الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DE MEDEA

Département du Génie des Procédés et Environnement

Laboratoire de Biomatériaux et Phénoménes de Transport

# THESE DE DOCTORAT

**Présentée par**

## Hadjer BARKI

à l'Université de Médéa
pour l'obtention du titre de Docteur en Génie des Procédés
**Option : Modélisation des phénomènes de transport en sciences de l'eau et d'environnement.**

# CONTRIBUTION A LA MODELISATION DE L'ADSORPTION MULTI COMPOSANTS. ETUDE COMPARATIVE

**Membres du Jury**

| | | |
|---|---|---|
| Mr BENKORTBI Othmane | Professeur (U. de Médéa) | Président |
| Mr BOURAS Omar | Professeur (Université de Blida) | Examinateur |
| Mr HAMADACHE Mabrouk | Maître de Conférences A (U. de Médéa) | Examinateur |
| Mme KHAOUANE Latifa | Maître de Conférences A (U. de Médéa) | Directrice de thèse |
| Mr HANINI Salah | Professeur (U. de Médéa) | Co-Directeur de thèse |

**Année 2019/2020**

THÈSE



# *Dédicaces*

*À la mémoire de mon cher père,*

*À ma mère,*

*À mon mari Mahfoud,*

*À mes chères filles Alaa et Lina,*

*À mon fils Mohamed,*

*À mes sœurs Fadila, Djamila, Hamida, et Wahiba,*

*À mes frères Abderrezak, Mohamed et Abdellatif,*

*À mes beaux-parents,*

*À mes belles sœurs et beaux-frères, Khadidja, Faisa, Amina, Hadjer Toufik, Zakaria et Amine*

*À tous ceux qui m'ont soutenue de près ou de loin.*

*Hadjer.*

# *Remerciements et gratitude*

*Tout d'abord, je tiens à remercier **ALLAH** le Tout Puissant pour toutes les merveilles qu'il fait dans ma vie et pour m'avoir donné le courage, la force et la patience afin mener à bien ce modeste travail.*

*Je tiens à remercier ma directrice de thèse, Madame **Latifa KHAOUANE**, Maître de Conférences (A) à l'UYFM, qui m'a guidé avec une grande patience tout au long de l'élaboration de ce travail, pour ses aides précieuses qui ont judicieusement éclairé mon chemin vers l'aboutissement et la réussite de la concrétisation de ma thèse de Doctorat.*

*J'adresse également mes plus grands remerciements à Monsieur **Salah HANINI**, Professeur à l'UYFM et Co-directeur de ma thèse de doctorat, pour son aide, son accompagnement et son éclairage technique. Je lui dois les remerciements les plus sincères.*

*Je profite de l'occasion de la présentation de ce travail pour exprimer mes vifs remerciements à Monsieur **Othmane BENKORTBI**, Professeur à l'UYFM, pour avoir accepté de présider le jury de soutenance.*

*Je tiens également à présenter ma profonde gratitude à Monsieur **Mabrouk HAMADACHE**, Maître de Conférences (A) à l'UYFM et à Monsieur Omar BOURAS, Professeur à l'université de Blida, pour l'honneur qu'ils me font d'avoir accepté de juger ce modeste travail.*

*Merci à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant ces années de recherche et d'études. Je ne peux conclure sans un mot de remerciement à tous mes enseignants et à tous mes collègues.*

*Hadjer BARKI*

## Résumé

## Contribution à la modélisation de l'adsorption multi composants. Etude comparative.

Ce travail examine l'utilisation des réseaux de neurones, de la regression linéaire multiple et des réseaux de neurones de type Bootstrap pour la modélisation du processus d'adsorption de mélanges de gaz ($CO_2$, $CH_4$ et $N_2$) sur différents charbons actifs.

Sept modèles de réseau de neurones feed-forward, caractérisés par des structures différentes, sont construits dans le but de prédire l'adsorption de mélanges de gaz. Un ensemble de 417, 625, 143, 87, 64, 64 et 40 points de données pour RN1 à RN7 respectivement ont été utilisés pour tester les réseaux de neurones. 60%, 20% et 20% du total des données ont été utilisés, respectivement, pour l'apprentissage, la validation et le test. Pour chaque modèle, les résultats montrent un bon ajustement entre les valeurs prédites et expérimentales. De bonnes corrélations ont été trouvées (R = 0,99656 pour RN1, R = 0,99284 pour RN2, R = 0,99388 pour RN3, R = 0,99639 pour $Q_1$ pour RN4, R = 0,99472 pour $Q_2$ pour RN4, R = 0,99716 pour $Q_1$ pour RN5, R = 0,99752 pour $Q_3$ pour RN5, R = 0,99746 pour $Q_2$ pour RN6, R = 0,99783 pour $Q_3$ pour RN6, R = 0,9946 pour $Q_1$ pour RN7, R = 0,99089 pour $Q_2$ pour RN7 et R = 0,9947 pour $Q_3$ pour RN7). La comparaison entre les résultats prédits et les modèles classiques (modèle de Gibbs, modèle de Langmuir généralisé à double site et la théorie de la solution idéale adsorbée) montre que les modèles neuronaux ont donné de meilleurs résultats. De plus, les valeurs prédites par les modèles RLM pour l'adsorption étaient en accord avec les valeurs expérimentales.

La comparaison entre le modele (RNTB), le réseau neuronal singulier (RNS) et la régression linéaire multiple de type bootstrap (RLMTB) a révélé la supériorité du modèle RNTB



**Mots clés :** Charbons actifs, adsorption, mélange de gaz, modélisation, réseau de neurones.

## Summary

## Contribution to the modeling of multi components adsorption. Comparative analysis.

This work examines the use of (neural networks, Multiple Linear Regression, and bootstrapped neural networks) for modelling the adsorption process of gases mixtures ($CO_2$, $CH_4$, and $N_2$) on different activated carbons. Seven feed-forward neural network models, characterized by different structures, are constructed with the aim of predicting the adsorption of gases mixtures.

A set of 417, 625, 143, 87, 64, 64, and 40 data points for NN1 to NN7 respectively were used to test the neural networks. 60 %, 20 %, and 20 % of the total data were used, respectively, for the training, the validation, and the test of the seven models. Results show a good fit between the predicted and experimental values for each model; good correlations were found ($R$ = 0.99656 for NN1, $R$ = 0.99284 for NN2, $R$ = 0.99388 for NN3, $R$ = 0.99639 for $Q_1$ for NN4, $R$ = 0.99472 for $Q_2$ for NN4, $R$ = 0.99716 for $Q_1$ for NN5, $R$ = 0.99752 for $Q_3$ for NN5, $R$ = 0.99746 for $Q_2$ for NN6, $R$ = 0.99783 for $Q_3$ for NN6, $R$ = 0.9946 for $Q_1$ for NN7, $R$ = 0.99089 for $Q_2$ for NN7, and $R$ = 0.9947 for $Q_3$ for NN7). The comparison between the predicted results and the classical models (the Gibbs model, the Generalized dual-site Langmuir model, and the Ideal Adsorption Solution Theory) shows that the neural network models gave far better results. Moreover, the values predicted by the MLR models for the adsorption were consistent with the experimental values

The comparison between the BANN, single neural network (SNN), and bootstrap aggregated multiple linear regressions (BAMLR) revealed the superiority of the BANN model



**Keywords:** Activated carbons, adsorption, gases mixture, modelling, neural network.

## ملخص

## المساهمة في نمذجة الامتزاز متعدد المكونات. دراسة مقارنة.

يفحص هذا العمل استخدام (الشبكات العصبية، الانحدار الخطي المتعدد والشبكات العصبية المجمعة منBootstrap) لنمذجة عملية امتزاز مخاليط الغاز ($CO_2$ ، $CH_4$ و $N_2$) على مختلف أنواع الكربون المنشط

تم بناء سبعة نماذج من الشبكة العصبية ذات التغذية الأمامية، والتي تتميز بهياكل مختلفة، من أجل التنبؤ بامتصاص مخاليط الغاز. تم استخدام مجموعة من 417 و625 و143 و87 و64 و64 و40 نقطة بيانات RN1 إلى RN7 على التوالي لاختبار الشبكات العصبية. تم استخدام 60 ٪ و20 ٪ و20 ٪ من إجمالي البيانات، على التوالي، للتعلم، والتحقق من صحة واختبار النماذج السبعة. تظهر النتائج توافقًا جيدًا بين القيم المتوقعة والقيم التجريبية لكل نموذج؛ تم العثور على علاقات جيدة ( R = 0.99656 لـ RN1، R = 0.99284 لـ RN2 ، R = 0.99388 لـ RN3 ، R = 0.99639 لـ $Q_1$ لـ RN4 ، R = 0.99472 لـ $Q_2$ لـ RN4 ، R = 0.99716 لـ $Q_1$ لـ RN5 ، R = 0.99752 لـ $Q_3$ لـ RN5 ، R = 0.99746 لـ $Q_2$ لـRN6 ، R = 0.99783 لـ $Q_3$ لـRN6 ، R = 0.9946 لـ $Q_1$ لـ RN7 ، R = 0.99089 لـ $Q_2$ لـ RN7 و R = 0.9947 لـ $Q_3$ لـRN7). توضح المقارنة بين النتائج المتوقعة والنماذج الكلاسيكية (نموذج Gibbs ، ونموذج Langmuir المعمم مزدوج الموقع ونظرية المحلول المثالي الممتز) أن نماذج الشبكات العصبية أعطت نتائج أفضل بكثير . بالإضافة إلى ذلك، كانت القيم التي تنبأت بها نماذج RLM للامتزاز متوافقة مع القيم التجريبية.

كشفت المقارنة بين نموذج (RNTB) والشبكة العصبية المفردة (RNS) والشبكة الانحدارية الخطية المتعددة Bootstrap (RLMTB) عن تفوق نموذج RNTB



**كلمات مفاتيح:** الكربون المنشط، الامتزاز، خليط الغازات، النمذجة، الشبكة العصبية

# Table des matières

Abréviations……i
Nomenclatures et symboles……...ii
Liste des Tableaux……..v
Liste des figures……...vii

**Introduction générale**……..1

**Chapitre I. l'adsorption**

I.1. Introduction……..5
I.2. Définition de l'adsorption……....5
I.3. Types d'adsorption……...6
I.3.1. Adsorption physique……..7
I.3.2. Adsorption chimique……..7
I.4. Adsorbants……...8
I.5. Caractérisation des adsorbants……....8
I.5.1. Porosité……..8
I.5.2. Surface spécifique……..9
I.5.3. Distribution granulométrique……...10
I.5.4. Chaleur isostérique……...10
I.5.5. Propriétés thermophysiques……11
I.5.6. Autres caractéristiques……11
I.6. Equilibre d'adsorption monoconstituant……11
I.6.1. Capacité d'adsorption……...11
I.6.2. Isotherme d'adsorption……12
I.6.3. Approche pour les modèles d'isotherme d'adsorption……12
I.6.3.1. Approche de Langmuir……...12
a) Isotherme de Langmuir ……..12
b) Isothermes dérivées de l'isotherme de Langmuir……..14
I.6.3.2. Approche de Gibbs……17
a) Thermodynamique de la phase adsorbée……..18
b) Pression d'étalement……19
c) Isotherme de Gibbs……...21
d) Isothermes dérivées de l'équation de Gibbs……21
I.7. Equilibre d'adsorption multiconstituant……24
I.7.1. Modèle de Langmuir généralisé……..24
I.7.2. Traitement de Myers et Prausnitz……25
I.7.3. La théorie de la solution idéale adsorbée (Ideal Adsorbed Solution)……..26
I.8. Conclusion……....27

**Chapitre II. Méthodes d'apprentissages statistiques**

II.1. Introduction……..28
II.2. Méthodes d'apprentissages statistiques……28
II.2.1. Réseaux de neurones artificiels (RNA)……29
II.2.1.1. Neurone biologique ……29
II.2.1.2. Neurone formel ……29

II.2.1.3. Architecture d'un réseau de neurones……..31
II.2.1.4. Perceptrons multicouches……....31
II.2.2. Régression linéaire multiple (RLM)……....32
II.2.3. Réseaux de neurones de type Bootstrap……..33
II.2.4. Régression linéaire multiple de type Bootstrap……...33
II.3. Revue des travaux réalisés sur la modélisation du phénomène d'adsorption…...34
II.3.1. Travaux réalisés sur l'adsorption……...34
II.3.2. Travaux réalisés sur l'adsorption séquentielle (multi adsorbats)…….36
II.3.3. Travaux réalisés la modélisation de l'adsorption multicomposants……..38
II.3.4. Travaux réalisés la modélisation de l'adsorption par les réseaux de neurone artificiels……..39
II.3.5. Travaux réalisés sur la modélisation de l'adsorption par la régression linéaire multiple……42
II.4. Conclusion……44

**Chapitre III. Contribution à la modélisation de l'adsorption par les réseaux de neurones artificiels**

III.1. Introduction……46
III.2.Procédure de modélisation……..……46
III.3.Collecte des données…….....47
III.4.Développement du modèle RNA……50
III.5.Performances des modèles RNA……..…...51
III.6.Analyse de sensibilité par la méthode des"poids"……....67
III.7.Comparaisons entre les modèles RNA et les modèles classiques……70
III.7.1. Comparaison entre les modèles RNA et le modèle de Gibbs pour la prédiction de l'adsorption de gaz purs ($CO_2$, $CH_4$ et $N_2$)……70
III.7.2. Comparaison entre les modèles ANN et le modèle Gibbs pour la prédiction de l'adsorption de mélanges binaires ($CO_2/CH_4$), ($CO_2/N_2$) et ($CH_4/N_2$)...72
III.7.3. Comparaison entre le modèle RNA, le modèle de Langmuir à deux sites généralisés et la théorie TSAI pour la prédiction de l'adsorption du mélange ternaire ($CO_2$/ $CH_4$ / $N_2$)……73
III.8. Conclusion……...74

**Chapitre IV. Contribution à la modélisation de l'adsorption par la régression linéaire multiple**

IV.1. Introduction……76
IV.2. La régression linéaire multiple……76
IV.3. Performances des modèles RLM……77
IV.4. Comparaison entre les modèles RLM et les modèles RNA……....89
IV.5. Conclusion……..99

**Chapitre V. Contribution à la modélisation de l'adsorption par les réseaux de neurones de type Bootstrap**

V.1. Introduction…….. 100
V.2. Réseau de neurones de type Bootstrap (RNTB)……100
V.2.1. Procédure de modélisation……..100
V.2.1.1. Collecte des données……....100
V.2.1.2. Développement du modèle RNTB……...101
V.2.2. Les performances du modèle RNTB ……..103
V.2.3. Comparaison entre la quantité d'adsorption expérimentale et calculée par le modèle RNTB ...……108
V.2.4. Comparaison entre les modèles RNTB et RNS…..……..112
V.3. Régression linéaire multiples de type Bootstrap……115
V.4. Comparaison entre les modèles BRLMA et BRNA……..119
V.5. Conclusion……121

*TABLE DES MATIERES*

**Conclusion générale et perspectives……...122**
**Références bibliographiques……...125**
**Annexe A……...134**
**Annexe B……...136**

# Abréviations

| Symbole | Signification |
|---|---|
| **AG** | Algorithme Génétique |
| **AG-RNA** | Algorithme Génétique- Réseau de Neurones Artificiels |
| **B. E. T** | Brunauer, Emmet et Teller |
| **BD** | Base de Données |
| **BFGS** | Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno |
| **CA** | Charbon Actif |
| **DBSS** | Dodécyl Benzène Sulfonate de Sodium |
| **DLS** | Densité Locale Simplifiée |
| **DLS-PR** | Densité Locale Simplifiée –Peng–Robinson |
| **DS** | Déviation Standard |
| **EAM** | Erreur Absolue Moyenne |
| **EPM** | Erreur de Prédiction Du Modèle |
| **EQM** | Erreur Quadratique Moyenne |
| **ESA** | Energy Swing Adsorption |
| **ESP** | Erreur Standard de Prédiction |
| **FFNN** | Feed Forward Neuronal Network |
| ***IR*** | Importance Relative |
| **LE** | Langmuir Entendue |
| **PMC** | Perceptron Multicouches |
| **REQM** | Racine de l'Erreur Quadratique Moyenne |
| **RLM** | Régression Linéaire Multiple |
| **RLMI** | Régression Linéaire Multiple Individuel |
| **RLMTB** | Régression Linéaire Multiple de Type Bootstrap |
| **RN** | Réseau de Neurones |
| **RNA** | Réseau de Neurones Artificiels |
| **RNI** | Réseau de Neurones Individuels |
| **RNS** | Réseau de Neurones Singulier |
| **RNTB** | Réseau de Neurones de Type Bootstrap |
| **SAR** | Structure Activity Relationship |
| **SVM** | Support Vecteur Machine |
| **TSA** | Temperature Swing Adsorption |
| **TSIA** | Théorie de la Solution Idéale Adsorbée |
| **U.I.C.P. A** | Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée |

| Lecture | Désignation | Unité |
|---|---|---|
| ***A*** | L'air | $m^2/g$ |
| $A_a$ | Energie libre d'Helmholtz | kJ/mol |
| ***C0*** | Concentration initiale du substrat | mg/L |
| ***Ct*** | Concentration du substrat à l'instant *t* du processus d'adsorption | mg/L |
| $E_d$ | Energie d'activation | kJ/mol |
| $E_{int}$ | Energie d'interaction latérale entre deux molécules adsorbées | kJ/mol |
| $F_a$ | Energie libre | kJ/mol |
| ***G*** | Enthalpie libre de Gibbs | kJ |
| ***H*** | Enthalpie molaire | kJ/mol |
| ***K*** | Constante d'Henry | MPa |
| ***m*** | Masse d'adsorbant | g |
| ***P*** | Pression | MPa |
| ***pH*** | Mesure de l'acidité ou basicité de la solution adsorbée | (-) |
| ***Pr*** | Pression relative | MP |
| ***Q*** | Quantité adsorbée | mmol/g |
| ***Qm*** | Quantité maximale adsorbée | mmol/g |
| ***R*** | Coefficient de corrélation | (-) |
| ***S*** | Entropie | J/K |
| ***T*** | Température | K |
| ***t*** | Caractérise l'hétérogénéité du système | (-) |
| ***U*** | Energie interne | kJ/mol |
| ***V*** | Volume de solution | L |
| ***v*** | Potentiel | (-) |
| $V_{ads}$ | Vitesse d'adsorption | mol/g.min |
| $V_{dés}$ | Vitesse de désorption | mol/g.min |
| ***w*** | Poids de connexions | (-) |
| ***x*** | Entrée | (-) |
| ***y*** | Sortie | (-) |
| ***z*** | Nombre de sites adjacents occupés autour d'une molécule d'adsorbat | (-) |
| ***M*** | Masse molaire moyenne | g/mol |
| ***Mi*** | Masse molaire du composant *i* | g/mol |
| ***xi*** | Fraction molaire du composant *i* | (-) |

## Lettres Grecques

| Lecture | Désignation | Unité |
|---|---|---|
| $\alpha$ | Pente de la droite du meilleur ajustement linéaire | (-) |
| $\beta$ | Ordonnée à l'origine de la droite du meilleur ajustement linéaire | (-) |
| $\pi$ | Pression d'étalement surfacique | $MPa/m^2$ |
| $\phi$ | Pression d'étalement volumique | MPa/L |
| $\theta$ | Taux de recouvrement | (-) |
| $\mu$ | Potentiel chimique | J |

## Exposants

| Lecture | Désignation |
|---|---|
| **cal** | Calculée |
| **exp** | Expérimentale |
| **H** | Cachée (Hidden) |
| **I** | Entrée (Input) |
| **O** | Sortie (Output) |

## Indices

| Lecture | Désignation |
|---|---|
| *a* | Phase adsorbée |
| *g* | Phase gaz |
| *i* | Élément i d'un vecteur |
| *i,exp* | Élément i d'un vecteur de valeurs expérimentales |
| *i,cal* | Élément i d'un vecteur de valeurs calculées |
| *ij* | Croisement de la ligne i avec la colonne j d'une matrice |
| *j* | Élément j d'un vecteur |
| *max* | Maximum |
| *min* | Minimum |
| *s* | Adsorbant (solide) |
| $\bar{x}$ | Moyenne |

# Indications

| RN | Indication |
|---|---|
| **RN1** | Réseaux de neurones pour prédire l'adsorption de $CO_2$ pur |
| **RN2** | Réseaux de neurones pour prédire l'adsorption de $CH_4$ pur |
| **RN3** | Réseaux de neurones pour prédire l'adsorption de $N_2$ pur |
| **RN4** | Réseaux de neurones pour prédire l'adsorption de mélange binaire ($CO_2$ /$CH_4$) |
| **RN5** | Réseaux de neurones pour prédire l'adsorption de mélange binaire ($CO_2$ /$N_2$) |
| **RN6** | Réseaux de neurones pour prédire l'adsorption de mélange binaire ($CH_4$/$N_2$) |
| **RN7** | Réseaux de neurones pour prédire l'adsorption de mélange ternaire ($CO_2$/$CH_4$/$N_2$) |
| **RLM1** | Régression linéaire multiple pour prédire l'adsorption de $CO_2$ pur |
| **RLM2** | Régression linéaire multiple pour prédire l'adsorption de $CH_4$ pur |
| **RLM3** | Régression linéaire multiple pour prédire l'adsorption de $N_2$ pur |
| **RLM4** | Régression linéaire multiple pour prédire l'adsorption de mélange binaire ($CO_2$ /$CH_4$) |
| **RLM5** | Régression linéaire multiple pour prédire l'adsorption de mélange binaire ($CO_2$ /$N_2$) |
| **RLM6** | Régression linéaire multiple pour prédire l'adsorption de mélange binaire ($CH_4$/$N_2$) |
| **RLM7** | Régression linéaire multiple pour prédire l'adsorption de mélange ternaire ($CO_2$/$CH_4$/$N_2$) |

| N° Tableau | Description | Page |
|---|---|---|
| | **Chapitre 1 : l'adsorption** | |
| I.1 | Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique | 7 |
| I.2 | Répartition des pores d'un adsorbant | 9 |
| I.3 | Équations d'isothermes obtenues à l'aide de l'équation de Gibbs et d'une équation d'état | 24 |
| | **Chapitre II : Méthodes d'apprentissage statistiques** | |
| II.1 | Fonctions de transfert usuelles, $a = f(x)$ | 31 |
| | **Chapitre III : Contribution à la modélisation de l'adsorption par les réseaux de neurones artificiels** | |
| III.1 | Bases de données expérimentales | 47 |
| III.2 | Tailles des bases de données | 48 |
| III.3 | Analyse statistique des données des entrées et des sorties | 49 |
| III.4 | Structure des modèles RNs optimisés. | 52 |
| III.5 | Vecteurs de régression linéaire [équation linéaire : $Y$cal = $\alpha Y$exp + $\beta$, avec α (pente), β (ordonnée à l'origine), $R$ (coefficient de corrélation)] et la racine de l'erreur quadratique moyenne (*REQM*) | 60 |
| III.6 | Poids et biais du RN1 optimal. | 61 |
| III.7 | Poids et biais du RN2 optimal. | 62 |
| III.8 | Poids et biais du RN3 optimal. | 62 |
| III.9 | Poids et biais du RN4 optimal. | 63 |
| III.10 | Poids et biais du RN5 optimal. | 63 |
| III.11 | Poids et biais du RN6 optimal | 64 |
| III.12 | Poids et biais du RN7 optimal. | 64 |
| III.13 | Comparaison entre les modèles RNA et le modèle de Gibbs pour l'adsorption de gaz purs. | 71 |
| III.14 | Écarts relatifs moyens entre les équilibres d'adsorption du mélange de gaz ternaires prédits et mesurés sur le CA Norit R1 à T = 298 K. | 74 |

**Chapitre IV : Contribution à la modélisation de l'adsorption par la régression linéaire multiple.**


| | | |
|---|---|---|
| IV.1 | Modèles RLM | 76 |
| IV.2 | Vecteurs de régression linéaire issue de l'équation linéaire : [équation linéaire $Y$cal = $\alpha Y$exp + $\beta$, avec α (pente), $\beta$ (ordonnée à l'origine), $R$ (coefficient de corrélation)], l'erreur absolue moyenne *(EAM*), la racine de l'erreur quadratique moyenne (*REQM*) et l'erreur standard de prédiction (*ESP*) | 87 |
| IV.3 | Valeurs de t-test et P-value pour RLM1 | 87 |
| IV.4 | Valeurs de t-test et P-value pour RLM2 | 87 |
| IV.5 | Valeurs de t-test et P-value pour RLM3 | 88 |
| IV.6 | Valeurs de t-test et P-value pour RLM4 | 88 |
| IV.7 | Valeurs de t-test et P-value pour RLM5 | 88 |
| IV.8 | Valeurs de t-test et P-value pour RLM6 | 89 |
| IV.9 | Valeurs de t-test et P-value pour RLM7 | 89 |


**Chapitre V : Contribution à la modélisation de l'adsorption par les réseaux de neurones de type Bootstrap**


| | | |
|---|---|---|
| V.1 | Analyse statistique des données des entrées et de sortie | 101 |
| V.2 | Structures des modèles RNI et RNS optimisés | 103 |
| V.3 | Erreurs réseau de neurones singulier et de réseaux de neurones individuels | 104 |
| V.4 | Performances de RNTB (empiler 10 réseaux) et RNS en termes de (*R, REQM EAM, EPM, ESP)* | 115 |

| Figure | | Page |
|---|---|---|
| | **Chapitre 1 : L'adsorption** | |
| **I.1** | Description schématique de l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide | 6 |
| **I.2** | Types d'adsorption | 6 |
| **I.3** | Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant | 9 |
| | **Chapitre II : Méthodes d'apprentissages statistiques** | |
| **II.1** | Neurone biologique | 29 |
| **II.2** | Neurone formel | 30 |
| **II.3** | Structure d'un réseau de neurones non bouclé | 32 |
| **II.4** | Réseaux de neurones de type Bootstrap | 33 |
| **II.5** | Représentation schématique de régression linéaire multiple de type Bootstrap | 34 |
| **II.6** | Nombre de publications traitant l'adsorption | 36 |
| **II.7** | Nombre de publications traitant l'adsorption multi composants | 38 |
| **II.8** | Nombre de publications traitant la modélisation de l'adsorption multi composants | 39 |
| **II.9** | Nombre de publications traitant la modélisation de l'adsorption par les réseaux de neurone artificiels | 42 |
| **II.10** | Nombre de publications traitant la modélisation de l'adsorption par la régression linéaire multiple | 44 |

