattacharyya, Arnab Ganguly, Samya Gupta, Srabanti Basu « Application of Response Surface Methodology for preparation of low-cost adsorbent from citrus fruit peel and for removal of Methylene Blue », journal homepage: www.elsevier.com/locate/desal, Desalination, vol. 275, (2011), p. 26-36.
- [69] : Thyagarajan Mathialagan, Thiruvenkatachari Viraraghavan¹ and Denis Roy Cullimore², « Adsorption of Cadmium from Aqueous Solutions by Edible Mushrooms » (agaricus bisporus and lentinus edodes), water qual. res. j. canada, 2003 volume 38, no. 3, 499-514, copyright © 2003, cawq.
- [70] : A. Houas I., Bakir, M. Ksibi et E. Elaloui, « Etude de L'élimination de Bleu de Méthylène dans L'eau par le Charbon Actif Commercial CECA40 », J. Chim. Phys. (1999) 96.479486.
- [71] : A. Aarfane, A. Salhi, M. El Krati, S. Tahiri, M. Monkade, E.K. Lhadi, M. Bensitel, « Etude Cinétique et Thermodynamique de L'adsorption des Colorants Red 195 et Bleu de Méthylène en Milieu Aqueux sur les Cendres Volantes et les Mâchefers », J. Mater. Environ. Sci. 5 (6) (2014) 1927-1939.
- [72] : Athalye, A.M; S.J. Gibbs and E.N. Lightfoot, « Predictability of Chromatographic Protein Separations. Study of Size-exclusion Media with Narrow Particle Size Distributions », J. Chromatogr., 589, 71-85 (1992).

Résumé

Le travail réalisé dans ce mémoire a pour objectif l'étude de l'hydrodynamique dans un adsorbeur à lit fluidisé solide /liquide. Deux approches ont été entreprises : l'une locale basée sur la mesure de la porosité (ϵ) du lit et de la perte de charge (ΔP) dans la colonne et l'autre globale par le biais de la Distribution des temps de séjour (DTS).

Sur la base d'un plan isovariant par rotation, des essais avec une injection impulsion de traceur sont réalisés à l'entrée d'une colonne (hauteur /diamètre=52/2). La DTS, la porosité et la perte de charge sont déterminés en fonction du débit de l'écoulement (7,4 à 15,2 mL/s) et de la température (20 à 40°C). Les modèles des N cuves agitées en série et piston dispersion ont été appliqués et les valeurs de leurs paramètres ont été estimées.

Des modèles polynomiaux avec interaction ont été élaborés pour étudier l'influence de Q_v et T sur quatre réponses : $\overline{t_s}$, ΔP , le temps de séjours moyen et le coefficient de dispersion axiale. L'analyse de la variance a été effectuée grâce à Minitab 16.

Le procédé d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif a été réalisé dans un réacteur batch. La cinétique obéit au modèle de diffusion intraparticulaire alors que l'équilibre est conforme à l'isotherme de Langmuir.

Abstract

The aims of the work undertaken in this thesis is to study the hydrodynamics in a fluidized bed adsorber solid / liquid. A local approach consists of measuring the porosity of the bed (ϵ) and the pressure drop (ΔP) in the column and the global approach is based on the residence time distribution (RTD).

On the basis of a central composite rotatable design (CCRD), tests with a tracer pulse injection are performed to the input of a column (height / diameter = 52/2). RTD, porosity, and pressure drop are determined as a function of flow rate Q_v (7.4 to 15.2 mL / s) and temperature T (20-40 ° C). The models of N stirred tanks in series and plug flow dispersion were applied and the values of their parameters were estimated.

Polynomial models with interaction have been developed to study the influence of T and Q_v on four responses: ϵ , ΔP , mean residence time and axial dispersion coefficient.

Analysis of variance was performed using Minitab 16. The process of adsorption of methylene blue on the activated carbon was conducted in a batch reactor. The kinetics obeys the intraparticle diffusion model while the equilibrium is according to the Langmuir isotherm.