**Chapitre III : Contribution à la modélisation de l'adsorption par les réseaux de neurones artificiels**


| | | |
|---|---|---|
| **III.1** | Représentation des pourcentages de division des bases de données | 51 |
| **III.2** | Comparaison des valeurs expérimentales et calculées pour l'ensemble de données totale : (a) RN1, (b) RN2, (c) RN3. | 54 |
| **III.3** | Comparaison des valeurs expérimentales et calculées pour l'ensemble de données totale de RN4 (a) *Q*1, (b) *Q*2. | 55 |
| **III.4** | Comparaison des valeurs expérimentales et calculées pour l'ensemble de données totale de RN5 (a) *Q*1, (b) *Q*3 | 56 |
| **III.5** | Comparaison des valeurs expérimentales et calculées pour l'ensemble de données totale de RN6 (a) *Q*2, (b) *Q*3 | 57 |
| **III.6** | Comparaison des valeurs expérimentales et calculées pour l'ensemble de données totale de RN7 (a) *Q*2, (b) *Q*3, et (c) *Q*3. | 59 |
| **III.7** | Architecture finale du réseau de neurone optimal de type feedforward (RN1, RN2, RN3) pour la prédiction de l'adsorption des gaz purs ($CO_2$, $CH_4$ et $N_2$) | 65 |
| **III.8** | Architecture finale du réseau de neurone optimal de type feedforward (RN4, RN5, RN6) pour la prédiction de l'adsorption des mélanges gazeux binaires. | 66 |
| **III.9** | Architecture finale du réseau de neurone optimal de type feedforward (RN7) pour la prédiction de l'adsorption de mélange gazeux ternaire. | 67 |
| **III.10** | Organigramme de la méthode des "poids" | 68 |
| **III.11** | Importance relative (IR) de chaque variable d'entrée sur l'adsorption : (a) RN1, (b) RN2, (c) RN3, (d) RN4, (e) RN5, (f) RN6, (g) RN7. | 70 |
| **III.12** | Adsorption de mélange (méthane / $CO_2$) sur le charbon actif sec à 318,2 K. Prédiction des données avec le modèle de Gibbs et RNA. | 72 |
| **III.13** | Adsorption de mélange (azote / $CO_2$) sur le charbon actif sec à 318,2 K. Prédiction des données avec le modèle de Gibbs et RNA | 72 |
| **III.14** | Adsorption de mélange (méthane / azote) sur charbon actif sec à 318,2 K. Prédiction des données avec le modèle de Gibbs et RNA | 73 |

**Chapitre IV : Contribution à la modélisation de l'adsorption par la régression linéaire multiple**


| | | |
|---|---|---|
| **IV.1** | Les valeurs calculées vs. Les valeurs expérimentales pour l'ensemble de données totale : (a) RLM1, (b) RLM2, (c) RLM3. | 80 |
| **IV.2** | Model RLM4. Les valeurs calculées vs. Les valeurs expérimentales pour l'ensemble de données totale (a) Pour *Q1*et (b) pour *Q2*. | 82 |
| **IV.3** | Model RLM5. Les valeurs calculées vs. Les valeurs expérimentales pour l'ensemble de données totale (a) Pour *Q1*et (b) pour *Q3*. | 83 |
| **IV.4** | Model RLM6. Les valeurs calculées vs. Les valeurs expérimentales pour l'ensemble de données totale (a) Pour *Q2* et (b) pour *Q3*. | 84 |
| **IV.5** | Model RLM7. Les valeurs calculées vs. Les valeurs expérimentales pour l'ensemble de données totale (a) Pour *Q1*, (b) pour *Q2*, et (c) pour *Q3*. | 86 |
| **IV.6** | Représentation graphique des résidus en fonction de la quantité d'adsorption expérimentale de $CO_2$ pur. | 90 |
| **IV.7** | Représentation graphique des résidus en fonction de la quantité d'adsorption expérimentale de $CH_4$ pur. | 90 |
| **IV.8** | Représentation graphique des résidus en fonction de la quantité d'adsorption expérimentale de $N_2$ pur. | 91 |
| **IV.9** | Représentations graphiques des résidus en fonction des quantités d'adsorption expérimentales du mélange binaire ($CO_2$, $CH_4$). | 92 |
| **IV.10** | Représentations graphiques des résidus en fonction des quantités d'adsorption expérimentales du mélange binaire ($CO_2$, $N_2$). | 93 |
| **IV.11** | Représentations graphiques des résidus en fonction des quantités d'adsorption expérimentales du mélange binaire ($CH_4$, $N_2$). | 94 |
| **IV.12** | Représentations graphiques des résidus en fonction des quantités d'adsorption expérimentales du mélange ternaire ($CO_2$, $CH_4$, $N_2$). | 95 |
| **IV.13** | Comparaisons des résultats des modèles RNA et des modèles RLM pour l'adsorption des gaz pur : (a) *EAM*, (b) *REQM*, (c) *ESP*. | 96 |
| **IV.14** | Comparaisons des résultats des modèles RNA et des modèles RLM pour l'adsorption des mélanges gazeux binaires : (a) *EAM*, (b) *REQM*, (c) *ESP* | 97 |
| **IV.15** | Comparaisons des résultats des modèles RNA et des modèles RLM pour l'adsorption de mélange gazeux ternaire : (a) *EAM*, (b) *REQM*, (c) *ESP* | 98 |

**Chapitre V : Contribution à la modélisation de l'adsorption par les réseaux de neurones de type Bootstrap**


**V.1** Représentation schématique de la procédure utilisée dans la conception et l'optimisation de l'architecture de RNI, RNS et RNTB 102

**V.2** Coefficient de corrélation et erreurs obtenues pour chaque réseau de neurones individuel : (a) *R*, (b) *REQM*, (c) *EAM*, (d) *EPM*, (e) *ESP*. 107

**V.3** Comparaison entre la quantité d'adsorption prédite par le modèle RNTB et la quantité d'adsorption expérimentale en fonction de la surface spécifique 108

**V.4** Comparaison entre la quantité d'adsorption prédite par le modèle RNTB et la quantité d'adsorption expérimentale en fonction du volume des micropores 109

**V.5** Comparaison entre la quantité d'adsorption prédite par le modèle RNTB et la quantité d'adsorption expérimentale en fonction de la masse molaire moyenne. 110

**V.6** Comparaison entre la quantité d'adsorption prédite par le modèle RNTB et la quantité d'adsorption expérimentale en fonction de la température. 111

**V.7** Comparaison entre la quantité d'adsorption prédite par le modèle RNTB et la quantité d'adsorption expérimentale en fonction de la pression. 112

**V.8** Comparaison ente les valeurs expérimentales et calculées pour l'ensemble des données de l'ensemble de test : (a) RNTB, (b) RNS 113

**V.9** Comparaison ente les valeurs expérimentales et calculées pour l'ensemble des données de l'ensemble de validation : (a) RNTB, (b) RNS 114

**V.10** Valeurs prévues par rapport aux valeurs observées pour le modèle RLMTB : (a) ensemble de test, (b) ensemble de validation 119

**V.11** *EAM*, *REQM* et *ESP* de réseaux de neurones de type Bootstrap "RNTB" et régression linéaire multiple de type Bootstrap "RLMTB" (empilage de 10 réseaux) : (a) données de test, (b) données de validation. 120


**Annexe A**


**1** Interprétation des isothermes d'adsorption physique. 133

**2** Classification des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption**.** 135

**Annexe B**

**1** Capture d'écran du logiciel STATISTICA 136
**2** Capture d'écran du logiciel MATLAB R2013a. 136

# *Introduction générale*

La plupart des applications de solides dans l'industrie impliquent des matériaux poreux et des processus d'adsorption (Álvarez-Gutiérrez et al., 2017). L'équilibre d'adsorption multi composant est la base théorique de la conception d'un processus de séparation basé sur l'adsorption (Qiao et al., 2000; Zhou et al., 2005).

La séparation de mélanges gazeux est une opération de première importance dans l'industrie. En effet, elle couvre des domaines aussi larges que la production de gaz pur (azote, oxygène, etc.), et la protection de l'environnement (Goetz et al., 2006). L'adsorption représente un processus important pour les procédés de séparation et de purification dans de nombreux domaines de l'industrie chimique (Beutekamp and Harting, 2002; King, 1980). L'adsorption a été largement utilisée en chimie environnementale à cause de son coût relativement bas, de sa simplicité de conception et de sa capacité à adsorber une gamme de polluants à faible concentration (Dong et al., 2010; Rebouh et al., 2016). Le charbon actif est le support adsorbant modifié le plus utilisé et le plus efficace du fait de sa surface spécifique élevée, de sa faible réactivité acide / base, de sa nature thermodynamiquement stable et de sa structure poreuse à contrôlabilité élevée, comparable à celle d'autres adsorbants tels que la zéolite et la silice. De plus, il peut être produit en grande quantité à moindre coût (Yi et al., 2013).

Une évaluation précise de l'équilibre et de la cinétique d'adsorption est très importante pour la conception et le fonctionnement de processus basés sur l'adsorption. De nombreux chercheurs ont proposé un certain nombre de modèles pour prédire les équilibres d'adsorption (Hwang et al., 1991), tels que le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich, le modèle de Sips et le modèle de Toth. Ces modèles sont utilisés pour prédire uniquement l'adsorption du système à composants purs. Par conséquent, des modèles mathématiques ont été développés pour prédire l'équilibre d'adsorption multicomposants sur la base des informations d'adsorption de chaque composant, tels que le modèle de Langmuir étendu ou généralisé (LE), la théorie de la solution d'adsorption idéale, la théorie du potentiel de Polanyi, et d'autres modèles classiques. Chaque modèle a connu un certain succès et a également été limité à quelques systèmes spécifiques (Zhou et al., 2005). Pour éviter ces limitations,

il est proposé d'appliquer des modèles sans hypothèse come le modèle DLS (Hasanzadeh et al., 2010), la méthodologie de surface de réponse (MSR) et les réseaux de neurones artificiel (RNA) (Ghosh et al., 2015). Les réseaux de neurones artificiels RNA sont l'un des outils non traditionnels basés sur des données pour modéliser le processus d'adsorption. La révolution de l'informatique et le développement de nouvelles méthodes de calcul numérique basées sur l'intelligence artificielle et les sciences cognitives ont donné naissance durant les dernières décennies à de nouvelles méthodes de calcul et de modélisation telles que les réseaux de neurones artificiels "RNA", les algorithmes génétiques et la logique floue. L'efficacité, la fiabilité et la robustesse de ces méthodes par rapport aux difficultés de l'utilisation des approches classiques, ont été prouvées par leurs nombreuses applications dans le domaine du génie des procédés (Bouamar et Ladjal 2007). Le principal avantage des RNA, comparé aux modèles de connaissance classique, est leur capacité à modéliser ces procédés sans avoir une connaissance approfondie de la phénoménologie mise en jeu. Un autre avantage important des RNA, comparé à d'autres approximateurs universels tels que les régressions linéaires ou polynomiales, est qu'ils sont des approximateurs non-linéaires parcimonieux, permettant une modélisation de procédés non-linéaires quel que soit le nombre de paramètres indépendants utilisés (Dreyfus et al. 2002).

Les réseaux de neurones artificiels (RNA) et les régressions linéaires multiples (RLM) sont très appliqués dans le domaine du génie des procédés en raison de la précision des résultats qu'ils produisent et de la simplicité relative de la mise en œuvre. Aussi, beaucoup de travaux de recherche utilisent les RNA et RLM comme moyen de calcul des phénomènes d'adsorption. La modélisation RNA a été utilisée avec succès pour le processus d'adsorption au cours de la dernière décennie (Shahryari et al., 2013). Les réseaux de neurones Feedforward ont été utilisés avec succès dans de nombreuses applications liées à l'adsorption (Bulsari and Palosaari, 1993).

L'objectif de ce travail est l'application des RN de type feedforward, la régression linéaire multiple, les réseaux de neurones de type Bootstrap RNTB, et la régression linéaire multiple de type Bootstrap pour modéliser l'adsorption de

composés pur et de mélanges. Ainsi, nous avons organisé cette thèse en cinq chapitres:

- Le premier chapitre est dédié aux généralités sur l'adsorption et ses mécanismes, aux caractéristiques des adsorbants, aux isothermes et aux différents modèles classiques utilisés pour prédire l'adsorption des composés purs et des mélanges.
- Le second chapitre est consacré à la présentation de la revue critique des travaux réalisés sur la modélisation du phénomène d'adsorption. De plus, on y relatera des généralités sur les méthodes d'apprentissage statistiques (les réseaux de neurones artificiels, la régression linéaire multiple, les réseaux de neurones de type Bootstrap, et la régression linéaire multiple de type Bootstrap).
- Nous présenterons dans le troisième chapitre, les matériels et les différentes procédures de modélisations RNA utilisées. Il comptera trois axes : le premier axe sera consacré aux bases de données collectées el leurs analyses statistiques. Dans le deuxième axe, on présentera la technique la plus courante pour prédire l'adsorption (les réseaux de neurones artificiels (RNA), ainsi que l'analyse de sensibilité basée sur la méthode des "poids". Le troisième et dernier axe traitera la comparaison des résultats obtenus avec ceux de la modélisation initiée par les modèles classique d'adsorption.
- Le quatrième chapitre est dévolu à la modélisation de l'adsorption par la régression linéaire multiple. Il comportera deux axes : le premier axe sera consacré aux performances des modèles RLM obtenus. Dans le deuxième axe, on présentera une comparaison entre les résultats des modèles RN obtenus et ceux des modèles RLM obtenus.
- Dans le cinquième et dernier chapitre, les différents résultats prometteurs obtenus par le modèle RNTB seront discutés. Ce chapitre est organisé en quatre parties : on présentera dans la première partie, les résultats de l'analyse statistique de la base de données ainsi que la méthodologie suivie pour prédire l'adsorption par les modèles RNTB. La deuxième partie est consacrée aux performances du modèle RNTB. Dans la troisième partie, on comparera les résultats de RNTB optimisé et ceux du RN. Dans la quatrième partie, il sera

question de la présentation des performances du modèle RLMTB ainsi que de la comparaison entre les deux modèles utilisés pour prédire l'adsorption que sont le modèle RNTB et le modèle RLMTB.

Les conclusions tirées de ce travail ainsi que les études qui peuvent être envisagées à l'avenir sont présentées à la fin de cette thèse.

# *Chapitre I*
# *L'adsorption*

## I.1. Introduction

De nos jours, le phénomène d'adsorption est devenu un outil utile pour la purification et la séparation de toute substance indésirable. Il trouve son application dans différentes industries (pétrolière, chimique, pharmaceutique, etc…) et contribue amplement à résoudre des problèmes de pollution et notamment celle de l'eau (Aksu, 2005).

De nombreux travaux scientifiques sur l'adsorption en systèmes mono composés simples ont été réalisés dans différents laboratoires de différents horizons. C'est ainsi que plusieurs types d'adsorbants d'origines naturelles (zéolites, argiles naturelles, etc…) ou synthétiques (charbons actifs, argiles pontées, gels de silice, résines, etc…) ont été préparés et testés dans l'adsorption de plusieurs micropolluants organiques (phénols, acides humiques, colorants, pesticides, etc…) et inorganiques notamment les métaux lourds, et dans l'adsorption des gazs. En revanche, la littérature scientifique ne nous offre que très peu de travaux sur l'adsorption en systèmes multi-composés.

De façon très générale, les différents travaux relatifs à l'adsorption compétitive en systèmes multi-composés (principalement les mélanges binaires) ont mis l'accent sur les influences de certains paramètres comme la solubilité, le pH, la température, la nature de l'adsorbat, le rapport molaire adsorbat/co-adsorbat, et les propriétés hydrophobiques et organophiliques des différents adsorbants utilisés (Hamidouche, 2015).

Ce chapitre présente brièvement les différents phénomènes nécessaires à l'étude de l'adsorption. Après une présentation générale sur l'adsorption, sur les types d'adsorption et les caractéristiques des adsorbants, les équilibres d'adsorption permettant de décrire les variations des quantités adsorbées en fonction de différents paramètres opératoires sont présentés**.**

## I.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant (Manole creangã, 2007). La Figure I.1 est une représentation schématique de ce phénomène. Les molécules de gaz s'adsorbent selon divers processus plus ou moins complexes et intenses (Ettlili, 2008).

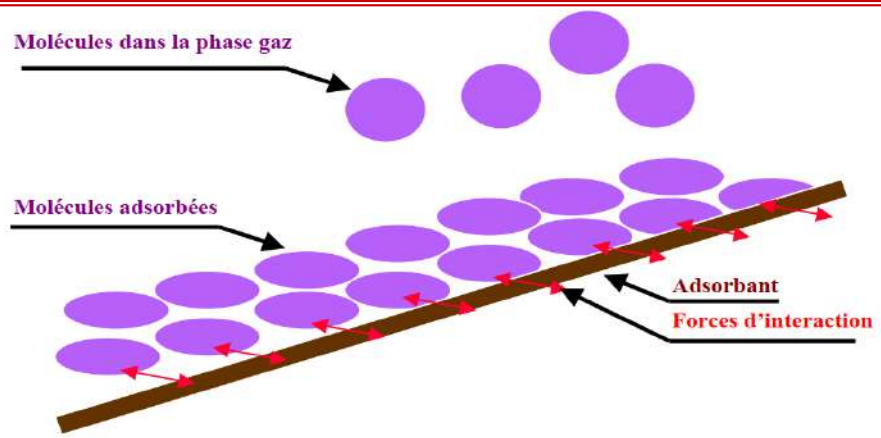



**Figure I.1.** description schématique de l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide (Ettlili, 2008).

## I.3. Types d'adsorption

L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (Figure I.2) (Manole creangã, 2007).

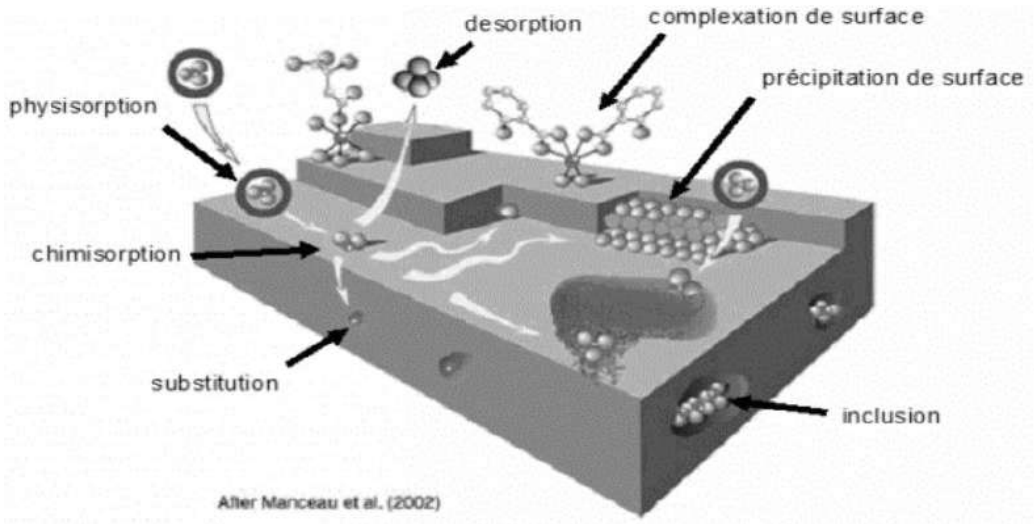



**Figure I.2**. Types d'adsorption (Manceau et al., 2002).

### I.3.1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ/mol et considérée comme faible : la désorption peut donc être totale (Manole creangã, 2007).

### I.3.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée: les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ/mol : la désorption est difficile. L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide (Manole creangã, 2007). Le Tableau I.1 regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

**Tableau I.1**. Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Nouacer, 2015).

| **Propriétés** | **Adsorption physique** | **Adsorption chimique** |
|---|---|---|
| **Température du processus** | Relativement basse | Plus élevé |
| **Chaleur d'adsorption** | 5 kcal/mol environ | 10 kcal/mol environ |
| **Liaison** | Physique Van der Waals | Chimique |
| **Cinétique** | Rapide, réversible | Lente, irréversible |
| **Spécificité** | Processus non spécifique | Processus très spécifique |
| **Désorption** | Facile | Difficile |
| **Couches formées** | Mono ou multicouches | Uniquement monocouche |

## I.4. Adsorbants

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (Clausse, 2003). Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 $m^2/g$ et jusqu'à plus de 1000 $m^2/g$ (Nouacer, 2015) afin de maximiser la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse d'adsorbant) (Clausse, 2003).

Il existe de nombreuses variétés d'adsorbants, tout matériau poreux pouvant être utilisé (Clausse, 2003). Le choix d'un adsorbant dépend de beaucoup de critères à commencer par sa capacité d'adsorption et la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption est elle-même fonction de la concentration de l'adsorbat et des conditions opératoires lors de l'adsorption (température, pression, composition du gaz à traiter, etc…). Un critère également très déterminant est le degré de sélectivité souhaité. Les propriétés mécaniques et thermiques de l'adsorbant doivent aussi être prises en compte : résistance mécanique, chaleur d'adsorption, résistance thermique, conductivité thermique, etc… Enfin, le prix de l'adsorbant constitue aussi l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant (Ponec et al., 1974).

Ce choix est souvent limité à des matériaux poreux dont les plus traditionnels sont les charbons actifs, les alumines activées, les gels de silice, les argiles activées et les zéolites. Il s'agit d'adsorbants physiques qui sont de loin les plus utilisés. Des adsorbants chimiques suscitent néanmoins de plus en plus d'intérêt (Ettlili, 2008).

## I.5. Caractérisation des adsorbants

La principale caractéristique d'un adsorbant pour les solides poreux est sa porosité. Cette caractéristique est souvent plus importante que les propriétés chimiques de l'adsorbant. Elle comprend le volume des pores, leur distribution de taille ainsi que la surface spécifique.

### I.5.1. Porosité

La porosité se traduit par l'existence de pores plus ou moins tortueux parcourant le volume brut du solide. Les pores ont généralement des diamètres pouvant aller de 5 à plusieurs centaines d'Ångströms (Ettlili, 2008). La classification des pores proposée par Dubinin (Dubinin, 1979) et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et

Appliquée (U.I.C.P.A.), est fondée sur leurs tailles (Tableau I.2). Trois catégories de pores ont été définies :

- Les *micropores* dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- Les *mésopores* dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- Les *macropores* dont le rayon est supérieur à 50 nm.

**Tableau I.2.** Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979).

| Désignation | Rayon moyen des pores (nm) | Volume poreux ($cm^3/g$) | Surface spécifique ($m^2/g$) |
|---|---|---|---|
| **Micropores** | < 2 | 0,2 – 0,6 | 400 – 900 |
| **Mésopores** | 2 – 50 | 0,02 – 0,1 | 20 – 70 |
| **Macropores** | > 50 | 0,2 – 0,8 | 0,5 - 2 |

### I.5.2. Surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (en $m^2/g$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure I.3).

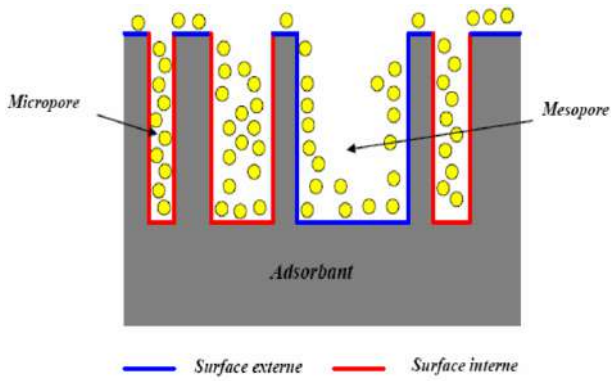



**Figure I.3.** Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant (Gregg et Sing, 1982).

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des

mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200 $m^2/g$ environ (Gregg et Sing, 1982).

### I.5.3. Distribution granulométrique

La distribution en taille de l'adsorbant ou sa granulométrie conditionne la perte de charge du lit. C'est pour cela que sa détermination est très importante. Généralement, la méthode d'analyse granulométrique utilisée diffère selon la taille des particules à étudier.

Parmi ces méthodes on pourrait citer :

- La diffraction de la lumière pour les particules de taille comprise entre 100 nm et 1mm.
- La sédimentation pour les poudres de taille comprise entre 10 nm et 300 µm pour la voie humide.
- La corrélation des photons pour les poudres de taille variant entre 2nm et 500nm.
- L'analyse d'images pour toutes tailles mais présentant un intérêt particulier pour les particules non-sphériques (Do, 1998).

### I.5.4. Chaleur isostérique :

La chaleur isostérique d'adsorption est une propriété thermodynamique spécifique pour un couple adsorbant-adsorbat. C'est le rapport entre une variation infinitésimale de l'enthalpie de l'adsorbant et la variation infinitésimale de la quantité adsorbée, qui lui correspond (Do, 1998). Elle constitue une variable clef lors de l'étude et de la conception d'un procédé d'adsorption.

L'information sur la chaleur dégagée au cours de l'adsorption est très importante dans l'étude et la compréhension de la cinétique de cette dernière. En effet, une partie de cette chaleur est directement absorbée par l'adsorbant. L'autre partie est dissipée vers le milieu qui l'entoure. La partie de la chaleur qui est absorbée par le solide fait augmenter la température de ce dernier. Cette augmentation de la température de l'adsorbant entraine une diminution de la cinétique de l'adsorption. Ensuite, la vitesse de l'adsorption sera contrôlée par la vitesse de refroidissement de l'adsorbant. Ainsi, la connaissance de la chaleur isostérique est essentielle dans l'étude de la cinétique d'adsorption (Do, 1998).

### I.5.5. Propriétés thermophysiques

Parmi les propriétés thermophysiques d'un adsorbant, la conductivité thermique est l'une des plus importantes, en particulier dans le cas des adsorbants régénérés par chauffage (TSA et ESA). Il s'agit d'une grandeur physique qui caractérise le comportement du matériau lors du transfert de chaleur par conduction. Elle représente la quantité de chaleur transférée par unité de surface et par unité de temps sous un gradient de température (Ettlili, 2008).

### I.5.6. Autres caractéristiques

En plus de la mesure du volume poreux, de la distribution en taille des pores et de la surface spécifique, il est important de déterminer la masse volumique apparente de l'adsorbant. C'est celle-ci qui permet d'estimer la masse d'adsorbant à mettre en œuvre dans un procédé d'adsorption et la taille de ce dernier. Ensuite, à l'aide de la capacité d'adsorption, il est possible d'évaluer la durée de cycle du lit d'adsorbant. La connaissance de la conductivité électrique est tout particulièrement importante dans le cas de la désorption par effet Joule. Pour une meilleure compréhension et une meilleure maitrise de la cinétique d'adsorption, il faut disposer des coefficients de transfert de matière dans l'adsorbant. D'autres propriétés de l'adsorbant et en particulier ses propriétés mécaniques comme la dureté sont très déterminantes dans la durée de vie du procédé d'adsorption et tout particulièrement dans le cas des lits mobiles ou des lits fluidisés (Ettlili, 2008).

## I.6. Equilibre d'adsorption monoconstituant

L'information sur l'équilibre d'adsorption est indispensable dans l'étude de la cinétique d'adsorption comme pour l'analyse et la compréhension des résultats expérimentaux notamment en colonnes. Elle l'est également pour le dimensionnement de procédés d'adsorption à l'échelle industrielle mais aussi de pilotes à l'échelle laboratoire (Yang, 1987).

### I.6.1. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc…) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure

et type de particules, le constituant etc…). Elle peut être généralement exprimée par la relation (I.1) (Bellir, 2002; Monarrez, 2004) :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad \textbf{(I.1)}$$

### I.6.2. Isotherme d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est généralement représenté par une courbe dite isotherme d'adsorption. Cette dernière n'est autre que la variation, à une température constante, de la quantité *Q* adsorbée ou fixée par un solide en fonction de la pression *P* du composé à adsorber à l'équilibre d'adsorption. Pour un système gaz-solide donné, la quantité adsorbée *Q* à l'équilibre est fonction de la température et de la pression : *Q = (P, T)* (Yang, 1987). Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi 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 (Manole creangã, 2007; Piscopo, 2002). Les différents types des isothermes d'adsorption sont représentés dans l'annexe A (Annexe A).

### I.6.3. Approche pour les modèles d'isotherme d'adsorption

#### I.6.3.1. Approche de Langmuir

##### *I.6.3.1.1. Isotherme de Langmuir*

L'isotherme de Langmuir reste, de nos jours, l'un des modèles formellement le plus simple pour décrire la physisorption et la chimisorption. Il s'agit d'une vision dynamique du processus d'adsorption local.

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes (Langmuir, 1918) :

- Chaque molécule adsorbée occupe un site actif bien localisé
- Un site actif ne peut contenir qu'une et une seule particule adsorbable
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents
- Il n'y a aucune interaction entre deux particules adsorbées sur des sites voisins

L'isotherme de Langmuir est obtenue en considérant qu'à l'équilibre les vitesses d'adsorption $V_{ads}$ et de désorption $V_{dés}$ sont égales.

Etant donné qu'un site occupé par une particule adsorbable devient inaccessible pour une autre particule, la vitesse d'adsorption $V_{ads}$ est proportionnelle au nombre de sites libres et à la fréquence de collision des molécules avec la surface.

$$V_{ads} = \alpha \cdot \gamma \cdot (1 - \theta) \quad \textbf{(I.2)}$$

Où $\alpha$ est la probabilité d'adhésion à la surface, $\theta$ le taux de recouvrement de l'adsorbant et $\gamma$ la fréquence de collision des molécules de gaz sur la surface de l'adsorbant

La fréquence de collision est donnée par la théorie cinétique des gaz selon :

$$\gamma = \frac{P}{\sqrt{2\pi MkT}} \quad \textbf{(I.3)}$$

La désorption peut être caractérisée en termes d'énergie d'activation où chaque particule adsorbée doit vaincre une barrière de potentiel $E_d$ pour pouvoir quitter la surface de l'adsorbant. La vitesse de désorption $V_{dés}$ est représentée par une cinétique d'ordre un, proportionnelle au nombre de sites occupés :

$$V_{des} = \beta\theta exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad \textbf{(I.4)}$$

Où $\beta$ est la constante cinétique de désorption et $E_d$ l'énergie d'activation pour la désorption.

A l'équilibre dynamique, il y a égalité des deux vitesses, soit :

$$\alpha\gamma(1 - \theta) = \beta\theta exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad \textbf{(I.5)}$$

Sachant que le taux de recouvrement $\theta$ est égal à $\frac{Q}{Q_m}$ , l'équation de l'isotherme de Langmuir est obtenue suivant :

$$\theta = \frac{Q}{Q_m} = \frac{KP}{1+KP} \quad \textbf{(I.6)}$$

où $Q_m$ est la quantité maximale adsorbée ($\theta = 1$).

avec $K = \frac{\alpha}{\beta\sqrt{2\pi MkT}} exp\left(\frac{E_d}{RT}\right)$

L'équation de Langmuir est largement utilisée du fait qu'elle représente assez bien les isothermes de type I et la partie initiale des isothermes de type II.

Pour les faibles pressions ($KP<<1$), elle se réduit à la loi de Henry ($\theta = KP$). Le taux de recouvrement tend vers 1 lorsque la pression augmente. La constante $K$ est appelée constante de Henry. Sa dépendance vis-à-vis de la température indique qu'elle décroît lorsque la température augmente puis que la physisorption est un phénomène exothermique.

L'isotherme de Langmuir peut également être obtenue à partir d'une approche thermodynamique avec des hypothèses moins restrictives.

### *I.6.3.1.2. Isothermes dérivées de l'isotherme de Langmuir*

En tenant compte des interactions latérales adsorbat-adsorbat entre deux particules occupant deux sites adjacents, hypothèse plus réaliste, la constante de Langmuir est modifiée.

En effet, de telles interactions sont dues aux forces d'attraction de Van der Waals. La constante de Langmuir obtenue est :

$$K = \frac{\alpha}{\beta\sqrt{2\pi MkT}} exp\left(\frac{E_d + zE_{int}}{RT}\right) \quad \textbf{(I.7)}$$

où $z$ est le nombre de sites adjacents occupés autour d'une molécule d'adsorbat et $E_{int}$ l'énergie d'interaction latérale entre deux molécules adsorbées.

De plus, en prenant en compte la non uniformité de la surface de l'adsorbant, autrement dit en considérant que les tous les sites actifs n'ont pas la même énergie d'activation $E_d$, et en appliquant de façon différentielle l'équation de Langmuir, cette dernière peut être appliquée pour la description de l'équilibre local pour chaque site dont l'énergie d'activation pour la désorption est comprise entre $E_d$ et $E_d + d\,E_d$ (Do, 1998).

Dans ce cas, l'équation de l'isotherme devient :

$$\theta(E_d) = \frac{KP}{1+KP} = \frac{K_0 exp\left(\frac{E_d}{RT}\right)P}{1+K_0 exp\left(\frac{E_d}{RT}\right)P} \quad \textbf{(I.8)}$$

La quantité totale adsorbée est la somme des quantités adsorbées sur tous les types de sites. Ainsi, si le nombre de sites dont l'énergie d'activation est comprise entre $E_d$ et $E_d + d\,E_d$ est $N(E_d)$, la fraction de sites recouverts est :

$$\theta = \frac{\int_0^\infty \theta(E_d)N(E_d)dE}{\int_0^\infty N(E_d)dE} \quad \textbf{(I.9)}$$

En prenant comme distribution de sites :

$$N(E_d) = a \exp\left(-\frac{E_d}{E_0}\right) \quad \textbf{(I.10)}$$

et moyennant quelques approximations (Do, 1998), on obtient l'équation de Freundlich:

$$Q = KP^{1/n} \quad \textbf{(I.11)}$$

En supposant que chaque molécule peut occuper deux sites actifs, la cinétique d'adsorption et de désorption deviennent proportionnelles respectivement à $(1-\theta)^2$ et $\theta^2$. L'équilibre dynamique s'exprime dans ce cas par :

$$\theta = \frac{(KP)^{1/2}}{1+(KP)^{1/2}} \quad \textbf{(I.12)}$$

Ce raisonnement peut être généralisé à un adsorbat pouvant occuper *n* sites voisins. L'isotherme associée est :

$$\theta = \frac{(KP)^{1/n}}{1+(KP)^{1/n}} \quad \textbf{(I.13)}$$

Cette isotherme est connue sous le nom d'isotherme de Langmuir-Freundlich. Elle possède une limite finie lorsque la pression augmente, mais ne se réduit pas à la loi de Henry à faibles pressions.

Bien que les équations (I.6) et (I.13) possèdent des limites finies pour des pressions élevées, elles ne se réduisent pas à la loi de Henry à faible taux de recouvrement. L'équation de Freundlich (I.11), quant à elle, ne possède pas de limite finie lorsque la pression augmente. Une des équations les plus utilisées répondant à ces deux critères est l'équation semi-empirique de Toth. Elle permet la description et l'interprétation de l'adsorption monocouche de gaz (de types I et V) sur des surfaces solides hétérogènes. L'équation de Toth est la suivante :

$$\theta = \frac{P}{(K+P^t)^{1/t}} \quad \textbf{(I.14)}$$

Dans cette équation, le paramètre *t* caractérise l'hétérogénéité du système. Grâce à sa forme simple et à son comportement à faibles et fortes pressions, l'isotherme de Toth est souvent recommandée pour la représentation des données d'adsorption (Do, 1998).

Il est à noter que les équations précédentes ne permettent qu'une représentation des isothermes d'adsorption en monocouche. Or le remplissage multicouche peut souvent commencer avant que la monocouche ne soit complètement saturée. Pour cela, Brunauer, Emmett et Teller (Brunauer et al., 1940) ont développé une équation d'isotherme qui prend en compte l'adsorption multicouche. Leur théorie, dite théorie B.E.T, fait également l'hypothèse de l'uniformité de la surface du solide et de l'absence d'interactions entre les particules adsorbées. Le nombre de particules qui peuvent être fixées sur un même site actif varie entre *0* et *i* (où *i* peut tendre vers l'infini). Les particules adsorbées sont supposées sans aucune mobilité à la surface de l'adsorbant. Les molécules de l'adsorbat commencent par former une première couche qui couvre la surface du solide. Pour décrire cette étape, c'est l'approche cinétique proposée par Langmuir qui est utilisée. Ensuite, la formation des couches supérieures est traitée comme une condensation. Autrement dit, au-delà de la première couche, la chaleur d'adsorption est supposée constante et égale à la chaleur de condensation. De plus, le rapport des constantes d'adsorption et de désorption, $\alpha/\beta$ est supposé identique pour toutes les couches autres que la première. L'équation B.E.T. obtenue est la suivante :

$$\theta = \frac{Q}{Q_m} = \frac{cP_r}{1-P_r}\frac{1-(n+1)(P_r)^n+n(P_r)^{n+1}}{1+(c-1)P_r-c(P_r)^{n+1}} \qquad \textbf{(I.15)}$$

avec $c = \frac{\alpha_1\beta_2}{\alpha_2\beta_1} exp\left(\frac{\Delta\dot{H}_{a,1}-\Delta\dot{H}_L}{RT}\right) \cong exp\left(\frac{\Delta\dot{H}_{a,1}-\Delta\dot{H}_L}{RT}\right)$

où *Pr* est la pression relative, *n* le nombre de couches et *L* traduit la liquéfaction. Les valeurs de *c* et de $Q_m$ sont déterminées expérimentalement.

Lorsque *n* est égal à 1, l'équation précédente se réduit à l'équation de Langmuir. Dans le cas d'un nombre de couches infini, elle devient :

$$\theta = \frac{cP_r}{(1-P_r)[1+(c-1)P_r]} \qquad \textbf{(I.16)}$$

L'équation B.E.T est bien adaptée pour la description des isothermes de type I à III sur le domaine de pression relative allant de 0,05 à 0,35 (Ruthven, 1984). En dehors de la détermination des surfaces des adsorbants, elle est rarement utilisée pour la modélisation de données d'adsorption en raison de la complexité de sa forme mathématique (Yang, 1987).

### I.6.3.2. Approche de Gibbs

L'équilibre d'adsorption peut être décrit par une approche thermodynamique dite « approche de Gibbs ». Pour cela, il est nécessaire de considérer la phase adsorbée comme une phase à part entière, tout comme une phase liquide ou gazeuse. Cette hypothèse est en général vérifiée, même si les limites entre une phase adsorbée et les phases liquide et gazeuse sont quelque peu diffuses. Une fois cette hypothèse admise, les équations fondamentales de la thermodynamique peuvent être appliquées aux équilibres d'adsorption (Ruthven, 1984).

Deux approches peuvent être adoptées. La première consiste à assimiler l'adsorbant et l'adsorbat à une seule phase ayant les propriétés générales d'une solution. La deuxième approche considère la phase adsorbée, comme le suggère Gibbs (Gibbs, 1928), comme une phase distincte soumise à un champ de forces créé par l'adsorbant. Ce dernier est supposé thermodynamiquement inerte.

Quel que soit l'hypothèse adoptée, l'équilibre thermodynamique se traduit par l'égalité des potentiels chimiques de la phase adsorbée (a) et de la phase gaz (g) : $\mu_a = \mu_g$.

En supposant la phase vapeur idéale, il est possible d'écrire (Ruthven, 1984):

$$\mu_a = \mu_g = \mu_g^0 + RT\ ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \qquad \textbf{(I.17)}$$

Où $\mu_g^0$est le potentiel chimique standard de la phase vapeur à la pression de référence P°. Ensuite, en différenciant cette expression à quantité adsorbée $q$ constante et en appliquant la relation de Gibbs-Helmholtz $\partial\left({}^{\mu}/_{T}\right)/\partial T = -H_m/T^2$ , on obtient :

$$-\frac{H_{a,m}}{T^2} = -\frac{H_{g,m}^0}{T^2} + R\left(\frac{\partial lnP}{\partial T}\right)_q \qquad \textbf{(I.18)}$$

Soit encore $\left(\frac{\partial lnP}{\partial T}\right)_q = \frac{H_{g,m}^0 - H_{a,m}}{RT^2} = \frac{H_g - H_{a,m}}{RT^2} = -\frac{\Delta \dot{H}_a}{RT^2}$ **(I.19)**

Ici, l'enthalpie molaire partielle $H_{g,m}^0$ , est considérée indépendante de la composition et est égale à l'enthalpie molaire $H_g$ . $-\Delta\dot{H}_a$ est appelée *chaleur isostérique d'adsorption*. La chaleur isostérique d'adsorption peut également être définie comme étant la quantité de chaleur transférée à l'environnement lors du passage d'un nombre de moles d'adsorbat $dn_a$ de la phase vapeur vers la phase adsorbée à température et pression constantes.

Il est possible de définir un état standard pour la phase adsorbée de façon analogue à celui de la phase liquide de la thermodynamique classique par :

$$\mu_a = \mu_a^0 = RTln\left(\frac{a_a^0}{a_a}\right) \quad \textbf{(I.20)}$$

où $a_a$est l'activité de la phase adsorbée et $\mu_a^0$ le potentiel chimique de cette phase à l'activité de référence $a_a^0$ .

La différence entre les relations (I.17) et (I.20) permet d'écrire la relation ci-dessous :

$$\mu_a^0 - \mu_g^0 = RTln\left(\frac{P}{P^0}\frac{a_a^0}{a_a}\right) \quad \textbf{(I.21)}$$

soit une constante d'équilibre d'adsorption : $K = \frac{P}{P^0}\frac{a_a^0}{a_a}$

***I.6.3.2.1. Thermodynamique de la phase adsorbée***

En thermodynamique classique, l'équation fondamentale qui résume le 1er et le 2nd principe peut être écrite (Ruthven, 1984) :

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad \textbf{(I.22)}$$

L'intégration de cette équation à température, pression et potentiel chimique constants permet d'écrire :

$$U = TS - PV + \sum \mu_i n_i \quad \textbf{(I.23)}$$

En considérant que la phase adsorbée est formée de $n_a$ moles d'adsorbat associées à $n_s$ moles d'adsorbant, l'équation (I.22) devient :

$$dU = TdS - PdV + \mu_a dn_a + \mu_s dn_s \quad \textbf{(I.24)}$$

Cette même équation appliquée à un adsorbant vierge, autrement dit qui n'a fixé aucune particule d'adsorbat, s'écrit :

$$dU_{0,s} = TdS_{0,s} - PdV_{0,s} + \mu_{0,s} dn_s \quad \textbf{(I.25)}$$

En posant $U_a = U - U_{0,s}$ , $S_a = S - S_{0,s}$ , $V_a = V - V_{0,s}$ $et$ $-\Phi = \mu_s - \mu_{0,s}$ et en écrivant la différence entre les équations (I.24) et (I.25), on obtient :

$$dU_a = TdS_a - PdV_a - \Phi dn_s + \mu_a dn_a \quad \textbf{(I.26)}$$

Du point de vue de Gibbs ($n_s$ moles d'adsorbant thermodynamiquement inertes), ces différentes grandeurs extensives ne traduisent que les propriétés de la phase adsorbée en l'absence de l'adsorbant. Ainsi, $U_a$ représente, par exemple, l'énergie interne des $n_a$ moles d'adsorbat soumises au champ de potentiel de l'adsorbant (Ettlili, 2008).

### *I.6.3.2.2. Pression d'étalement*

La pression d'étalement est définie par analogie à la pression volumique qu'exercerait un gaz sur les parois d'un récipient qui le contient. En effet, un corps adsorbé par un solide exerce sur la surface de ce dernier une pression appelée « pression d'étalement » notée $\pi$, directement reliée au nombre de moles adsorbées.

Cette pression peut être définie comme étant l'énergie dégagée quand la surface occupée par l'adsorbat s'accroît de $dA$. Elle s'écrit :

$$\pi = \left(\frac{\partial W}{\partial A}\right) \qquad \textbf{(I.27)}$$

Cette définition est analogue à celle de la tension superficielle pour les liquides. Dans l'équation (I.28), $\Phi$ s'écrit :

$$\Phi = \mu_{0,s} - \mu_s = \left(\frac{\partial U_{0,s}}{\partial n_s}\right)_{S_{0,s}V_{0,s}} - \left(\frac{\partial U}{\partial n_s}\right)_{S,V,n_s} = -\left(\frac{\partial U_a}{\partial n_s}\right)_{S_a,V_a,n_a} \qquad \textbf{(I.28)}$$

$\Phi$ est donc la variation d'énergie interne de la phase adsorbée due à l'étalement de l'adsorbat sur la surface ou dans le volume des pores. Dans le cas d'une adsorption "surfacique", l'aire $A$ recouverte par les particules de l'adsorbat est directement proportionnelle au nombre de molécules $n_s$. Par contre, pour une adsorption "volumique", le volume des micropores occupé, $V$, est proportionnel à $n_a$. Il est alors possible d'écrire :

$$\Phi dn_s = \pi dA = \phi dV \qquad \textbf{(I.29)}$$

où $\pi$ et $\phi$ sont respectivement la pression d'étalement surfacique et volumique. Leurs expressions sont les suivantes :

$$\pi = -\left(\frac{\partial U_a}{\partial A}\right)_{S_a,V_a,n_a}, \quad \phi = -\left(\frac{\partial U_a}{\partial V}\right)_{S_a,V_a,n_a} \qquad \textbf{(I.30)}$$

La pression d'étalement, telle qu'elle est définie par (I.30), représente la variation de la tension de surface entre un adsorbant vierge et un adsorbant recouvert de particules d'adsorbat.

Le volume de la phase adsorbée étant très faible devant celui de la phase gaz, le produit $PdV_a$ peut être négligé dans l'équation (I.26). L'intégration de cette équation à grandeurs intensives constantes ($T$, $P$, $S_a$, $\Phi$, $\mu_a$) donne :

$$U_a = U_a(S_a, V_a, n_s, n_a) = TS_a - \pi A + \mu_a n_a \qquad \textbf{(I.31)}$$

Comme en thermodynamique classique, cette équation peut s'écrire de trois autres façons analogues suivant que l'on considère l'enthalpie interne $H_a$, l'énergie libre d'Helmholtz $A_a$ ou l'enthalpie libre de Gibbs $G_a$. Ces expressions sont les suivantes :

$$H_a = H_a(S_a, P, n_s, n_a) = TS_a - \pi A + \mu_a n_a$$

$$A_a = A_a(T, V_a, n_s, n_a) = -\pi A + \mu_a n_a \qquad \textbf{(I.32)}$$

$$G_a = G_a(T, P, n_s, n_a) = -\pi A + \mu_a n_a$$

Dans toutes ces équations, il est intéressant de remarquer que chacune des grandeurs extensives est fonction de 4 variables indépendantes alors que dans le cas des équilibres classiques, 3 variables sont suffisantes pour les définir. La variable supplémentaire est la surface de l'adsorbant sur la quelle $n_s$ mole d'adsorbant sont distribuées (Ettlili, 2008).

L'une des 4 équations précédentes suffit à décrire l'équilibre thermodynamique de l'adsorption. En thermodynamique classique, la pression et la température sont, dans la plupart des cas, les variables intensives les plus faciles à manipuler. Le critère d'équilibre est alors déterminé en minimisant l'enthalpie libre de Gibbs à température et pression constante. Pour une phase adsorbée, la pression n'est pas la plus significative des variables intensives et on préfère, généralement, décrire l'équilibre par les variables $T$ et $\Phi$ (ou $\pi$) plutôt que $T$ et $P$. Pour cela, Hill (Hill, 1991, 1949) et Everett (Everett, 1950) proposent une nouvelle énergie libre $F_a$, analogue à $G=A+PV$ et définie par :

$$F_a = A_a + \Phi n_s = A_a + \pi A \qquad \textbf{(I.33)}$$

Toutes les relations usuelles impliquant l'énergie libre de Gibbs ($G$) seront directement transposables à la solution adsorbée en remplaçant $G$, $P$ et $V$ par $F_a$, $\Phi$ et $n_a$ ou $F_a$, $\pi$ et $A$.

### *I.6.3.2.3. Isotherme de Gibbs*

En continuant l'analogie avec les équilibres classiques, l'isotherme de Gibbs sera la transposition de l'équation de Gibbs-Duhem aux équilibres d'adsorption. En se plaçant à température constante et en négligeant la contribution de l'énergie mécanique ($PdV_a$), l'équation, la variation de l'énergie libre d'Helmholtz s'écrit :

$$dA_a = -\Phi dn_s + \mu_a dn_a = -\pi dA + \mu_a dn_a \qquad \textbf{(I.34)}$$

Ensuite, en différenciant l'équation (I.34), on obtient :

$$dA_a = -\Phi dn_s - n_s d\Phi + \mu_a dn_a + n_a d\mu_a = -\pi dA - A d\pi + \mu_a dn_a + n_a d\mu_a \qquad \textbf{(I.35)}$$

La différence des équations (I.34) et (I.35) donne :

$$n_s d\Phi = A d\pi = V d\Phi = n_a d\mu \qquad \textbf{(I.36)}$$

Dans le cas d'un gaz idéal, l'équilibre entre la phase adsorbée et une vapeur qui l'entoure est décrit par l'équation (I.17) dont la différentiation conduit à :

$$d\mu_a = \frac{RTdP}{P} \qquad \textbf{(I.37)}$$

En combinat les équations (I.36) et (I.37), on obtient :

$$n_s \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P} n_a \; et \; A \left(\frac{\partial \pi}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P} n_a \qquad \textbf{(I.38)}$$

L'équation (I.38) donne les 2 formes de l'isotherme d'adsorption de Gibbs. Cette dernière est une relation générale entre la pression du gaz, la pression d'étalement et la concentration de la phase adsorbée. Or la pression d'étalement n'est pas mesurable directement. Pour cela, une relation entre concentration de la phase adsorbée et la pression d'équilibre serait plus utile. Comme les systèmes gazeux qui sont caractérisés par une équation d'état *V=V (P, T)*, la phase adsorbée peut être caractérisée par une équation d'état en termes de surface recouverte par l'adsorbat, *A=A (π, T)*. C'est ainsi que l'expression de l'isotherme sera obtenue (Ettlili, 2008).

### *I.6.3.2.4. Isothermes dérivées de l'équation de Gibbs*

La forme la plus simple de l'isotherme de Gibbs est celle donnée par la loi de Henry. Cette dernière s'applique dans le cas où les molécules de l'adsorbat sont sans aucune interaction les unes avec les autres, cas d'un adsorbat infiniment dilué, et où la surface de

l'adsorbant est idéale. Dans ce cas, il est possible d'écrire une équation d'état pour la phase adsorbée analogue à la loi des gaz parfaits :

$$\pi A = n_a RT \quad \textbf{(I.39)}$$

En substituant cette équation d'état dans l'isotherme de Gibbs, on obtient :

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial P}\right)_T = \frac{n_a RT}{PA} = \frac{\pi}{P} \quad \textbf{(I.40)}$$

L'intégration de l'équation (I.40), donne les deux équations ci-dessous :

$$\pi = K'P \quad \textbf{(I.41)}$$

$$q = \frac{n_a}{A} = \frac{K'P}{RT} = KP = K_C \,.\, C \quad \textbf{(I.42)}$$

Il s'agit d'une relation linéaire entre la pression et la concentration de la phase adsorbée qui est équivalente à une équation d'état de type gaz parfait exprimée en termes de pression d'étalement.

L'isotherme linéaire de Henry ne s'applique que dans le cas d'un système dilué. Pour les solutions plus concentrées et en considérant les molécules adsorbées de taille finie, il est possible d'écrire une autre isotherme plus complète dite isotherme de Volmer. En introduisant une co-surface $A_0$, surface minimale occupée par $n_a$ molécules d'adsorbat, l'équation d'état prend la forme :

$$\pi(A - A_0) = n_a RT \quad \textbf{(I.43)}$$

D'où

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial A}\right)_T = -\frac{n_a RT}{(A-A_0)^2} \quad \textbf{(I.44)}$$

L'isotherme de Gibbs donne :

$$\frac{dP}{P} = -\frac{AdA}{(A-A_0)^2} \quad \textbf{(I.45)}$$

L'isotherme de Volmer est obtenue à partir de l'intégration de l'équation (I.45). Son expression est la suivante :

$$KP = \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \quad \textbf{(I.46)}$$

où $\theta = A_0/A$ et $K$ une fonction de la température.

Cette équation peut également prendre la forme :

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = Kexp\left(-\frac{\theta}{1-\theta}\right).P = K_{app}P \quad \textbf{(I.47)}$$

Le facteur $exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$ rend compte de la mobilité des molécules adsorbées même si elles sont supposées sans aucune interaction les unes avec les autres (Do, 1998).

L'équation de Volmer est similaire à l'équation de Langmuir avec une affinité apparente $K_{app}$ :

$$K_{app} = Kexp\left(-\frac{\theta}{1-\theta}\right) \quad \textbf{(I.48)}$$

La différence entre l'équation de Volmer et l'équation de Langmuir réside au niveau de l'affinité. En effet, dans le cas du mécanisme de Langmuir, cette dernière reste constante, tandis qu'elle décroit avec $\theta$ pour celui de Volmer. Ceci signifie que la pente de l'isotherme est plus faible dans le cas de Volmer par rapport au cas de Langmuir. Ainsi, la forme de l'isotherme de Gibbs dépend étroitement de l'équation d'état prise pour décrire la phase adsorbée. Quelques-unes des isothermes ainsi obtenues sont rassemblées dans le Tableau (I.3).

**Tableau I.3.** Équations d'isothermes obtenues à l'aide de l'équation de Gibbs et d'une équation d'état (Ettlili, 2008).

| Equation d'état | Isotherme correspondante |
|---|---|
| $\pi A = n_a RT$ | $\pi = K'P$ |
| $\pi(A - A_0) = n_a RT$ | $KP = \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$ |
| **Type Van der Waals** | |
| $(\pi + a/A^2)(A - A_0) = n_a RT$ | $KP = \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-c\theta)$ |
| $(\pi + a/A^3)(A - A_0) = n_a RT$ | $KP = \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-c\theta^2)$ |
| $(\pi + a/A^2)(A - A_0/A) = n_a RT$ | $KP = \sqrt{\frac{\theta}{1-\theta}} exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-c\theta) \qquad c = 2a/A_0 RT$ |
| **Type Viriel** | |
| $\pi A = RT + \alpha\pi - \beta\pi^2$ | $lnKP = (\phi^2/2\omega) + (1/2\omega)(\phi + 1)[(\phi - 1)^2 + 2\omega]^{1/2}) - ln[(\phi - 1) + [(\phi - 1)^2 + 2\omega]^{1/2}]$ $\phi = 1/\theta, \omega = 2\beta RT/a^2$ |

## I.7. Equilibre d'adsorption multiconstituant

Dans le cas de mélanges binaires ou multiconstituants, la mesure expérimentale des isothermes d'adsorption est généralement très délicate en raison du nombre de variables mises en jeu. C'est pourquoi, la prédiction des équilibres binaires ou multiconstituants à partir des équilibres des corps purs s'est beaucoup développée. Les approches théoriques les plus courantes pour la prédiction des équilibres en mélange seront abordées dans les paragraphes qui suivent (Ettlili, 2008).

### I.7.1. Modèle de Langmuir généralisé

Ce modèle suppose bien sûr que l'adsorption de chacun des constituants pris séparément obéit à une isotherme de type Langmuir (adsorption monocouche et surface d'adsorbant homogène), que les espèces du mélange sont en compétition pour les mêmes sites et que la capacité maximale d'adsorption est identique pour toutes (Bart et von Gemmingen, 2005).

Son équation est la suivante (Yi et al., 2013) :

$$Q_i = Q_{mi} b_i P_i / \left(1 + \sum_{j=1}^{n} b_j P_j\right) \qquad \textbf{(I.49)}$$

où $P_i$ et $Q_i$ sont la pression partielle et la quantité d'adsorption du composant *i* dans le mélange gazeux.

$Q_{mi}$ et $b_i$ sont les paramètres d'ajustement d'équation correspondants du composant pur *i*, *j* signifie différents composants purs dans le système de mélange.

*n* représente les espèces gazeuses dans le mélange.

### I.7.2. Traitement de Myers et Prausnitz

Soit un mélange formé de n constituants. Le coefficient d'activité $\gamma_i$ pour le composé *i* est défini par (Myers and Prausnitz, 1965) :

$$F_a^m = F_a(T,\pi,x_i) - \sum x_i F_i^0(T,\pi) = RT \sum x_i \ln(\gamma_i x_i) \quad \textbf{(I.50)}$$

où $F_a^m$ est la variation de l'énergie libre molaire entre la phase adsorbée en mélange et la quantité correspondante des corps purs, dans les mêmes conditions de température et de pression d'étalement.

La différentiation de l'équation précédente à température et pression d'étalement constantes permet d'obtenir l'expression du potentiel chimique du composé *i* dans la phase adsorbée :

$$\mu_i(T,\pi,x_i) = F_i^0(T,\pi) + RTln(\gamma_i x_i) \quad \textbf{(I.51)}$$

En considérant l'équilibre de la phase adsorbée avec la phase gazeuse, supposée idéale, il est possible d'écrire l'équation (I.50) valable pour chaque composé pur :

$$F_i^0(T,\pi) = \mu_i^0(T) + RTln[P_i^0(\pi)] \quad \textbf{(I.52)}$$

En combinant les deux équations (I.51) et (I.52), on obtient :

$$\mu_i(T,\pi,x_i) = \mu_i^0(T) + RTln[P_i^0(\pi)] + RTln(\gamma_i x_i) \quad \textbf{(I.53)}$$

Pour la phase gazeuse, le potentiel chimique est :

$$\mu_i(T,\pi,x_i) = \mu_i^0(T) + RTln\left[\frac{P_i}{P^0}\right] \quad \textbf{(I.54)}$$

En prenant la pression de référence est égale à 1 atmosphère et en établissant l'égalité entre les équations (I.53) et (I.54), on obtient la relation :

$$Py_i = P_i = P_i^0(\pi)\gamma_i x_i \quad \textbf{(I.55)}$$

L'intégration de l'équation de l'isotherme d'adsorption de Gibbs pour un composé *i* pur (I.38) donne :

$$\pi(P_i^0) = \frac{RT}{A}\int_0^{P_i^0} n_i^0(P)\frac{dP}{P} \quad \textbf{(I.56)}$$

où $n_i^0(P)$est l'isotherme d'adsorption du composé *i* pur. Or d'après la loi de Henry, valable pour les faibles taux de recouvrement, $n_i^0$ est proportionnel à $P_i^0$. Par conséquent, l'intégrale est bien définie en 0. Pour l'évaluer graphiquement, il suffit de tracer $\frac{n_i^0}{P_i^0}$ en fonction de $P_i^0$ et de calculer l'aire sous la courbe (Ettlili, 2008).

### I.7.3. La théorie de la solution idéale adsorbée (Ideal Adsorbed Solution Théory)

Dans le cas de la solution idéale, les coefficients d'activité $\gamma_i$ sont égaux à 1 pour tous les constituants et ce indépendamment de la température, de la pression d'étalement et des fractions molaires. Ainsi, l'équation (I.55) se simplifie et devient :

$$Py_i = P_i = P_i^0(\pi)x_i \quad \textbf{(I.57)}$$

Bien que cette équation soit analogue à la loi de Raoult pour les équilibres liquide-vapeur, elle se distingue d'elle par la $P_i^0$. En effet, dans le cas des équilibres liquide-vapeur, $P_i^0$est la pression de vapeur du liquide *i* pur saturé à la température de la solution. Ici, $P_i^0$ est la pression d'équilibre qu'aurait le gaz *i* si celui-ci était le seul corps adsorbé à la même pression d'étalement. Le nombre de moles adsorbées, $n_t$, et la quantité totale du composé *i* pur adsorbée par unité de masse d'adsorbant, à la pression d'étalement $\pi$ et à la température *T*, $q_t$, sont donnés par les égalités ci-dessous :

$$\frac{1}{n_t} = \sum_{i=1}^{n}\frac{x_i}{n_i^0(P_i^0)} \text{ et } \frac{1}{q_t} = \sum_{i=1}^{n}\frac{x_i}{q_i^0(P_i^0)} \quad \textbf{(I.58)}$$

L'égalité (I.57) est appelée relation de Lewis, du nom de celui qui a été le premier à l'observer expérimentalement dans le cas de binaires. Le nombre de moles de chaque composé adsorbé est déduit du nombre total de moles adsorbées par la relation :

$$n_i = n_t x_i \quad \textbf{(I.59)}$$

Les équations (I.50) à (I.59) forment la théorie de la solution idéale adsorbée qui permet de prédire l'adsorption de mélanges gazeux à partir des isothermes d'adsorption des corps purs qui les forment (Ettlili, 2008).

## I.8. Conclusion

Dans ce chapitre, il a été mis en évidence les différentes données concernant la technique d'adsorption. L'adsorption a été définit comme étant essentiellement une réaction de surface. Elle peut être physique ou chimique. De plus, Il y a de nombreux absorbants en cours d'utilisation, les caractéristiques principaux des adsorbants sont la surface spécifique et sa porosité. Le phénomène d'adsorption est généralement représenté par une courbe dite isotherme d'adsorption, les différentes isothermes d'adsorption de corps pur et de mélanges ainsi que les modèles correspondants ont été représentés à la fin de ce chapitre.

# *Chapitre II*
# *Méthodes d'apprentissages statistiques*

## II.1. Introduction

L'adsorption représente un processus important pour les procédés de séparation et de purification dans de nombreux domaines de l'industrie chimique (Beutekamp et Harting, 2002). Elle a été largement étudiée par les chercheurs scientifiques ces dernières années comme un moyen efficace pour le traitement des effluents industriels. L'adsorption de gaz présente un intérêt particulier, notamment parce qu'elle intervient dans de nombreux processus liés à la protection de l'environnement (Goetz et al., 2006). Une évaluation précise de l'équilibre et de la cinétique d'adsorption est très importante pour la conception et le fonctionnement de processus basés sur l'adsorption (Álvarez-Gutiérrez et al., 2017). De nombreux chercheurs ont proposé un certain nombre de modèles pour prévoir les équilibres d'adsorption (Hwang et al., 1991). Des modèles mathématiques ont été développés pour prédire l'équilibre d'adsorption multicomposants sur la base d'informations d'adsorption de chaque composant (Do, 1998; Ruthven, 1984). La modélisation RNA a été utilisée avec succès pour le processus d'adsorption au cours de la dernière décennie (Shahryari et al., 2013). Les réseaux de neurones Feedforward ont été utilisés avec succès dans de nombreuses applications liées à l'adsorption (Bulsari et Palosaari, 1993).

Ce chapitre est consacré à une revue bibliographique, scindée en deux parties. Dans la première, on parlera des méthodes d'apprentissages statistiques (les réseaux de neurones artificiels, la régression linéaire multiple, les réseaux de neurones de type Bootstrap (RNTB) et la régression linéaire multiple de type Bootstrap (RLMTB)). Dans la seconde partie, on passera en revue les travaux réalisés sur la modélisation du phénomène d'adsorption. Une conclusion clôturera ce chapitre et sera une synthèse par laquelle on justifiera le choix du thème de cette thèse

## II.2. Méthodes d'apprentissages statistiques

Au cours de la dernière décennie, les algorithmes d'apprentissage statistique ont suscité beaucoup d'intérêt dans le milieu académique et au sein d'entreprises de diverses industries. Ils ont été implantés avec succès pour l'accomplissement des tâches prédictives reliées à des processus statistiques observés pour lesquels on peut identifier plusieurs variables explicatives (Hamadache, 2014). Cette étude se

concentre sur une classe particulière de ces algorithmes : les réseaux de neurones artificiels, la régression linéaire multiple, les réseaux de neurones de type Bootstrap (RNTB) et la régression linéaire multiple de type Bootstrap (RLMTB).

### II.2.1. Réseaux de neurones artificiels (RNA)

#### II.2.1.1. Neurone biologique

L'idée de réseaux de neurones artificiels a été inspirée de la manière avec laquelle les neurones biologiques traitent les informations. Le cerveau humain est composé de cellules distinctes appelées neurones formant un ensemble dense d'environ 10 à 100 milliards d'unités interconnectées. Tel qu'il est illustré sur la figure II.1, le neurone est une cellule composée d'un corps cellulaire et d'un noyau. Le corps cellulaire se ramifie pour former les dendrites. C'est par les dendrites que l'information est acheminée de l'extérieur vers le soma (corps du neurone) (Khaouane, 2013).

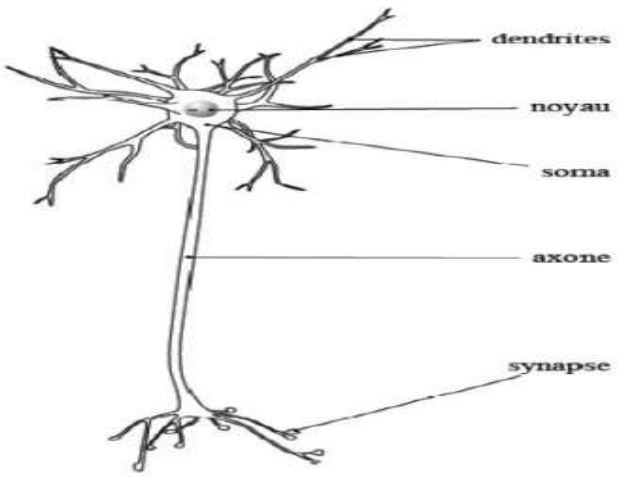



**Figure II.1.** Neurone biologique (Talbi, 2011).

#### II.2.1.2. Neurone formel

Le neurone formel est l'élément essentiel d'un réseau de neurones. C'est un opérateur mathématique très simple, dont on peut facilement calculer la valeur numérique (Hamadache, 2014). Son fonctionnement est schématisé sur la figure II.2.

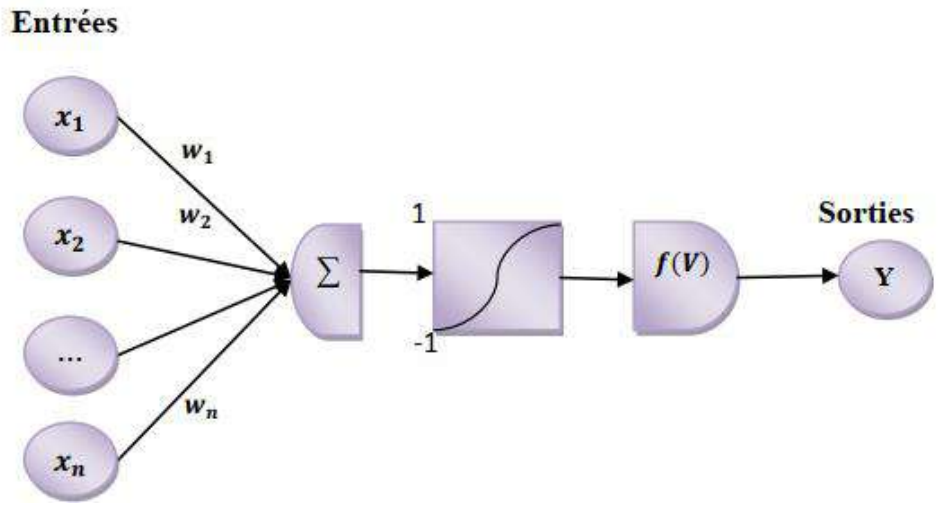



**Figure II.2.** Neurone formel (Ammi, 2016).

Un neurone formel est une fonction algébrique paramétrée, non linéaire en ses paramètres. Ses entrées peuvent être les sorties d'autres neurones ou des entrées de signaux extérieurs. Sa sortie est une fonction non linéaire *f* d'une combinaison linéaire *v* des entrées $(x_i)$. Le potentiel *v* le plus fréquemment utilisé est la somme pondérée des entrées $x_i$ pondérées par les coefficients $(w_i)$ également appelés poids de connexions (Hamadache, 2014).

$$v = w_0 + \sum_{i=1}^{n}(w_i x_i) \qquad \textbf{(II. 1)}$$

Précisons que le poids $w_0$ est affecté à une entrée constante appelée "biais". Une fonction *f*, appelée fonction d'activation, est appliquée à ce potentiel *v*. Le choix d'une fonction d'activation se révèle dans certains cas être un élément constitutif important des réseaux de neurones. Les fonctions mathématiques les plus souvent utilisées dans notre travail sont regroupées dans le tableau II.1. À la différence des neurones biologiques dont l'état est binaire, la plupart des fonctions de transfert sont continues, offrant une infinité de valeurs possibles comprises dans l'intervalle [0, +1] ou [-1, +1] (Khaouane, 2013). Un neurone formel, réalise donc l'opération suivante :

$$y = f(v) = f(w_0 + \sum_{i=1}^{n}(w_i x_i)) \qquad \textbf{(II.2)}$$

**Tableau II.1.** Fonctions de transfert usuelles, $a = f(x)$ (Ammi, 2016; Si-Moussa, 2010).

| Nom de la fonction | Relation entrée / sortie | Fonction MATLAB® correspondante |
|---|---|---|
| **Linéaire** | $a=x$ | Purelin |
| **Logistique (Sigmoïde logarithmique)** | $a = \frac{1}{1+e^{-x}}$ | Logsig |
| **Tangente hyperbolique** | $a = \frac{e^{+x} - e^{-x}}{e^{+x} + e^{-x}}$ | Tansig |
| **Exponentielle** | $a = e^{-x}$ | Exponential |

### II.2.1.3. Architecture d'un réseau de neurones

Un RNA est formé d'un ensemble de neurones formels interconnectés. Deux grands types d'architectures peuvent être distingués (Hamadache, 2014; Khaouane, 2013)

- **Les réseaux de neurones non bouclés** : Ils réalisent une (ou plusieurs) fonction(s) algébrique(s) des entrées, par composition des fonctions réalisées par chaque neurone. Les réseaux de neurones non bouclés sont des outils statiques utilisés principalement pour effectuer des tâches d'approximation de fonctions non linéaires, de modélisation de processus statiques non linéaires.
- **Les réseaux de neurones bouclés** : Ils constituent quant à eux un système dynamique "à temps discret", régi par une (ou plusieurs) équation(s) aux différences non linéaires, résultant de la composition des fonctions réalisées par chacun des neurones et des retards associés à chacune des connexions. Ils sont utilisés pour effectuer des tâches de modélisation et d'adaptation de systèmes dynamiques, de commande de processus ou de filtrage.

Dans notre étude, nous avons adopté le modèle le plus couramment utilisé, le Perceptron Multicouches (PMC), illustré par la figure II.3 et dont les principes sont exposés dans ce qui suit.

### II.2.1.4. Perceptrons multicouches

Le PMC est un réseau de neurones non bouclé caractérisé par une structure bien particulière. La figure II.3 illustre la structure de ce type de réseau. Ces neurones sont organisés en couches successives où les informations circulent dans un seul sens, de la couche d'entrée vers la couche de sortie. Les neurones d'une même couche ne sont pas interconnectés. Un neurone ne peut envoyer son résultat qu'à un neurone

situé dans une couche postérieure à la sienne. Le réseau est formé de plusieurs couches, qui s'appellent, par convention :

- Couche d'entrée : cette couche représente toujours une couche associée aux entrées du système, composée des cellules d'entrée qui correspondent aux $k$ variables d'entrée.
- Couche(s) cachée(s) : chaque couche est composée de p neurones. Ces neurones n'ont aucun lien avec l'extérieur et sont appelés neurones cachés.
- Couche de sortie : elle est constituée par la valeur de sortie de la combinaison linéaire des fonctions de transferts de la couche cachée.

Les neurones sont reliés entre eux par des connexions pondérées. Ce sont les poids de ces connexions qui gouvernent le fonctionnement du réseau et programment une application de l'espace des entrées vers l'espace des sorties, à l'aide de la transformation non linéaire (Ammi, 2016; Hamadache, 2014; Khaouane, 2013).

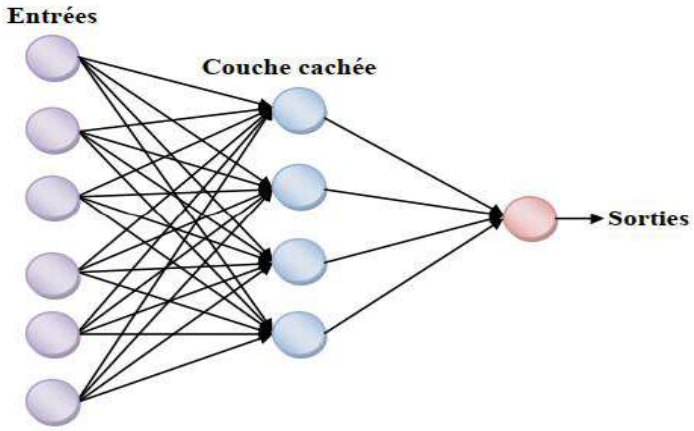



**Figure II.3.** Structure d'un réseau de neurones non bouclé.

### II.2.2. Régression linéaire multiple (RLM)

La régression linéaire multiple "RLM" est une méthode de modélisation couramment plus utilisée et connue (Sarkhosh et al. 2012). Elle est utilisée comme une base pour un certain nombre de méthodes multivariées. La RLM est constituée d'une relation quantitative entre un groupe de variables prédictives $X_i$ et une réponse $y_i$ comme représentée dans l'équation (II.3)

$$y = A_0 + \sum_{i=1}^{n} A_i X_i \quad \textbf{(II.3)}$$

Où $y$ est la sortie de la régression linéaire multiple "RLM", $X_i$ représente les entrées, $A_i$ représente les coefficients et $A_0$ est la constante (appelée intercepté) et est le nombre des entrées.

### II.2.3. Réseaux de neurones de type Bootstrap

Les réseaux de neurones de type Bootstrap sont utilisés pour améliorer la précision et la robustesse des modèles de réseau de neurones construits à partir d'une quantité limitée d'apprentissage. La phase d'apprentissage est rééchantillonné à l'aide d'un rééchantillonnage par Bootstrap avec remplacement pour former plusieurs phases de données d'apprentissage. Pour chaque ensemble de données d'apprentissage, un modèle de réseau neuronal est développé. Les réseaux de neurones individuels sont ensuite combinés pour former un réseau de neurones de type Bootstrap (figure II.4) (Zhang, 1999).

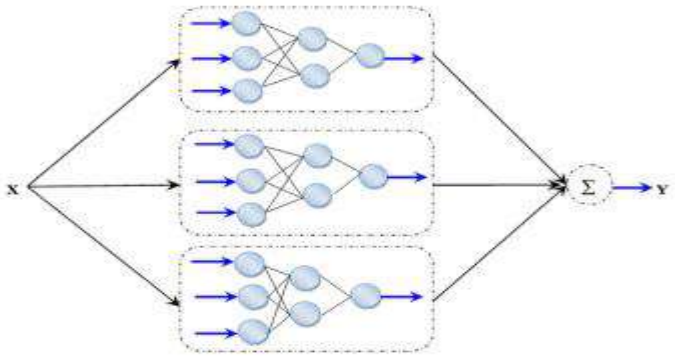



**Figure II.4.** Réseaux de neurones de type Bootstrap (Ammi et al., 2018).

### II.2.4. Régression linéaire multiple de type Bootstrap

La figure (II.5) représente un schéma de régression linéaire multiple de type Bootstrap (RLMTB), où plusieurs modèles RLM sont développés et combinés. Chaque modèle RLM se compose d'une relation quantitative entre les entrées ($X$) et la sortie ($y^{RLM}$) comme indiqué dans l'équation (II.4)

$$y^{RLM} = A_0 + \sum_{i=1}^{n} A_n X_n \quad \textbf{(II.4)}$$

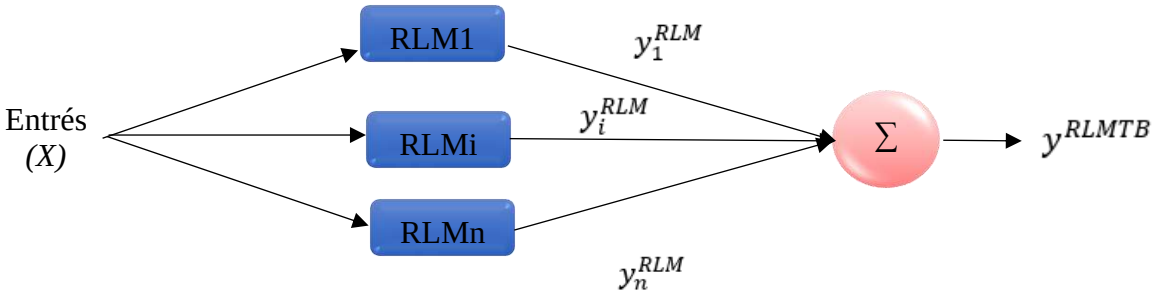



**Figure II.5.** Représentation schématique de régression linéaire multiple de type Bootstrap (Khaouane et al., 2017).

## II.3. Revue des travaux réalisés sur la modélisation du phénomène d'adsorption

### II.3. 1. Travaux réalisés sur l'adsorption

De nombreux travaux réalisés au niveau international mettent en évidence l'adsorption des composés organiques et inorganiques dans des milieux liquides ou gazeux sur différents adsorbants. La base de données consultée est Science Direct. Sur la figure II.6, est reporté le nombre de publications scientifiques parues de 1996 à 2020 pour l'adsorption. On cite quelques travaux :

- Dans une étude récente, Khezami et Capart (Sediri, 2017) ont étudié l'adsorption du Chrome Cr (VI) sur un charbon activé à la potasse et un charbon activé à l'acide phosphorique. Ils ont trouvé que le charbon activé à la potasse possède une capacité d'adsorption élevée par rapport à celle du charbon activé à l'acide phosphorique. L'adsorption était maximale à un pH=3, une température (T) = 25 °C et une concentration initiale $[Cr]_0$ =200 mg/L. Le taux d'extraction du Cr (VI) était de l'ordre de 99 % avec le charbon activé à la potasse comparativement avec le charbon activé à l'acide phosphorique. Le taux d'élimination était de l'ordre de 94%.

  Les isothermes d'adsorption du Cr (VI) ont été étudiées par deux modèles : modèle de Langmuir et modèle de Freundlich. La cinétique d'adsorption du Cr (VI) suit une loi cinétique d'ordre 2. Ils ont aussi évalué les paramètres thermodynamiques (ΔS, ΔH, ΔG et Ka).

- Song Wang et al (Wang et al, 2009) ont utilisé cinq biosorbants naturels (Laminaria japonica, p. Yezoensis Ueda, le son de riz, le son de blé et la coque de noix) pour réaliser l'adsorption du cuivre Cu (II). Pour l'adsorbant 'Laminaria japonica', ils ont trouvé que les essais d'équilibre obéissaient à l'équation de Hill - der Boer pour des concentrations initiales entre 0 et 200 mg/L. Les isothermes de Langmuir et Freundlich ont été réalisées. Pour le reste des adsorbants ils ont trouvé que l'équilibre statique est corrélé aux isothermes de Freundlich et Langmuir. La capacité d'adsorption de Langmuir était de l'ordre de 5.04, 10.41, 6.85 et 3.52 mg/g à une température (T) de 20°C respectivement pour p. Yezoensis Ueda, le son de riz, le son de blé et la coque de noix. Les paramètres thermodynamiques ($\Delta S$, $\Delta H$, $\Delta G$) ont été aussi calculés. Les essais cinétiques en batch étaient mieux corrélés avec l'équation du pseudo-second ordre dont les coefficients de corrélations $R^2$ étaient de l'ordre de 0.9816 à 0.9993.
- L'élimination par adsorption du parachlorophénol et du 2,4,6-trichlorophénol à partir des solutions aqueuses sur deux charbons actifs a fait l'objet d'une étude par Radhika et Palanivelu (Radhika et Palanivelu, 2006). Un charbon actif préparé à partir de la coquille de noix de coco et un charbon actif de qualité commerciale ont été utilisés. L'effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du parachlorophénol et trichlorophénol pour les deux types de charbon actifs a été étudié. Les valeurs des concentrations initiales étaient de l'ordre de 10, 20, 30, 40,50 et 100 mg/L pour un pH=2, le dosage du charbon de 5 g/L. L'effet du pH a été étudié pour un temps de contact de 210 min, une concentration initiale de 50 mg/L pour les deux adsorbats et pour une concentration des deux charbons de 5 g/L. L'effet du dosage du charbon actif commercial préparé à partir de la coquille de noix de coco a été aussi établi. Les quantités du charbon actif varient de 1 à 10 g/L pour un pH=2, un temps de contact de 210 min et une concentration initiale de 50 g/L pour le parachlorophénol et le trichlorophénol.

  Dans des conditions optimisées, ils ont trouvé que le charbon actif préparé donne des coefficients de corrélations élevés par rapport au charbon actif commercial et qui sont de l'ordre de 99,9% et 99,8% pour le parachlorophénol et le trichlorophénol respectivement et pour une concentration en solution de 50 mg/L.

L'adsorption a suivi le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre. Les données d'adsorption à l'équilibre ont été analysées par le modèle de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson et Sips. Les auteurs ont trouvé que les isothermes de Freundlich ont mieux ajusté les données d'adsorption à l'équilibre pour les adsorbats organiques.

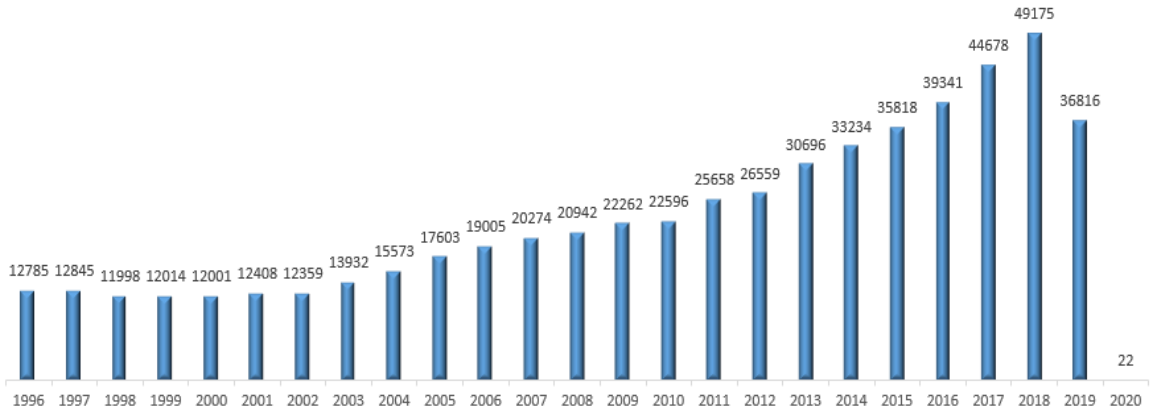



**Figure II.6.** Nombre de publications traitant l'adsorption (Science Direct consulté le 23/05/2019)

### II.3.2. Travaux réalisés sur l'adsorption séquentielle (multi adsorbats)

De nombreux travaux réalisés au niveau international mettent en évidence l'adsorption des mélanges tels que les mélanges gazeux, les mélanges des métaux lourds, les mélanges des composés phénoliques, les mélanges des colorants, … etc. La base de données consultée est Science Direct. La figure II.7 montre le nombre de publications parues de 1996 à 2020 pour l'adsorption multi composants. On cite quelques exemples :

- Hartig (Hartig et al.,2019) a réalisé une approche élargie de Markham et Benton pour décrire l'adsorption multicomposants des sucres sur une zéolite bêta. Des isothermes d'adsorption monocomposant et multicomposants de sorbitol, de fructose et de glucose sur la zéolite bêta ($Na^+$ BEA 150) ont été déterminés dans du tampon phosphate de sodium à l'aide d'expériences par lots. L'approche standard de Markham et Benton pour prédire les isothermes binaires à partir de données monocomposant a surestimé de manière significative la charge à des concentrations élevées de deux composés ou plus. Par conséquent, un paramètre d'interaction a été introduit dans le modèle de

Markham et Benton, décrivant le blocage mutuel des sites de liaison dans des mélanges binaires à des concentrations élevées. Avec ces modifications, le modèle étendu a été en mesure de décrire les isothermes multicomposants de différents mélanges binaires dans la plage de concentrations allant de zéro à 100 g/L pour chaque composé. De plus, les paramètres d'interaction déterminés à partir de données d'isothermes binaires ont été utilisés pour prédire les isothermes ternaires et un bon accord entre le modèle et les expériences a été obtenu.

- Chiban (Chiban et al., 2011) a testé l'adsorption mono, binaire et multicomposant de certains anions et de métaux lourds sur une plante respectueuse de l'environnement : *Carpobrotus edulis*. Un adsorbant à faible coût et respectueux de l'environnement issu de l'usine de Carpobrotus edulis a été utilisé pour éliminer les ions $NO_3^-$, $H_2PO_4^-$, $Pb^{2+}$ et $Cd^{2+}$ des systèmes à composant unique, binaire et multicomposant. L'efficacité de l'adsorbant a été étudiée en utilisant la technique d'adsorption en discontinu dans différentes conditions expérimentales en faisant varier des paramètres tels que le pH, la concentration initiale et le temps de contact. Dans les systèmes à un seul composant, C. edulis séché a la plus haute affinité pour $Pb^{2+}$, suivi de $NO_3^-$, $Cd^{2+}$ et $H_2PO_4^-$, avec des capacités d'absorption de 175 mg/g, 125 mg/g, 28 mg/g et 26 mg/g respectivement. Ces résultats ont montré que les isothermes de Langmuir et de Freundlich peuvent décrire avec succès l'adsorption des ions $NO_3^-$ et $H_2PO_4^-$ à partir de systèmes à composant unique et binaire. Le Modèle d'adsorption de Freundlich, a montré le meilleur ajustement aux données d'adsorption expérimentales simples et binaires. Ces résultats ont également indiqué que le rendement d'adsorption de l'ion $Pb^{2+}$ était réduit par la présence d'ion $Cd^{2+}$ dans un mélange de métaux binaire. L'adsorption compétitive des ions $NO_3^-$, $H_2PO_4^-$, $Pb^{2+}$ et $Cd^{2+}$ sur une plante de C. edulis séchée montre que les anions $NO_3^-$ et $H_2PO4^-$ peuvent être adsorbés sur différents sites de liaison libres et que les cations $Pb^{2+}$ et $Cd^{2+}$ peuvent être adsorbés sur le même actif sites de particules de C. edulis. Le C. edulis séché s'est avéré efficace pour éliminer les nitrates, les phosphates, le cadmium et le plomb des solutions aqueuses par rapport aux autres adsorbants déjà utilisés pour éliminer ces ions.

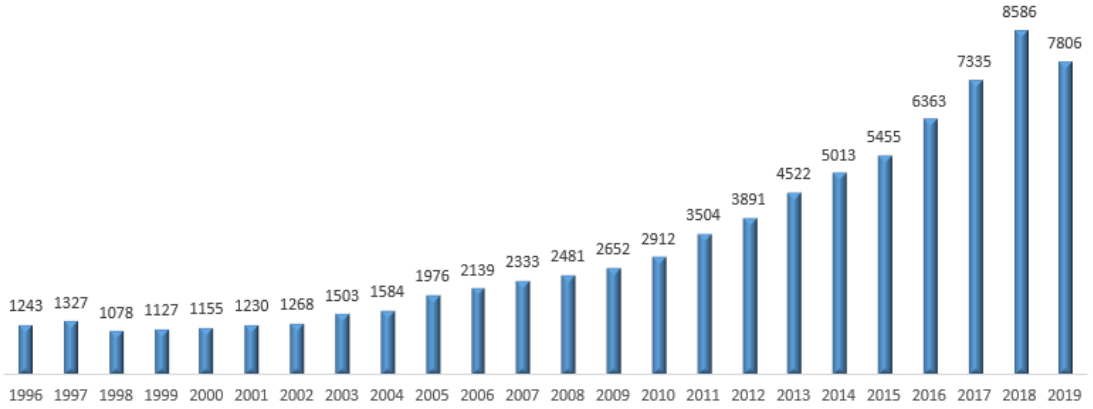



**Figure II.7.** Nombre de publications traitant l'adsorption multi composants (Science Direct consulté le 04/07/2019).

### II.3.3. Travaux réalisés sur la modélisation de l'adsorption multicomposants

Il existe dans la littérature beaucoup de travaux relatifs à la modélisation du phénomène d'adsorption multi composants. La figure II.8 représente le nombre de publications traitant la modélisation de l'adsorption multi composant parues de 1996 à 2020. Des modèles mathématiques ont été développés pour prédire l'équilibre d'adsorption multi composant. On cite quelques travaux :

- M. Hasanzadeh et ses collaborateurs (Hasanzadeh et al., 2010) proposent un nouveau modèle de densité locale simplifié (DLS–PR) pour prédire l'adsorption de gaz purs (méthane, éthane, $CO_2$, $N_2$) et de mélanges binaires sur deux charbons actifs. Les données expérimentales ont été obtenues à partir des travaux de Reich (Reich et al., 1980) et de Sudibandriyo (Sudibandriyo et al., 2003). Il est démontré que le nouveau modèle DLS peut corréler les données d'adsorption pour différentes pressions et températures avec une erreur minimale.
- Q. Wu et ses co-auteurs (Wu et al., 2004) ont proposé un nouveau modèle pour prédire l'équilibre d'adsorption des mélanges composés de gazs supercritiques. La phase adsorbée était visualisée comme un gaz comprimé non-idéal bidimensionnel. La distribution de la taille des pores a été utilisée pour décrire l'hétérogénéité énergétique de la surface. L'équation viriale bidimensionnelle a été utilisée comme isotherme d'adsorption locale. Le nouveau modèle obtenu est thermodynamiquement rigoureux car il se réduit à

la loi de Henry alors que la pression approche de zéro. Les performances de prévision du nouveau modèle ont été vérifiées et comparé à d'autres modèles utilisant les données expérimentales d'un mélange ternaire de $CH_4$ / $N_2$ / $H_2$ et de deux mélanges binaires de $CH_4$ / $C_2H_4$ et $CH_4$ / $N_2$. De meilleures performances ont été obtenues pour tous les systèmes testés.

- L. Zhou et al. (Zhou et al., 2005) ont proposé un nouveau modèle permettant de prédire l'équilibre d'adsorption de mélanges contenant des composants supercritiques. La différence dans le mécanisme d'adsorption entre les composants supercritiques et les composants condensables a été prise en compte dans le nouveau modèle. L'interaction latérale dans la phase adsorbée a également été prise en compte dans l'isotherme locale. Le nouveau modèle a été vérifié par les données expérimentales du mélange $CH_4$ / $CO_2$ / $C_2H_6$ sur du charbon actif JX101 collecté pour 283–313 K et des pressions jusqu'à $10 \times 10^5$ Pa. Il a également été vérifié avec les données expérimentales publiées antérieurement dans la littérature. L'utilisation du nouveau modèle pour prévoir l'adsorption de mélanges sur du charbon actif a permis une amélioration considérable de la précision de prévision.

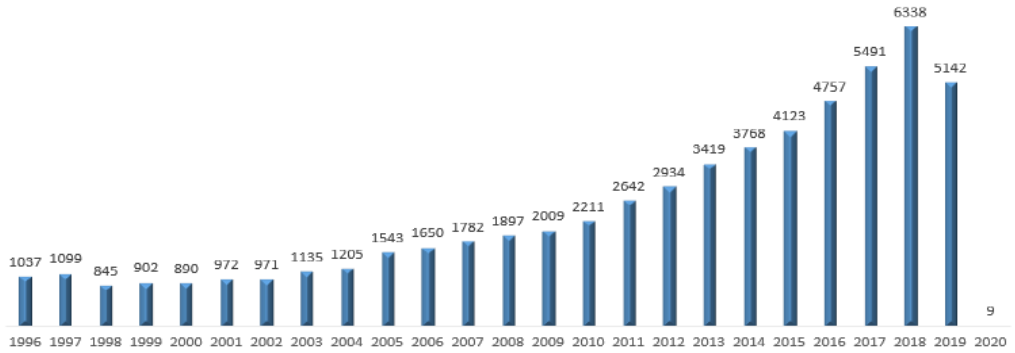



**Figure II.8.** Nombre de publications traitant la modélisation de l'adsorption multi composants (Science Direct consulté le 09/06/2019).

### II.3.4. Travaux réalisés sur la modélisation de l'adsorption par les réseaux de neurone artificiels

Les réseaux de neurones ont été utilisés avec succès dans de nombreuses applications liées à l'adsorption. On cite quelques publications intéressantes qui ont retenu notre attention.

- Kumar et al (Kumar et al., 2010) ont utilisé un réseau neuronal artificiel à trois couches Feedforward pour modéliser les données d'équilibre de l'hydrogène sur des charbons actifs. Les propriétés des charbons actifs et les conditions expérimentales ont été utilisées comme entrées pour prédire l'absorption d'hydrogène correspondante dans des conditions d'équilibre. La validité statistique des propriétés du charbon actif en distinguant le type d'adsorbant a été soigneusement étudiée et validée. Le RNA construit s'est également révélé précis dans la modélisation des isothermes d'adsorption d'hydrogène pour toutes les entrées au cours du processus de formation. Le réseau formé simule avec succès l'isotherme de sorption d'hydrogène pour les nouveaux intrants, qui n'ont pas été utilisés par le réseau de neurones pendant le processus d'apprentissage, montrant ainsi son applicabilité pour déterminer les isothermes de sorption pour toutes les conditions de fonctionnement dans les limites étudiées. Le pourcentage absolu d'écart entre les données expérimentales et les données prévues au cours des processus de formation et de test était inférieur à 5% pour la plupart des conditions d'entrée.
- Cojocaru et ses collaborateurs (Cojocaru et al., 2011) ont construit un réseau de neurones artificiels Feedforward afin de prédire l'efficacité d'élimination de la marée noire de la surface de l'eau par un absorbant de tourbe. La dose d'adsorbant, le temps de drainage et l'épaisseur initiale de la marée noire ont été utilisés comme entrées du réseau neuronal pour prédire l'efficacité d'élimination en sortie. La valeur d'erreur quadratique moyenne (*EQM*) du réseau s'est révélée être de 4,979 $10^{-4}$.
- Aghav et al. (Aghav et al., 2011) ont utilisé un réseau de neurones Feedforward à trois couches avec l'algorithme de rétropropagation pour estimer l'efficacité d'élimination du phénol et du résorcinol, dans de l'eau bi-dissoute, par certains adsorbants carbonés. Les paramètres d'entrée utilisés pour la formation du réseau de neurones comprennent la quantité de l'adsorbant, les concentrations initiales de phénol et de résorcinol, le temps de contact et le pH. Les rendements d'élimination du phénol et du résorcinol ont été considérés comme des sorties du réseau de neurones. L'erreur de sortie du modèle RNA était bien inférieure à 10%, le coefficient de corrélation *(R*) est supérieur à 0,95 et la pente (*m*) se rapproche de 1 avec la valeur d'interception *Y* proche du zéro. Les trois modèles RNA ont été formés et testés avec succès, ce qui permet de prévoir raisonnablement l'efficacité

d'élimination des polluants dans un mélange bi-soluté de phénol et de résorcinol. L'étude a également indiqué que la technique RNA offre un grand potentiel de prévision de l'efficacité d'élimination des polluants dans les processus d'adsorption concurrentiels

- M. Molashahi et ses co-auteurs (Molashahi et Hashemipour, 2012) ont simulé à l'aide d'un réseau de neurones artificiel l'adsorption de méthane sur charbon actif. Un réseau de neurones artificiels (RNA) basé sur un algorithme génétique (AG) a été utilisé pour prédire la quantité d'adsorption. Les données expérimentales comprenant la pression d'entrée, la température et la surface des adsorbants en tant que paramètres d'entrée ont été utilisées pour créer une simulation AG-RNA. Les résultats de la simulation ont été comparés aux données expérimentales et un bon accord a été observé. Les performances du modèle RNA ont été mesurées en utilisant une erreur quadratique moyenne de 3,053 $10^{-3}$ et un coefficient de corrélation de 0,998.
- K. Yetilmezsoy et ses co-auteurs (Yetilmezsoy et Demiral, 2008), ont développé un réseau de neurone artificiel (RNA) pour prédire l'adsorption du Pb (II) en utilisant les coquilles de pistaches d'Antep comme des adsorbants à partir d'une solution aqueuse. Les effets des différents paramètres opératoires comme le pH, la concentration initiale des ions Pb (II), le temps de contact et la température ont été étudiés. Ils ont ainsi déterminé les conditions opératoires optimales correspondant à un pH initial de 5.5, une masse d'adsorbant de 1 g, une concentration initiale de Pb (II) de 30 ppm et une température (T) de 30 °C avec un temps de contact de 45 min, suffisant pour atteindre l'équilibre. Ils ont testé plusieurs algorithmes selon leurs performances. Ils ont trouvé que l'algorithme de Levenberg-Marquardt est le meilleur d'entre eux. L'erreur quadratique moyenne (*EQM*) obtenue avec cet algorithme était de l'ordre de 0,00022 avec un coefficient de corrélation satisfaisant de à 0,936.

La figure II.9 ci-dessous représente le nombre de publications traitant la modélisation de l'adsorption par les réseaux de neurones artificiels parues de 1995 à 2019.

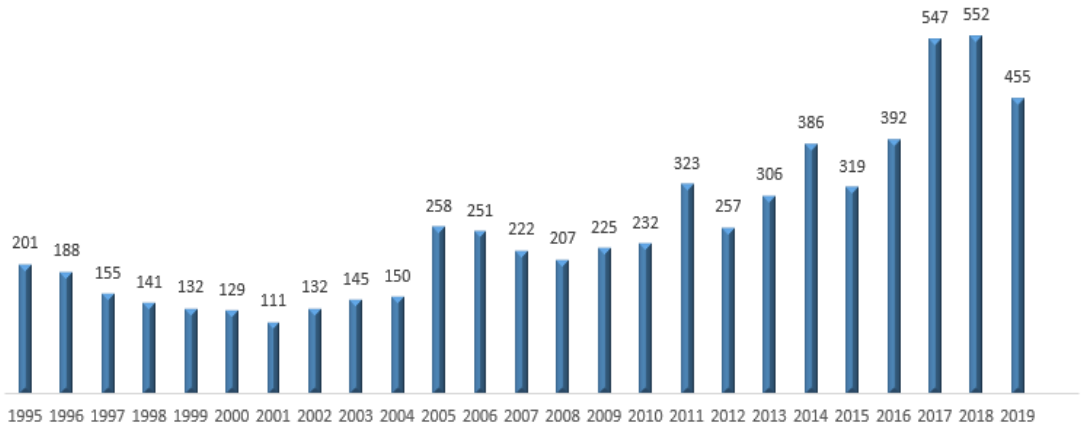



**Figure II.9.** Nombre de publications traitant la modélisation de l'adsorption par les réseaux de neurone artificiels (Science Direct consulté le 23/05/2019).

### II.3.5. Travaux réalisés sur la modélisation de l'adsorption par la régression linéaire multiple

La revue de la littérature effectuée nous a édifiés sur le peu de travaux relatifs à la modélisation du phénomène d'adsorption par la régression linéaire multiple (figure II.10). On cite quelques travaux :

- Özdemir et ces co-auteurs (Özdemir et al., 2011) ont utilisé la régression linéaire multiple et les réseaux de neurones artificiels pour modéliser l'adsorption du dodécyl benzène sulfonate de sodium (DBSS) sur de la poly aniline (PANI). La poly aniline (PANI) dopée avec 8% de $CuCl_2$ et 10% de $ZnCl_2$ a été utilisée comme adsorbant. Les effets des variables de fonctionnement (pH, dosage de l'adsorbant, température, période d'agitation et vitesse d'agitation) ont été examinés. Les rendements d'élimination ont été évalués en tenant compte des capacités d'adsorption calculées à l'équilibre. Les paramètres thermodynamiques ont également été calculés afin de définir le mécanisme d'adsorption des molécules de (DBSS) sur les adsorbants polymères. Les données obtenues à partir d'expériences (69 ensembles expérimentaux individuellement pour chaque type d'adsorbant) ont été utilisées dans les modèles RLM et RNA. Dans les analyses RLM, des équations de régression ont été développées pour expliquer les effets des paramètres testés. Dans les applications RNA, le réseau avec deux couches cachées offrait l'efficacité de prédiction la plus élevée pour les deux espèces

PANI. En considérant des coefficients de détermination plus élevés et des valeurs d'erreur plus faibles, il est conclu que les modèles RNA ont fourni des résultats plus performants que ceux de la RLM.

- Wang et al (Wang et al., 2018) ont réalisé la modélisation de l'adsorption de polluants organiques sur des carbone nanotubes à paroi unique avec des descripteurs moléculaires théoriques à l'aide d'algorithmes RLM et SVM. Deux modèles de prédiction de logK ont été développés avec des algorithmes de régression linéaire multiple (RLM) et de support vecteur machine (SVM). Les deux modèles sont basés sur l'ensemble des données expérimentales composées de 61 valeurs de logK. Les deux modèles ont une qualité d'ajustement, une robustesse et une capacité prédictive satisfaisantes, le modèle SVM étant légèrement supérieur au modèle RLM.
- Timofei et al (Timofei et al., 1997) ont réalisé l'analyse par régression linéaire multiple (RLM) et par réseau neuronal (RN) sur une série de 21 colorants anioniques diazoïques. Les paramètres SAR tridimensionnels ont été dérivés des coordonnées cartésiennes des molécules de colorant. Des conformations à basse énergie ont été obtenues par mécanique moléculaire et calculs quantiques. Les effets électroniques et stériques dans la liaison colorant-cellulose sont présents. Les modèles RLM proposés sont des approximations des modèles non linéaires. Une bonne corrélation avec l'affinité du colorant à partir des calculs de RLM et un ajustement nettement amélioré du RN par rapport aux modèles de RLM sont observés. La validité du modèle a été vérifiée pour deux modèles proposés dérivés de différents ensembles de paramètres structurels par la procédure de validation croisée "laissez un test". Pour le premier modèle, on note une meilleure validité (valeur 'cross-validée $r^{2'}$ de 0,622) du modèle RN en omettant un composé (considéré comme aberrant) de l'ensemble d'apprentissage, par rapport à celui du modèle RLM obtenu. Pour le même ensemble de composés, la valeur $q^2$ d'un deuxième modèle RLM proposé est meilleure que celle du modèle RN correspondant.

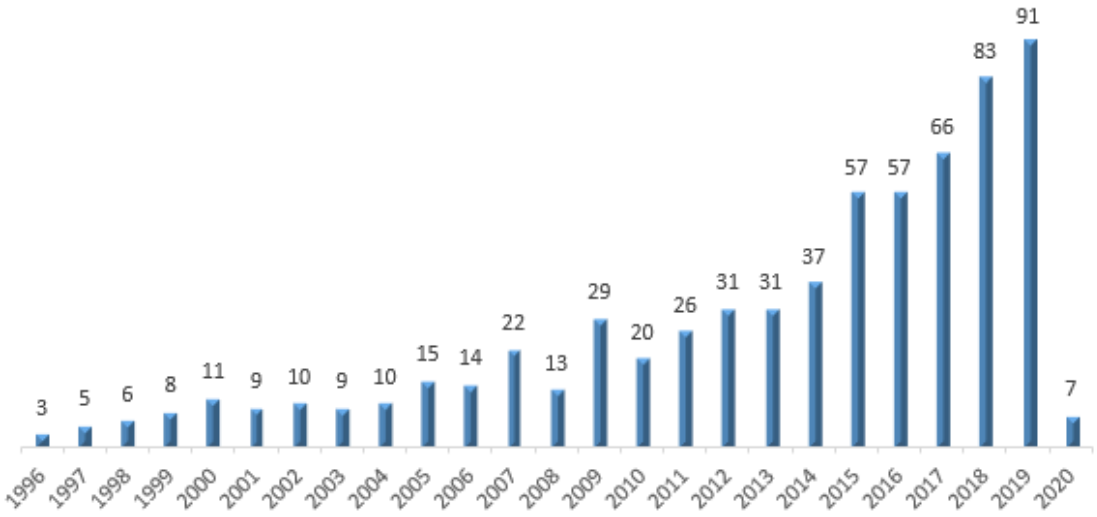



**Figure II.10.** Nombre de publications traitant la modélisation de l'adsorption par la régression linéaire multiple (Science Direct consulté le 03/11/2019).

## II.4. Conclusion

L'application de l'adsorption par les chercheurs scientifiques pour traiter les différents types des effluents est très utilisée à cause de sa facilité de fonctionnement et son faible coût. La modélisation neuronale de l'adsorption présente un outil très puissant à la modélisation paramétrique, lequel est dû à leurs approximateurs universels et à leurs parcimonies. D'après l'étude bibliographique, on déduit qu'il y a beaucoup de travaux qui s'intéressent à la modélisation neuronale de l'adsorption.

La méthode neuronale appliquée pour la prédiction et la simulation est efficace. Les différents tests effectués sur les modèles neuronaux ont permis de calculer un coefficient de corrélation ($R$) proche de 1 et une erreur quadratique moyenne très petite, tendant vers 0.

En guise de conclusion, cette revue bibliographique nous a servi à fixer l'objectif de ce travail qui consiste en la prédiction de l'adsorption séquentielle (multi composant) en utilisant les réseaux de neurones artificiels, la régression linéaire et les réseaux de neurones de type Bootstrap. Toutefois, nous avons fait en sorte de combler toutes les lacunes relevées dans les publications antérieures et ce en :

- Choisissant une base de données la plus large possible ;

- Utilisant une large base de caractéristiques des composés adsorbés, des adsorbants et des conditions opératoires ;
- Procédant à une optimisation pour le choix du nombre de neurone optimal dans la couche cachée et pour le choix des fonctions de transfert.

# *Chapitre III*

# *Contribution à la modélisation de l'adsorption par les réseaux de neurones artificiels*

## III.1. Introduction

Les réseaux de neurones artificiels (RN) ont acquis une grande popularité durant la dernière décennie en raison de leur parallélisme élevé, de leur robustesse (Basheer et Hajmeer, 2000), de leur capacité à extraire à partir des données expérimentales, des relations fortement non-linéaires et complexes entre les variables du problème (Si-Moussa, 2010) et ce sans aucune connaissance détaillée du système (Bryjak et al., 2004).

Ce chapitre comportera trois axes. Le premier sera consacré à la collection et l'analyse statistique des bases de données. Le second portera sur la modélisation de l'adsorption de ($CO_2$, $CH_4$, $N_2$), leurs mélanges binaires et leur mélange ternaire par les réseaux de neurones artificiels ainsi que sur l'analyse de sensibilité par la méthode des "poids". Le troisième axe, quant à lui, traitera la comparaison entre les résultats des modèles neuronaux obtenus et les résultats obtenus par les modèles classiques pour la modélisation des quantités adsorbées.

Les résultats de la modélisation de l'adsorption des gaz pur ($CO_2$, $CH_4$, $N_2$), de leurs mélanges binaires, et de leur mélange ternaire sur charbons actifs par les réseaux de neurones artificiels ont fait objet d'une publication dans la revue : "Journal of Chemists and Chemical Engineers of Croatia " (Barki et al. 2019).

## III.2. Procédure de modélisation

Une procédure basée sur la conception et l'optimisation de l'architecture des réseaux de neurones décrite ci-après a été utilisée :

- Collecte et partage des données
  - BD1 pour le $CO_2$ pur.
  - BD2 pour le $CH_4$ pur.
  - BD3 pour le $N_2$ pur.
  - BD4 pour le mélange binaire ($CO_2$, $CH_4$).
  - BD5 pour le mélange binaire ($CO_2$, $N_2$).
  - BD6 pour le mélange binaire ($CH_4$, $N_2$).
  - BD7 pour le mélange ternaire ($CO_2$, $CH_4$ et $N_2$).
- Choix des paramètres des réseaux de neurones.

- Création du RN.
  - Algorithme d'apprentissage (BFGS).
  - Neurones dans la couche cachée (3-20).
  - Fonctions d'activation dans les couches cachée et de sortie (logsig, tansig, exponentiel et purelin).
- Enregistrement des paramètres du RN

## III.3. Collecte des données

Les données collectées ont été importées de différents ouvrages de littérature pour étudier les phénomènes d'adsorption de gaz purs ($CO_2$, $CH_4$ et $N_2$), leurs mélanges binaires et leurs mélanges ternaires sur différents charbons actifs (Tableau III.1). Les tailles des bases de données sont montrées dans le Tableau III.2.

**Tableau III.1.** Bases de données expérimentales.

| Base de données | Échantillons | References |
|---|---|---|
| **BD1** | $CO_2$ | (Dreisbach et al., 1999; Sudibandriyo et al., 2003; Rios et al., 2013; Awadallah-F et Al-Muhtaseb, 2013; Zhang et al., 2010; Ning et al., 2012; Vaart et al., 2000; Zhou et al., 2005; Goetz et al., 2006; Pino et al., 2014) |
| **BD2** | $CH_4$ | (Dreisbach et al.,1999; Vaart et al., 2000; Sudibandriyo et al., 2003; Zhou et al., 2005; Balathanigaimani et al., 2006; Goetz et al., 2006; Hasanzadeh et al., 2010; Ning et al., 2012; Awadallah-F et al., 2013; Rios et al., 2013; Pino et al., 2014; Ben Torkia et al., 2014) |
| **BD3** | $N_2$ | ( Dreisbach et al., 1999; Sudibandriyo et al., 2003; Hasanzadeh et al., 2010; Awadallah-F et al., 2013; Ben Torkia et al., 2014) |
| **BD4** | ($CO_2$, $CH_4$) | ( Dreisbach et al., 1999; Sudibandriyo et al., 2003; Goetz et al., 2006; Pino et al., 2014) |
| **BD5** | ($CO_2$, $N_2$) | (Dreisbach et al., 1999; Sudibandriyo et al., 2003) |
| **BD6** | ($CH_4$, $N_2$) | (Dreisbach et al., 1999; Sudibandriyo et al., 2003) |
| **BD7** | ($CO_2$, $CH_4$, $N_2$) | (Dreisbach et al., 1999) |

**Tableau III.2.** Tailles des bases de données

| Base de données (BD) | Reseau de neurones | Nombre de points de la base de données |
|---|---|---|
| **BD1** | RN1 | 417 |
| **BD2** | RN2 | 625 |
| **BD3** | RN3 | 143 |
| **BD4** | RN4 | 87 |
| **BD5** | RN5 | 64 |
| **BD6** | RN6 | 64 |
| **BD7** | RN7 | 40 |

Pour chaque base de données (BD1, BD2, BD3, BD4, BD5, BD6 et BD7) (tableau III.2), un ensemble de variables d'entrée a été identifié. Pour BD1, BD2 et BD3, les entrées sont les caractéristiques des charbons actifs (surface spécifique et volume des micropores) et les conditions opératoires (température et pression). Pour BD4, BD5, et BD6, la masse molaire moyenne des mélanges, les caractéristiques du charbon actif et les conditions opératoires ont été choisies comme entrées. La masse molaire moyenne des mélanges a été calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$M = \sum_{i=1}^{n} x_i M_i \qquad \textbf{(III.1)}$$

où $M_i$ (g /mol) est la masse molaire du composant *i* et $x_i$ est la fraction molaire du composant $i$. Pour BD7, les entrées sont la masse molaire moyenne du mélange et la pression. Les sorties de BD1, BD2 et BD3 étaient les quantités d'adsorption *($Q_1$* pour le $CO_2$), ($Q_2$ pour $CH_4$) et ($Q_3$ pour $N_2$) ; respectivement. Les sorties de BD4, BD5 et BD6 étaient les quantités d'adsorption de chaque composé : ($Q_1$, $Q_2$) pour BD4, ($Q_1$, $Q_3$) pour BD5 et *($Q_2$, $Q_3$)* pour BD6. Pour BD7, les sortis représentent les quantités d'adsorption de chaque composé ($Q_1$, $Q_2$ *et* $Q_3$). Les valeurs des déviations standards (écarts types) (DS) et les moyennes arithmétiques pour les données d'entrées et de sorties sont présentées dans le tableau III.3.

**Tableau III.3.** Analyse statistique des données des entrées et des sorties

| BD | Entrées et sorties | DS | Moyenne |
|---|---|---|---|
| **BD1** | Surface spécifique ($m^2/g$) | 700.7141 | 1364.90 |
| **$CO_2$ Pur** | Volume des micropore ($cm^3/g$) | 0.3445 | 0.5817 |
| | $T$ (K) | 18.1164 | 311.3843 |
| | $P$ (MPa) | 1.7845 | 1.0175 |
| | $Q_1$ (mmol/ g) | 5.0907 | 5.5306 |
| **BD2** | Surface spécifique ($m^2/g$) | 465.9869 | 1211.40 |
| **$CH_4$ Pur** | Volume des micropore ($cm^3/g$) | 0.1911 | 0.4971 |
| | $T$ (K) | 25.6785 | 305.5740 |
| | $P$ (MPa) | 1.9516 | 1.0565 |
| | $Q_2$ (mmol /g) | 2.1273 | 2.4958 |
| **BD3** | Surface spécifique ($m^2/g$) | 309.0018 | 861.1189 |
| **$N_2$ Pur** | Volume des micropore ($cm^3/g$) | 0.0863 | 0.3957 |
| | $T$ (K) | 11.0189 | 315.8290 |
| | $P$ (MPa) | 3.8065 | 2.4823 |
| | $Q_3$ (mmol / g) | 1.2209 | 1.4928 |
| **BD4** | Surface spécifique ($m^2/g$) | 213.6416 | 1080 |
| **(Mélange binaire** | Volume des micropore ($cm^3/g$) | 0.1128 | 0.4915 |
| **($CO_2$/$CH_4$)** | Masse molaire moyenne (g / mol) | 6.2345 | 29.5084 |
| | $T$ (K) | 14.9291 | 314.5109 |
| | $P$ (MPa) | 3.5611 | 4.050 |
| | $Q_1$ (mmol / g) | 2.6747 | 4.1178 |
| | $Q_2$ (mmol / g) | 1.3985 | 2.2096 |
| **BD5** | Surface spécifique ($m^2/g$) | 201.0354 | 1004.5 |
| **Mélange binaire** | Volume des micropore ($cm^3/g$) | 0.1073 | 0.4525 |
| **($CO_2$/$N_2$)** | Masse molaire moyenne (g / mol) | 3.8858 | 36.1589 |
| | $T$ (K) | 9.8566 | 310.6250 |
| | $P$ (MPa) | 3.7776 | 4.9866 |
| | $Q_1$ (mmol / g) | 2.9320 | 4.6797 |
| | $Q_3$ (mmol / g) | 0.7569 | 1.0029 |
| **BD6** | Surface spécifique ($m^2/g$) | 201.0354 | 1004.5 |
| **Mélange binaire** | Volume des micropore ($cm^3/g$) | 0.1073 | 0.4525 |
| **($CH_4$/$N_2$)** | Masse molaire moyenne (g / mol) | 2.9658 | 22.3852 |
| | $T$ (K) | 9.8566 | 310.6250 |
| | $P$ (MPa) | 3.7496 | 4.9644 |
| | $Q_2$ (mmol / g) | 1.6294 | 2.6811 |
| | $Q_3$ (mmol / g) | 0.8801 | 1.2351 |
| **BD7** | Masse molaire moyenne (g/ mol) | 2.5605 | 25.2276 |
| **Mélange ternaire** | $P$ (MPa) | 2.0303 | 2.6867 |
| **($CO_2$/$CH_4$/$N_2$)** | $Q_1$ (mmol / g) | 1.7813 | 2.7056 |
| | $Q_2$ (mmol / g) | 1.3327 | 2.8153 |
| | $Q_3$ (mmol / g) | 0.6007 | 0.7464 |

## III.4. Développement du modèle RNA

Pour trouver un modèle non linéaire entre les propriétés des molécules adsorbées, les caractéristiques de l'adsorbant et les conditions opératoires pour l'adsorption des molécules pur ou dans des mélanges par différents adsorbants, l'utilisation de la méthode RNA est nécessaire et est devenue une technique de modélisation importante. Elle est largement utilisée pour les études de l'adsorption et est un outil puissant pour construire des modèles prédictifs.

Dans ce travail, une procédure basée sur le développement et l'optimisation de l'architecture d'un RN est décrite. Les échantillons ont été répartis au hasard en trois sous-ensembles : 60% pour la phase d'apprentissage, 20% pour la phase de validation et 20% pour la phase de test. Les réseaux ont été formés à l'aide de l'algorithme quasi-Newton BFGS (trainbfg).

Les RN contiennent trois couches de neurones ou de nœuds : (i) une couche d'entrée avec quatre neurones pour (RN1, RN2 et RN3), cinq neurones pour (RN4, RN5, et RN6) et deux neurones pour RN7 ; (ii) une couche cachée avec un nombre de neurones actifs optimisés pendant l'apprentissage ; (iii) une couche de sortie avec un neurone pour (RN1, RN2, et RN3), deux neurones pour (RN4, RN5 et RN6) et trois neurones pour RN7. Le nombre de neurones dans la couche cachée variait de 3 à 20. La tangente hyperbolique sigmoïde (tansig), la sigmoïde logarithmique (logsig), le linéaire (purelin) et la fonction de transfert exponentiel ont été utilisés pour la couche cachée et celle de sortie.

La modélisation par RNA de l'adsorption de mélanges de gaz sur des charbons actifs a été réalisée à l'aide du logiciel STATISTICA (version 8.0). Ce logiciel est utilisé pour optimiser l'architecture des sept modèles neuronaux (RN1 à RN7) développés pour l'adsorption par différents charbons actifs des gaz pures ($CO_2$, $CH_4$, et $N_2$), de leurs mélanges binaire et ternaire.

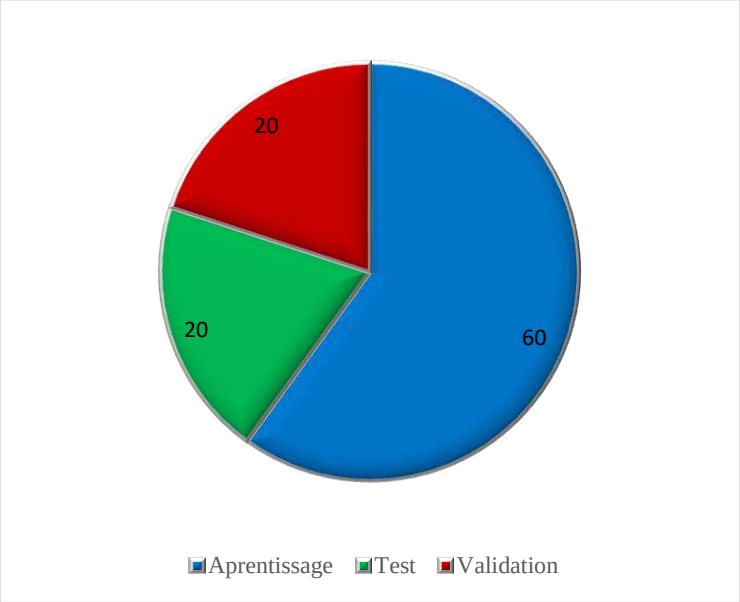



**Figure III.1.** Représentation des pourcentages de division des bases de données.

## III.5. Performances des modèles RNA

Dans cette étude, pour chaque base de données (BD1, BD2, BD3, BD4, BD5, BD6, et BD7), les échantillons ont été divisés au hasard en trois sous-ensembles : 60% pour la phase d'apprentissage, 20% pour la phase de validation et 20% pour la phase de test. Le tableau III.4 présente la structure des modèles RNs optimisés.

**Tableau III.4.** Structure des modèles RNs optimisés.

| **modèles RNs** | **Algorithme d'apprentissage** | **Couche d'entrée** | **Couche cachée** | | **Couche de sortie** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Nombre de neurones | Nombre de neurones | Fonction d'activation | Nombre de neurones | Fonction d'activation |
| **RN1** | BFGS quasi-Newton ***(trainbfg)*** | 4 | 16 | Tansig | 1 | Tansig |
| **RN2** | BFGS quasi-Newton ***(trainbfg)*** | 4 | 17 | Tansig | 1 | Logsig |
| **RN3** | BFGS quasi-Newton ***(trainbfg)*** | 4 | 13 | Tansig | 1 | Tansig |
| **RN4** | BFGS quasi-Newton ***(trainbfg)*** | 5 | 13 | Tansig | 2 | Logsig |
| **RN5** | BFGS quasi-Newton ***(trainbfg)*** | 5 | 8 | Logsig | 2 | purelin |
| **RN6** | BFGS quasi-Newton ***(trainbfg)*** | 5 | 11 | Tansig | 2 | purelin |
| **RN7** | BFGS quasi-Newton ***(trainbfg)*** | 2 | 9 | Tansig | 3 | Tansig |

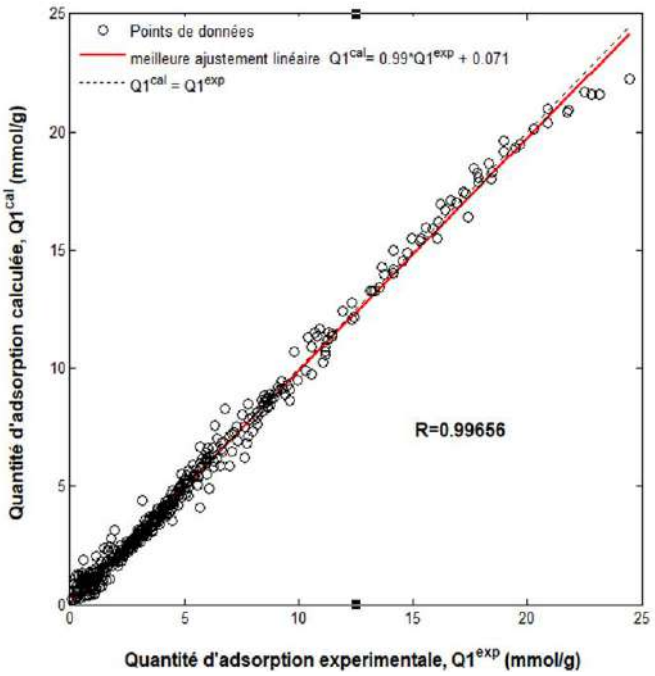
Selon la discussion précédente, sept modèles de réseau de neurones ont été développés dans le but de prédire l'adsorption de gaz ($CO_2$, $CH_4$ et $N_2$) par des charbons actifs. Les Figures III.2 à III.8 représentent une comparaison entre les valeurs prédites et expérimentales des variables de sortie pour l'ensemble de données en utilisant les modèles de réseau de neurones RN1 à RN7. Le tracé et les paramètres de la régression linéaire ont été obtenus directement à l'aide de la fonction (plotregression) de MATLAB. On remarque que les vecteurs de régressions se rapprochent de l'idéal :

- Pour RN1, [$\alpha$, $\beta$, $R$] = [0.99, 0.071, 0.99656] ;
- Pour RN2, [$\alpha$, $\beta$, $R$] = [0.97, 0.083, 0.99284] ;
- Pour RN3, [$\alpha$, $\beta$, $R$] = [0.97, 0.028, 0.99388] ;

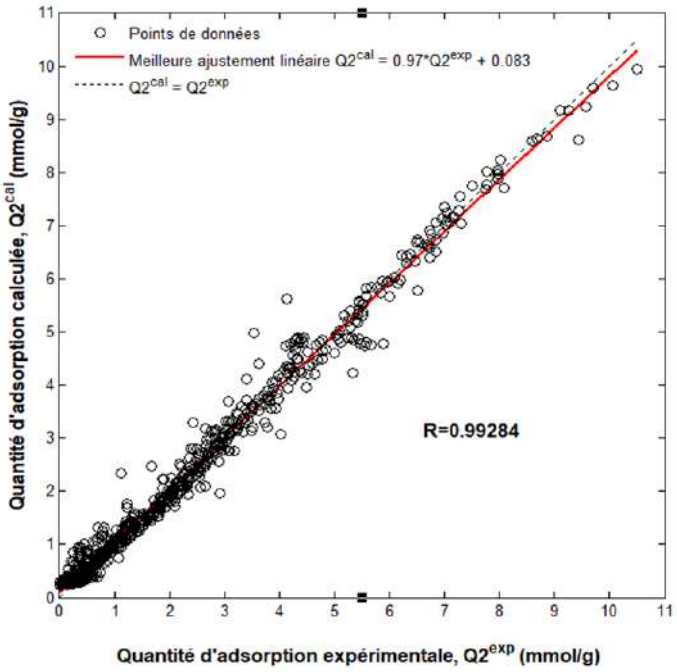
- Pour RN4, [$\alpha$, $\beta$, $R$] = [0.99, 0.11, 0.99639] pour $Q_1$ et [$\alpha$, $\beta$, $R$] = [0.94, 0.13, 0.99472] pour $Q_2$ ;
- Pour RN5, [$\alpha$, $\beta$, $R$] = [1, 0.015, 0.99716] pour $Q_1$ et [$\alpha$, $\beta$, $R$] = [0.99, 0.0096, 0.99572] pour $Q_3$ ;
- Pour RN6, [$\alpha$, $\beta$, $R$] = [1, -0.00058, 0.99746] pour $Q_2$ et [$\alpha$, $\beta$, $R$] = [1, 0.0065, 0.99783] pour $Q_3$ ;
- Pour RN7, [0.97, 0.041, 0.9946] pour $Q_1$ et [$\alpha$, $\beta$, $R$] = [1, 0.032, 0.99089] pour $Q_2$ et [$\alpha$, $\beta$, $R$] = [0.92, 0.039, 0.9947] pour $Q_3$.

La plupart des points sont situés très près de la diagonale. Les figures III.2 à III.6 se caractérisent par une excellente corrélation entre les données expérimentales et celles prédites par les modèles RNA pour l'adsorption.

(a)



(b)




(c)

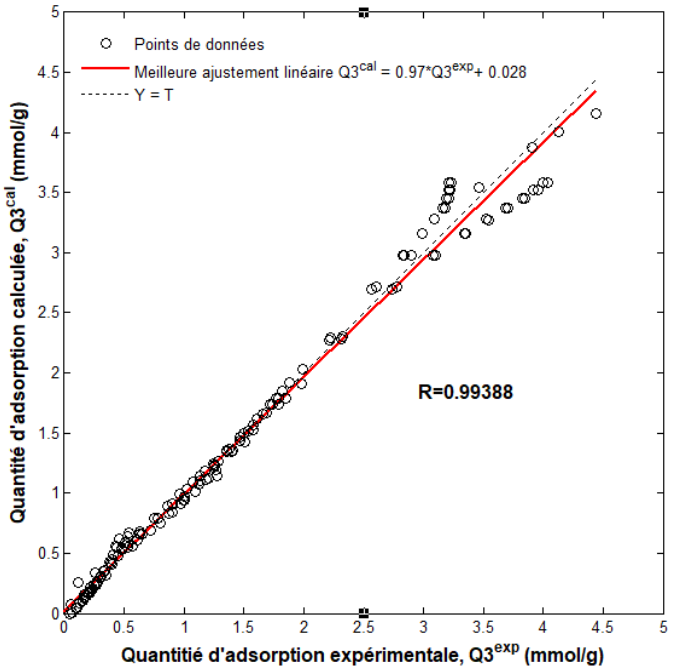
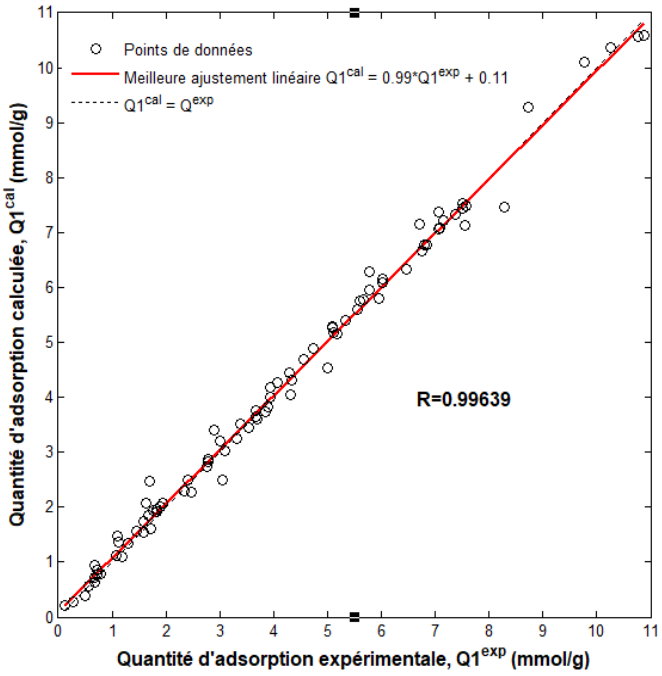



**Figure III.2.** Comparaison des valeurs expérimentales et calculées pour l'ensemble de données totale : (a) RN1, (b) RN2, (c) RN3.

(a)




(b)

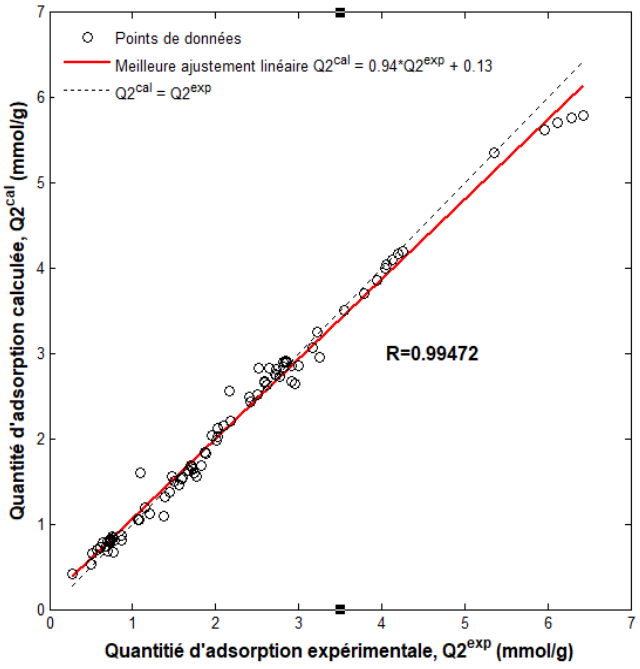
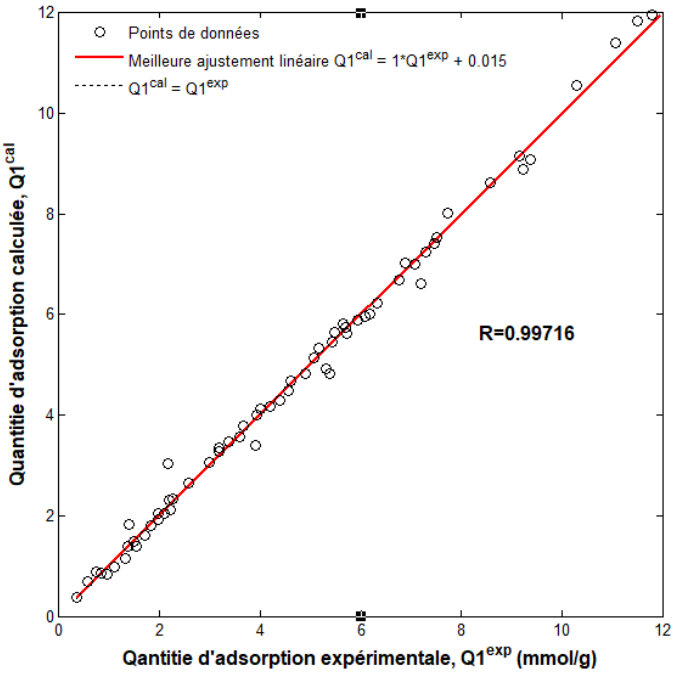



**Figure III.3.** Comparaison des valeurs expérimentales et calculées pour l'ensemble de données totale de RN4 : (a) $Q_1$, (b) $Q_2$.

(a)




(b)

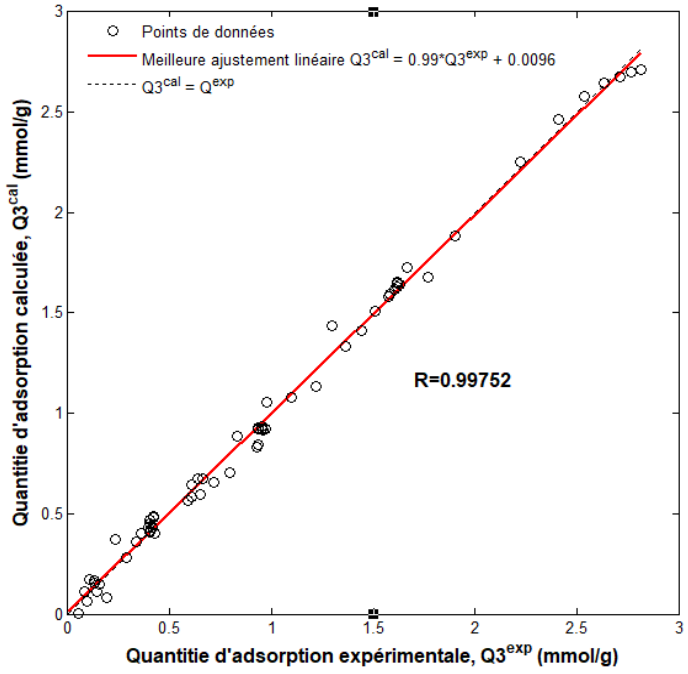
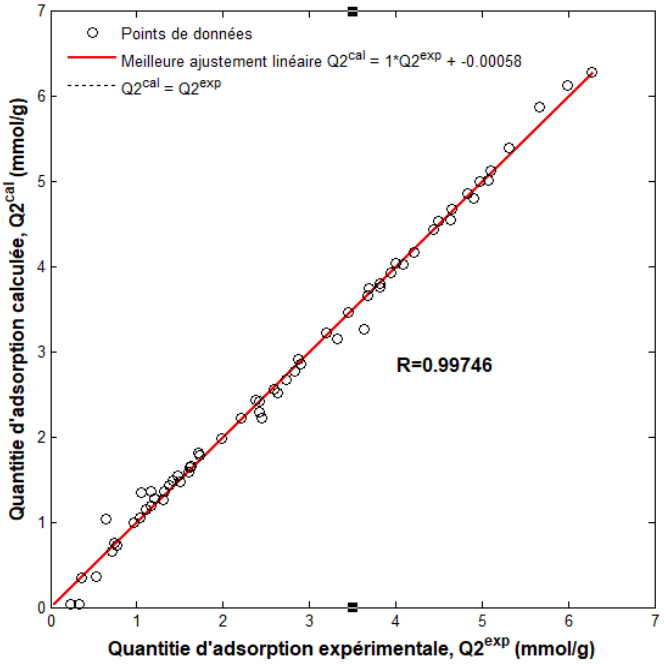



**Figure III.4.** Comparaison des valeurs expérimentales et calculées pour l'ensemble de données totale de RN5 : (a) $Q_1$, (b) $Q_3$.

(a)




(b)

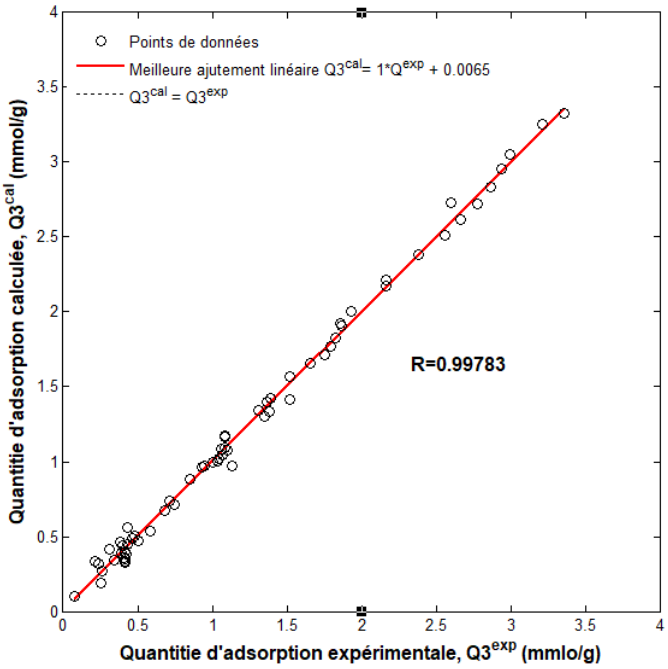
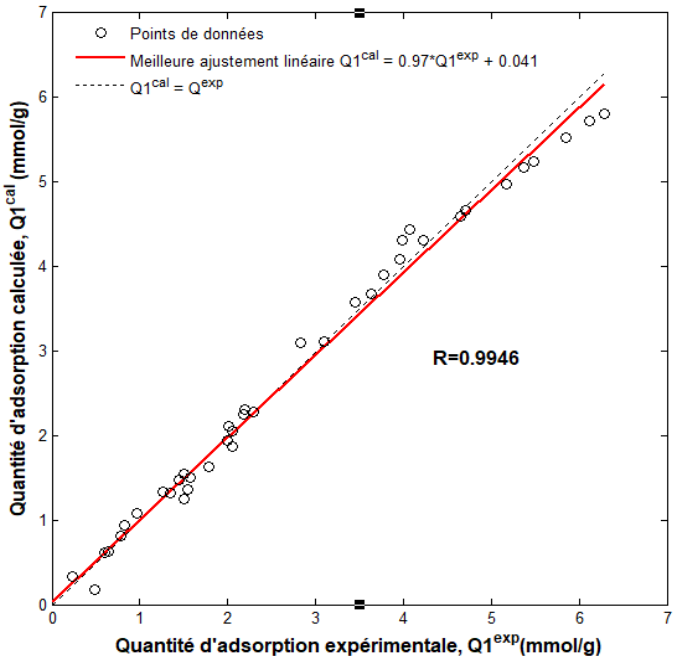
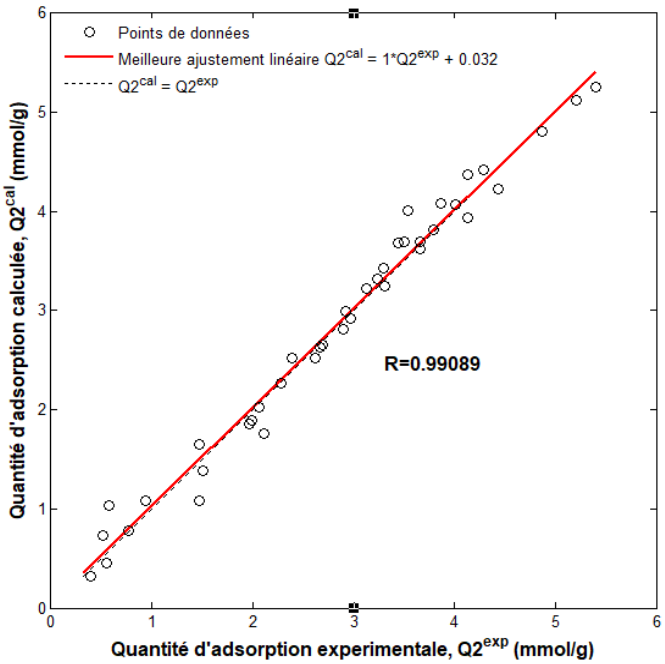



**Figure III.5.** Comparaison des valeurs expérimentales et calculées pour l'ensemble de données totale de RN6 : (a) $Q_2$, (b) $Q_3$.

(a)


Points de données
Meilleure ajustement linéaire Q1cal = 0.97*Q1exp + 0.041
Q1cal = Qexp
R=0.9946
Quantité d'adsorption calculée, Q1cal (mmol/g)
Quantité d'adsorption expérimentale, Q1exp(mmol/g)

(b)


Points de données
Meilleure ajustement linéaire Q2cal = 1*Q2exp + 0.032
Q2cal = Q2exp
R=0.99089
Quantité d'adsorption calculée, Q2cal (mmol/g)
Quantité d'adsorption experimentale, Q2exp (mmol/g)

(c)

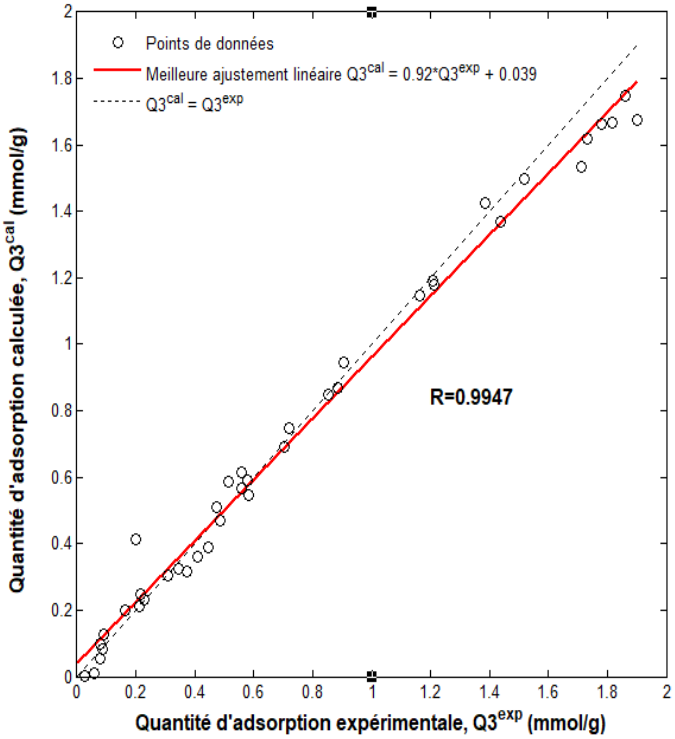



**Figure III.6.** Comparaison des valeurs expérimentales et calculées pour l'ensemble de données totale de RN7 : (a) $Q_1$, (b) $Q_2$, et (c) $Q_3$.

Sur le tableau III.5 sont reportés les vecteurs de régression linéaire pour les modèles neuronaux (RN1, RN2, RN3, RN4, RN5, RN6, et RN7). Il est clair que les approches neuronales proposées donnent des résultats satisfaisants avec des valeurs des vecteurs de régression se rapprochant de l'idéal [c.-à-d. $\alpha$ = 1 (pente), $\beta$ = 0 (ordonnée à l'origine), $R$ = 1 (coefficient de corrélation)] dans l'ajustement des profils de $Q_1$, $Q_2$, et $Q_3$.

Les performances des divers sous-modèles ont été estimées en fonction du critère de la racine de l'erreur quadratique moyenne (*REQM*). La *REQM* a été calculée en utilisant l'Equation (III.2).

$$REQM = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(Y_{i,\mathrm{exp}} - Y_{i,\mathrm{cal}})^2}{n}} \qquad \textbf{(III.2)}$$

où n est le nombre total de points de données; $Y_{i,\mathrm{exp}}$ est la valeur expérimentale, $Y_{i,\mathrm{cal}}$ représente la valeur calculée (ou prédite) à partir des modèles du réseau neuronal.

**Tableau III.5.** Vecteurs de régression linéaire [équation linéaire : $Y^{\text{cal}} = \alpha Y^{\text{exp}} + \beta$, avec α (pente), $\beta$ (ordonnée à l'origine), $R$ (coefficient de corrélation)] et la racine de l'erreur quadratique moyenne (***REQM***).

| RN | Sorties | Ensembles de données | $\alpha$ | $\beta$ | $R$ | *REQM* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **RN1** | $Q_1$ | Phase d'apprentissage | 0.99 | 0.045 | 0.99716 | 0.3802 |
| | | Phase de validation | 0.97 | 0.14 | 0.99553 | 0.5344 |
| | | Phase de test | 0.99 | 0.065 | 0.99604 | 0.4194 |
| | | Total | 0.99 | 0.077 | 0.99656 | 0.4229 |
| **RN2** | $Q_2$ | Phase d'apprentissage | 0.98 | 0.073 | 0.99322 | 0.2472 |
| | | Phase de validation | 0.97 | 0.12 | 0.99038 | 0.2943 |
| | | Phase de test | 0.97 | 0.076 | 0.99422 | 0.2394 |
| | | Total | 0.97 | 0.083 | 0.99284 | 0.2558 |
| **RN3** | $Q_3$ | Phase d'apprentissage | 0.98 | 0.02 | 0.99407 | 0.1333 |
| | | Phase de validation | 0.95 | 0.03 | 0.99566 | 0.1143 |
| | | Phase de test | 0.95 | 0.056 | 0.9925 | 0.1631 |
| | | Total | 0.97 | 0.028 | 0.99388 | 0.1363 |
| **RN4** | $Q_1$ | Phase d'apprentissage | 0.98 | 0.077 | 0.99639 | 0.2322 |
| | | Phase de validation | 1 | 0.14 | 0.99458 | 0.2366 |
| | | Phase de test | 0.99 | 0.18 | 0.99651 | 0.2249 |
| | | Total | 0.99 | 0.11 | 0.99639 | 0.2317 |
| | $Q_2$ | Phase d'apprentissage | 0.96 | 0.078 | 0.99332 | 0.1417 |
| | | Phase de validation | 0.92 | 0.17 | 0.99691 | 0.1902 |
| | | Phase de test | 0.91 | 0.17 | 0.99604 | 0.1860 |
| | | Total | 0.94 | 0.13 | 0.99472 | 0.1614 |
| **RN5** | $Q_1$ | Phase d'apprentissage | 0.99 | 0.068 | 0.99598 | 0.2519 |
| | | Phase de validation | 1 | −0.068 | 0.99949 | 0.1764 |
| | | Phase de test | 0.97 | 0.07 | 0.99911 | 0.1210 |
| | | Total | 1 | 0.015 | 0.99716 | 0.2197 |
| | $Q_3$ | Phase d'apprentissage | 0.99 | 0.0031 | 0.99705 | 0.0531 |
| | | Phase de validation | 1 | 0.025 | 0.99786 | 0.0563 |
| | | Phase de test | 0.98 | 0.0047 | 0.99875 | 0.0492 |
| | | Total | 0.99 | 0.0096 | 0.99752 | 0.0530 |
| **RN6** | $Q_2$ | Phase d'apprentissage | 0.98 | 0.036 | 0.9966 | 0.1278 |
| | | Phase de validation | 1.1 | −0.17 | 0.99883 | 0.1240 |
| | | Phase de test | 0.99 | 0.038 | 0.99987 | 0.0360 |
| | | Total | 1 | −0.00058 | 0.99746 | 0.1155 |
| | $Q_3$ | Phase d'apprentissage | 0.99 | 0.016 | 0.99795 | 0.0594 |
| | | Phase de validation | 1 | 0.0087 | 0.99725 | 0.0601 |
| | | Phase de test | 1 | −0.062 | 0.99953 | 0.0413 |
| | | Total | 1 | 0.0065 | 0.99783 | 0.0578 |

| RN | Sorties | Ensembles de données | $\alpha$ | $\beta$ | $R$ | $REQM$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| RN7 | $Q_1$ | Phase d'apprentissage | 0.96 | 0.077 | 0.99439 | 0.1855 |
| | | Phase de validation | 1.1 | −0.16 | 0.99447 | 0.2184 |
| | | Phase de test | 0.93 | 0.15 | 0.99929 | 0.1555 |
| | | Total | 0.97 | 0.041 | 0.9946 | 0.1871 |
| | $Q_2$ | Phase d'apprentissage | 0.99 | 0.027 | 0.9967 | 0.1106 |
| | | Phase de validation | 0.95 | 0.19 | 0.99069 | 0.2250 |
| | | Phase de test | 1.4 | −1 | 0.9951 | 0.2711 |
| | | Total | 1 | 0.032 | 0.99089 | 0.1794 |
| | $Q_3$ | Phase d'apprentissage | 0.97 | 0.014 | 0.9968 | 0.0391 |
| | | Phase de validation | 0.88 | 0.091 | 0.99352 | 0.1039 |
| | | Phase de test | 0.91 | 0.0022 | 0.99812 | 0.1146 |
| | | Total | 0.92 | 0.039 | 0.9947 | 0.0755 |

**Tableau III.6.** Poids et biais du RN1 optimal.

| **Connexions Couche d'entrée-Couche cachée** | | | | | **Connexions Couche caché -Couche de sortie** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Poids** | | | | **Biais** | **Poids** | **Bais** |
| $w_{j,1}^I$ | $w_{j,2}^I$ | $w_{j,3}^I$ | $w_{j,4}^I$ | $b_j^H$ | $w_{1,j}^H$ | $b_1^0$ |
| -0,08221 | 0,39778 | 0,61499 | 0,26889 | -1,72277 | 0,21382 | |
| -0,10118 | 0,05418 | 1,37877 | 0,33957 | 0,58534 | -1,40871 | |
| -0,20955 | -0,51040 | 0,25165 | -0,69374 | -0,24398 | -1,19893 | |
| -0,11240 | -1,16987 | 0,20856 | 0,42483 | 0,92944 | -2,22032 | |
| -0,46906 | 0,53138 | 0,89335 | -0,67294 | -0,15274 | 2,19582 | |
| -2,20793 | 0,30188 | 1,18976 | 1,50092 | 0,46432 | -0,12304 | |
| -0,12060 | -0,03347 | 0,08263 | 0,52472 | -0,90664 | -2,93339 | 0,60620 |
| 1,69166 | 0,18040 | 0,72498 | -1,80226 | 0,10207 | 0,06879 | |
| 0,25128 | 1,16029 | -1,17350 | -0,20704 | -1,81346 | -0,54070 | |
| -1,58429 | -0,64235 | -0,03931 | -0,43024 | 2,18508 | -1,58077 | |
| -0,03513 | -0,46604 | 0,50020 | 0,27384 | -0,86456 | 1,68139 | |
| -0,68157 | -3,46077 | 0,14022 | -0,45767 | -0,21628 | -1,13325 | |
| -1,06864 | -0,06705 | -0,62339 | -1,11815 | 0,03983 | -0,45125 | |
| -0,72629 | -0,50327 | -1,23011 | -1,80600 | -0,11581 | -2,17363 | |
| -0,51807 | -0,08782 | -0,39707 | -0,27124 | 0,00439 | -0,56762 | |
| -1,37046 | -0,67943 | 0,65338 | -1,63603 | 0,84702 | 2,54563 | |

**Tableau III.7.** Poids et biais du RN2 optimal.

| **Connexions Couche d'entrée-Couche cachée** | | | | | **Connexions Couche caché - Couche de sortie** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Poids** | | | | **Biais** | **Poids** | **Biais** |
| $w_{j,1}^{I}$ | $w_{j,2}^{I}$ | $w_{j,3}^{I}$ | $w_{j,4}^{I}$ | $b_{j}^{H}$ | $w_{1,j}^{H}$ | $b_{1}^{0}$ |
| -1,68008 | 0,39564 | 0,29157 | -1,77911 | -0,01010 | 1,83371 | |
| 4,56629 | 1,17562 | -1,44105 | -7,26321 | -3,34212 | 0,37775 | |
| -0,51565 | -1,92165 | -0,62465 | 1,28951 | 0,89350 | -0,38811 | |
| -0,81624 | -2,07755 | -2,22401 | -0,82661 | 0,87981 | 4,81329 | |
| 0,98154 | 0,54143 | 1,12371 | 1,25624 | -0,05460 | -0,73700 | |
| 0,68441 | -1,31162 | -1,13834 | -3,51274 | 1,42481 | 3,09572 | |
| -0,14071 | 2,79086 | -1,35832 | -7,51389 | -1,73513 | 0,61052 | |
| -2,54782 | 0,43106 | 0,88834 | 0,57355 | 0,59680 | -1,21951 | |
| -2,18645 | -0,05919 | 0,52744 | -0,60412 | -0,20915 | 0,99193 | -1,79633 |
| 0,71612 | -0,83905 | -3,71482 | -0,48910 | 0,73226 | 1,48133 | |
| -0,52843 | -1,10428 | -0,75694 | -1,13758 | -0,75849 | 1,55289 | |
| -1,48155 | -1,42038 | 0,05280 | 0,24773 | -1,36016 | 0,89734 | |
| -0,16037 | 0,13724 | -0,07846 | -2,73505 | 0,13877 | 0,62352 | |
| -0,17879 | 2,29759 | -0,69778 | -6,92060 | 4,15143 | -2,50848 | |
| -0,18377 | -3,07566 | 1,38560 | -1,41120 | 2,34617 | 2,43666 | |
| 15,13975 | -0,82396 | 1,64337 | 0,14070 | 1,51601 | 0,26794 | |
| -0,57279 | -0,00854 | 0,70556 | -0,38835 | 1,90393 | -2,94083 | |

**Tableau III.8.** Poids et biais du RN3 optimal.

| **Connexions Couche d'entrée-Couche cachée** | | | | | **Connexions Couche caché -Couche de sortie** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Poids** | | | | **Biais** | **Poids** | **Biais** |
| $w_{j,1}^{I}$ | $w_{j,2}^{I}$ | $w_{j,3}^{I}$ | $w_{j,4}^{I}$ | $b_{j}^{H}$ | $w_{1,j}^{H}$ | $b_{1}^{0}$ |
| -0,62940 | -0,66787 | 0,19291 | 0,09327 | -0,04865 | 1,32233 | |
| 0,11141 | -0,60985 | -2,04536 | 0,45096 | -0,01194 | -4,45742 | |
| -0,59605 | 1,73684 | 0,04938 | -0,00200 | 0,32225 | 1,82164 | |
| 0,58631 | 0,13922 | 0,48354 | 0,48005 | -0,14917 | -0,27107 | |
| -0,54969 | 0,05506 | -0,63455 | -0,31244 | 0,10295 | -0,23915 | |
| 0,16438 | 0,15555 | 0,97574 | -0,20555 | 0,00311 | -1,21066 | |
| -0,39619 | 0,03163 | -0,19696 | -0,24307 | -0,20703 | -0,78429 | 0,70288 |
| -1,53912 | 0,31944 | -0,75151 | 0,06137 | 0,47517 | -1,12761 | |
| -0,58752 | 0,17669 | 0,28774 | -0,70498 | -0,01056 | -1,83311 | |
| 0,26403 | -0,09522 | 1,29457 | -0,00289 | 0,13470 | -0,22616 | |
| -0,56127 | 0,88594 | 0,14640 | -0,13910 | 0,02623 | -0,96075 | |
| 0,66933 | 0,09132 | -0,02452 | 0,34636 | -0,62382 | 0,98424 | |
| -0,51648 | 0,40806 | 0,12618 | -1,64817 | -0,48113 | 0,43548 | |

**Tableau III.9.** Poids et biais du RN4 optimal.

| **Connexions Couche d'entrée-Couche cachée** | | | | | | **Connexions Couche caché -Couche de sortie** | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Poids** | | | | | **Biais** | **Poids** | | **Biais** | |
| $w_{j,1}^{I}$ | $w_{j,2}^{I}$ | $w_{j,3}^{I}$ | $w_{j,4}^{I}$ | $w_{j,5}^{I}$ | $b_j^H$ | $w_{1,j}^{H}$ | $w_{2,j}^{H}$ | $b_1^0$ | $b_2^0$ |
| 1,26180 | -2,23659 | -0,60577 | -0,04269 | 0,44629 | -1,05841 | -0,36149 | -1,26456 | | |
| 0,71766 | 2,12970 | -0,76685 | 0,87869 | -0,75994 | 1,56229 | -0,18353 | 1,40921 | | |
| 0,90633 | 1,45834 | 1,63386 | -0,69356 | 1,78549 | -0,06940 | 1,15216 | -2,08060 | | |
| -0,69739 | 0,10225 | -1,81475 | -0,28662 | 0,07211 | -0,04243 | -1,06876 | -0,50881 | | |
| -0,14364 | 0,18548 | -0,09896 | -0,09801 | -0,13948 | -0,78335 | 0,47711 | -1,16920 | -2,01386 | -1,60598 |
| -0,23218 | 0,27435 | -1,78245 | -0,78339 | -0,48141 | 0,02992 | -2,06140 | 2,99434 | | |
| 0,01010 | -1,85794 | -1,19222 | -1,00136 | 0,17305 | 3,31369 | 0,87310 | -1,41410 | | |
| 0,04252 | 1,29563 | -0,35112 | -0,03240 | 5,43768 | 0,20283 | -0,10583 | 2,44095 | | |
| -0,11185 | -0,77829 | -0,17452 | -0,21830 | 0,08340 | 1,12007 | -0,93738 | -2,44287 | | |
| -0,31832 | 0,27161 | 0,06039 | 0,37386 | -0,03480 | 1,55883 | 0,69133 | -2,00329 | | |
| 1,54855 | -0,41738 | -0,26781 | -1,19446 | -0,10459 | -0,60270 | -0,30831 | -1,42578 | | |
| 0,19790 | 2,11057 | -0,18271 | -1,68470 | 0,26384 | 0,69818 | 0,96875 | 0,60168 | | |
| -0,04031 | 1,37974 | -0,63537 | 0,29859 | 0,22049 | -1,32725 | 3,14053 | 0,34324 | | |

**Tableau III.10.** Poids et biais du RN5 optimal.

| **Connexions Couche d'entrée-Couche cachée** | | | | | | **Connexions Couche caché -Couche de sortie** | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Poids** | | | | | **Biais** | **Poids** | | **Biais** | |
| $w_{j,1}^{I}$ | $w_{j,2}^{I}$ | $w_{j,3}^{I}$ | $w_{j,4}^{I}$ | $w_{j,5}^{I}$ | $b_j^H$ | $w_{1,j}^{H}$ | $w_{2,j}^{H}$ | $b_1^0$ | $b_2^0$ |
| -0,28931 | 0,78014 | -0,85912 | 2,54630 | 0,30803 | 1,59640 | 4,27163 | 0,91186 | 0,13276 | -0,62919 |
| 0,04934 | 1,08559 | -0,85472 | -3,08746 | -0,06617 | -1,17371 | 0,88142 | 0,21626 | | |
| 0,06502 | 0,65721 | 0,12284 | -0,13751 | 4,90122 | 0,20956 | -3,03402 | -0,42711 | | |
| 0,93082 | 0,48669 | -0,42252 | -0,12408 | -0,90548 | -1,08999 | -0,68107 | -2,62200 | | |
| 7,93103 | 0,44634 | 1,82889 | -0,45451 | -0,42274 | 2,01445 | 0,35069 | 0,44140 | | |
| -0,71852 | -0,46229 | 0,72128 | 0,72897 | -0,40052 | -1,19350 | -1,64621 | -2,21063 | | |
| -1,50245 | 2,34266 | 0,67444 | 2,07714 | 0,47951 | 0,59978 | -1,02285 | 1,69100 | | |
| -1,53153 | 0,34590 | 0,41354 | 0,31734 | 0,30869 | 0,14942 | 2,87314 | 0,79426 | | |

**Tableau III.11.** Poids et biais du RN6 optimal.

| **Connexions Couche d'entrée-Couche cachée** | | | | | | **Connexions Couche caché -Couche de sortie** | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Poids** | | | | | **Biais** | **Poids** | | **Biais** | |
| $w_{j,1}^{I}$ | $w_{j,2}^{I}$ | $w_{j,3}^{I}$ | $w_{j,4}^{I}$ | $w_{j,5}^{I}$ | $b_{j}^{H}$ | $w_{1,j}^{H}$ | $w_{2,j}^{H}$ | $b_{1}^{0}$ | $b_{2}^{0}$ |
| 0,23603 | 0,18563 | 0,41877 | -0,30686 | -0,55371 | 0,92626 | -0,47151 | -1,25857 | | |
| 0,11645 | 0,19577 | -0,24859 | -4,10097 | -0,29958 | 1,01981 | 0,17484 | -0,46289 | | |
| 0,08844 | 0,63554 | 0,80320 | 0,12395 | -0,09591 | 1,29664 | 0,48993 | 1,28974 | | |
| 0,42580 | -0,67604 | 0,95682 | 0,20031 | -0,07893 | -0,85980 | -0,85626 | -0,53803 | 0,17845 | -0,19312 |
| 0,35933 | 0,45484 | -0,10391 | 0,17184 | 0,57254 | 0,27813 | -0,51297 | -0,84285 | | |
| -1,20482 | 0,11748 | -0,07588 | 0,29884 | 0,59070 | 0,64602 | 0,64333 | -0,02429 | | |
| 0,24298 | 0,07839 | 0,44903 | 0,04047 | -1,84777 | -0,74612 | 1,06978 | -0,59084 | | |
| 0,22334 | -0,59113 | 3,33306 | -0,41105 | 0,01963 | 0,78694 | 0,08977 | -0,35944 | | |
| 0,38323 | 0,83481 | 0,23601 | -0,13435 | 0,01939 | 0,20416 | -0,82395 | -1,17863 | | |
| 1,64214 | -1,37071 | -0,00654 | -0,12411 | 0,45405 | 0,98051 | 0,08389 | -0,13010 | | |
| -1,16506 | 0,39724 | -0,01973 | 0,26043 | 1,79817 | 1,01109 | 0,03606 | -0,41423 | | |

**Tableau III.12.** Poids et biais du RN7 optimal.

| **Connexions Couche d'entrée-Couche cachée** | | | **Connexions Couche caché -Couche de sortie** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Poids** | | **Biais** | **Poids** | | | **Biais** | | |
| $w_{j,1}^{I}$ | $w_{j,2}^{I}$ | $b_{j}^{H}$ | $w_{1,j}^{H}$ | $w_{2,j}^{H}$ | $w_{3,j}^{H}$ | $b_{1}^{0}$ | $b_{2}^{0}$ | $b_{3}^{0}$ |
| -2,29640 | -0,80813 | -0,00999 | 1,10589 | -1,88921 | -1,20837 | | | |
| 0,46737 | 3,52499 | -2,98924 | -1,35458 | 0,72174 | 0,69645 | | | |
| 3,55794 | -0,73223 | 3,24760 | -0,33385 | -0,75245 | -1,26691 | -0,31853 | 1,11231 | -0,07100 |
| -0,37009 | 0,81354 | -0,90783 | 1,60217 | 0,23293 | -0,15150 | | | |
| -4,21915 | -0,86759 | -0,72421 | -1,48782 | 1,44724 | 0,66266 | | | |
| -0,50080 | -1,33929 | -3,61898 | -0,68971 | 1,61396 | 1,97222 | | | |
| 0,53460 | -0,50100 | 0,82601 | -3,37941 | 5,12573 | 3,59710 | | | |
| -1,83627 | -0,14770 | 1,51336 | -0,43641 | -2,34480 | -3,42793 | | | |
| 3,48113 | 0,60683 | -0,67641 | -0,49246 | -3,17226 | 0,63658 | | | |

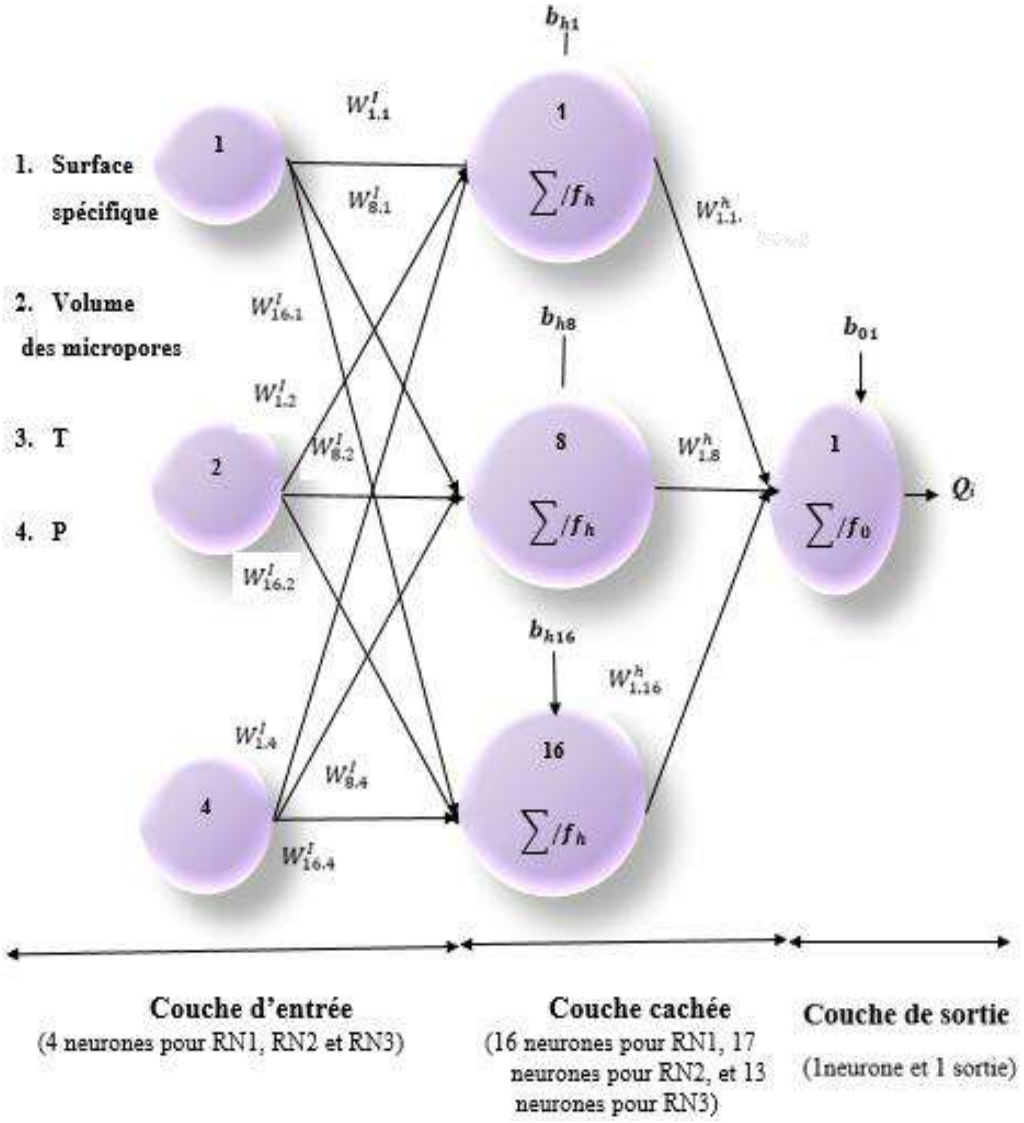



**Figure III.7.** Architecture finale du réseau de neurone optimal de type feedforward (RN1, RN2, RN3) pour la prédiction de l'adsorption des gaz purs ($CO_2$, $CH_4$ et $N_2$)

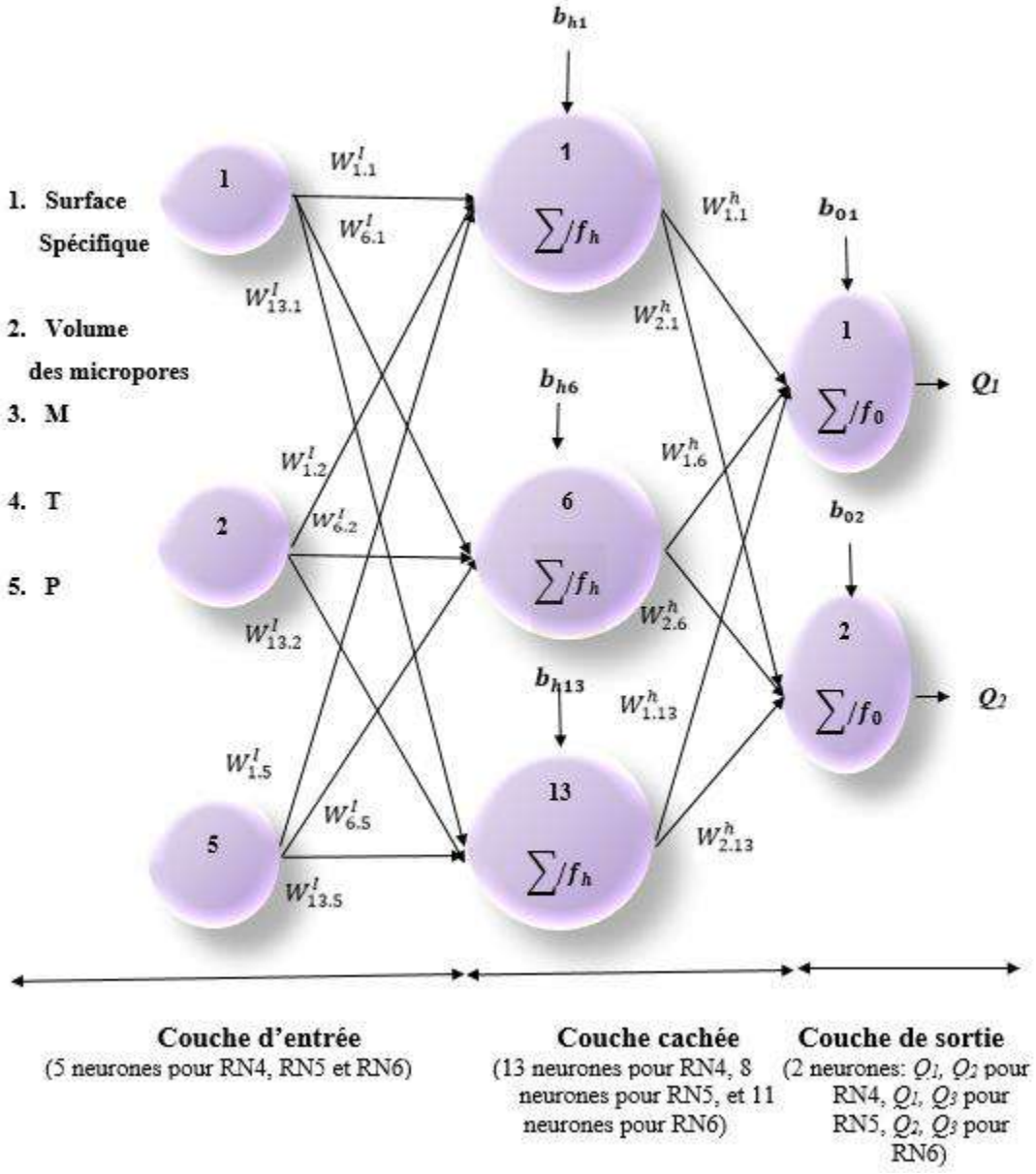



**Figure III.8.** Architecture finale du réseau de neurone optimal de type feedforward (RN4, RN5, RN6) pour la prédiction de l'adsorption des mélanges gazeux binaires.

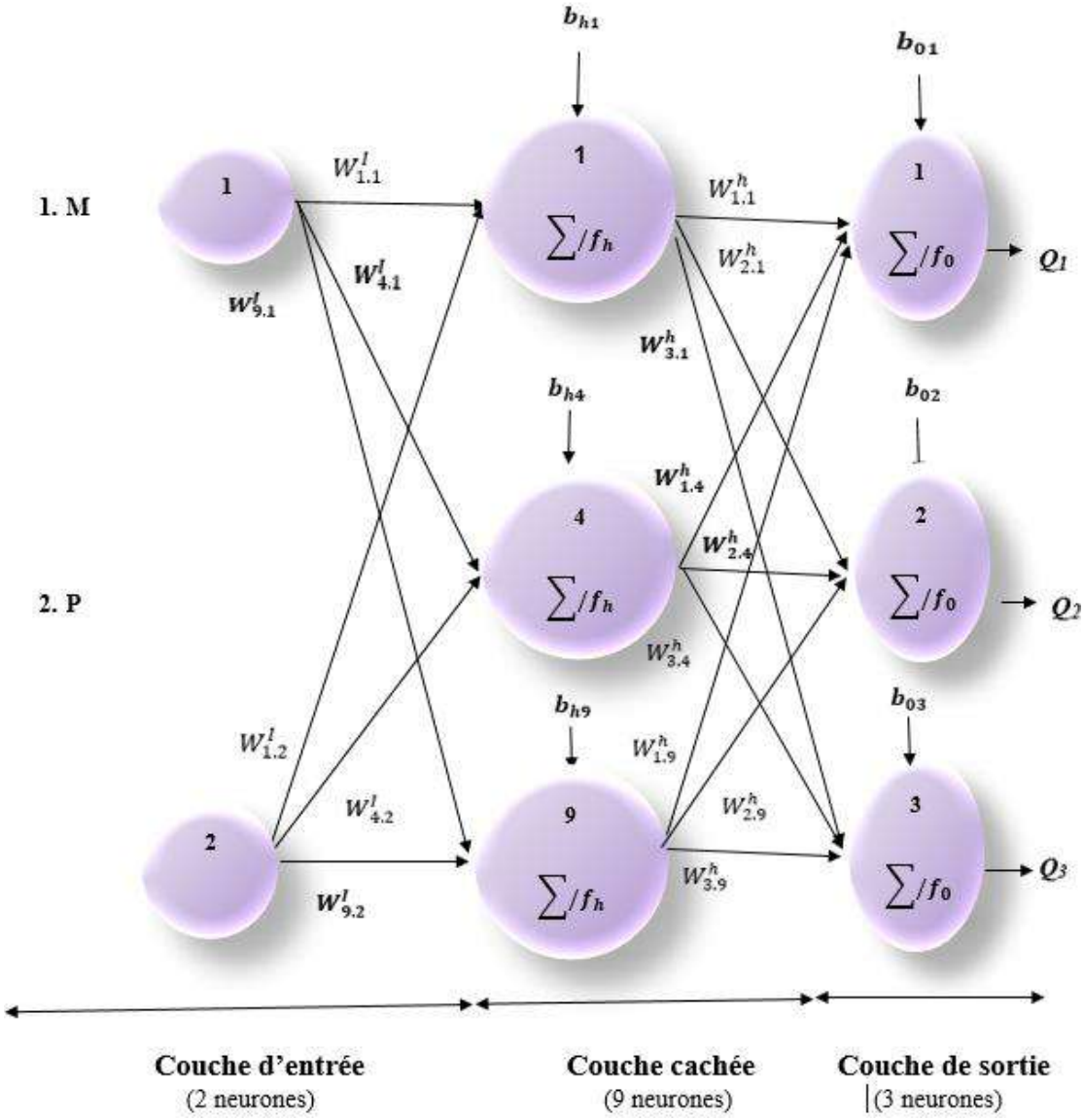



**Figure III.9.** Architecture finale du réseau de neurone optimal de type feedforward (RN7) pour la prédiction de l'adsorption de mélange gazeux ternaire.

## III.6. Analyse de sensibilité par la méthode des "poids"

La contribution des variables d'entrées (surface spécifique, volume des micropores, masse molaire moyenne du mélange, température et pression) sur la sortie a été déterminée par une analyse de sensibilité en utilisant la méthode des "poids" pour chaque réseau de neurones (RN1, RN2, RN3, RN4, RN5, RN6 et RN7).

Cette méthode, proposée d'abord par Garson (Garson, 1991) et reprise par Goh (Goh, 1995), donne une quantification de l'importance relative (*IR*) des différentes

entrées sur la sortie du RN (Gevrey et al., 2003). Elle se base sur le partitionnement des poids de connexions en :

- Poids de connexions entrée-cachée ($W_{ji}^{I}$) ;
- Poids de connexions cachée-sortie $\left(W_{1j}^{H}\right)$ ;

Le processus de calcul qui se compose de quatre étapes, est schématisé sur l'organigramme ci-dessous (Khaouane, 2013).

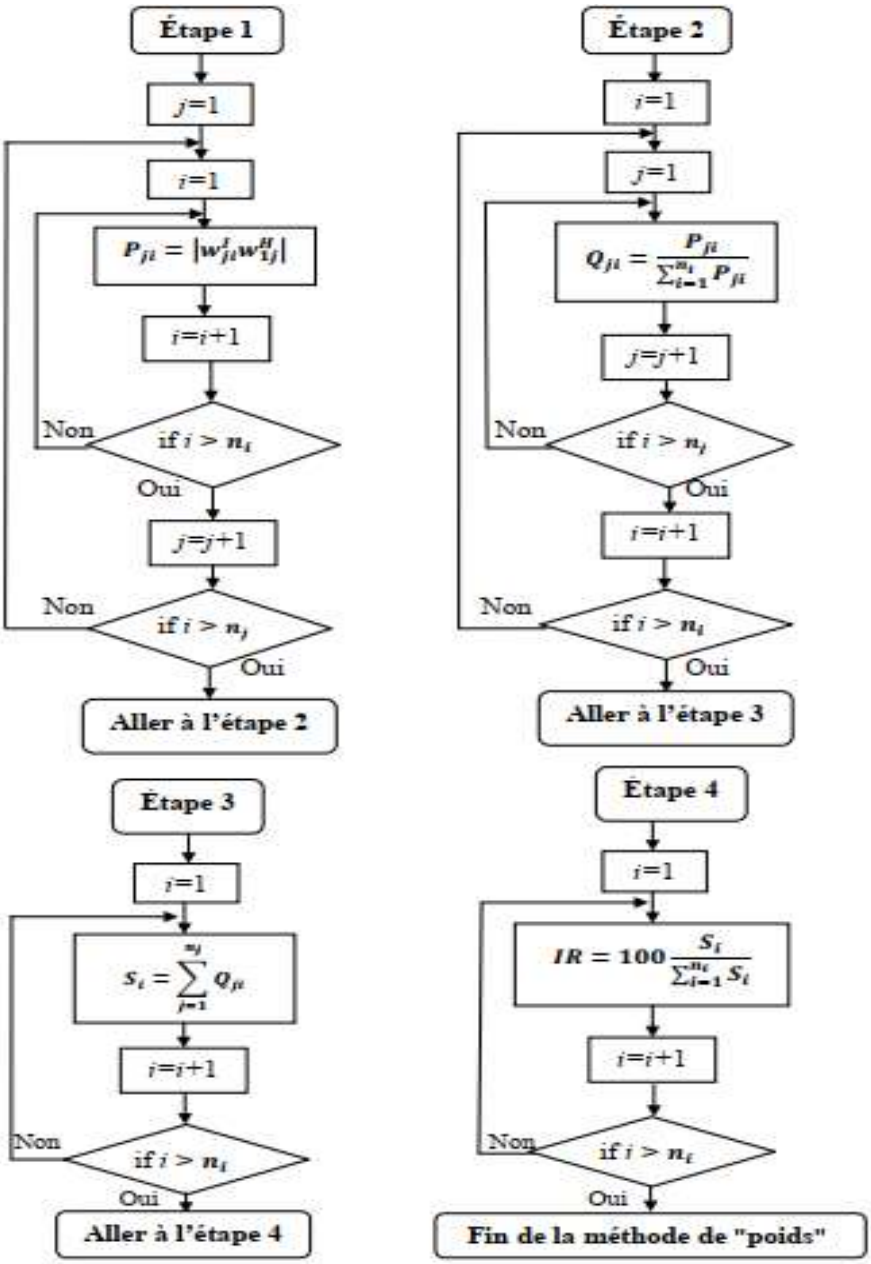
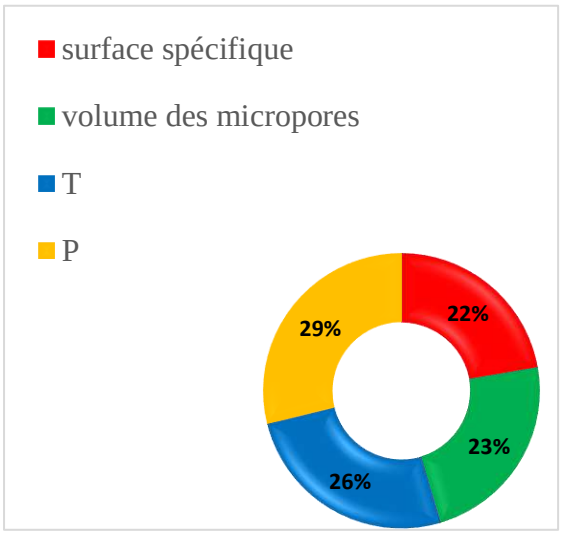


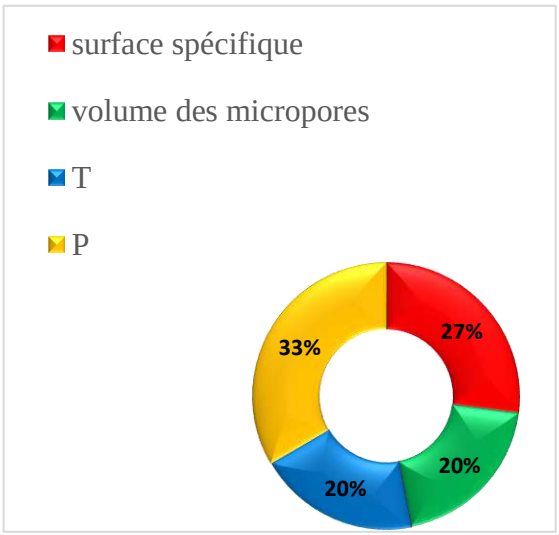

**Figure III.10.** Organigramme de la méthode des "poids".

Nous avons appliqué cette méthode aux RN1, RN2, RN3, RN4, RN5, RN6, et RN7 en utilisant leurs poids respectifs reportés sur les tableaux III.6 à III.12. Les résultats des contributions sont donnés sur la figure III.11.

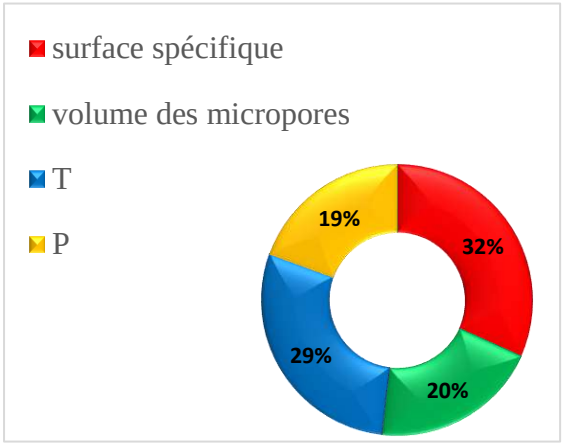
Il y'a lieu de noter que la variable la plus pertinente pouvant influer sur l'adsorption de $CO_2$ et $CH_4$ pur est la pression, tandis que la surface spécifique l'est pour l'adsorption de $N_2$ pur. Pour l'adsorption de mélange gazeux ($CO_2$, $CH_4$) la surface spécifique représente le paramètre qui a la grande influence sur l'adsorption. Pour l'adsorption de ($CO_2$, $N_2$) la masse molaire de mélange a la plus grande influence. La pression est le paramètre qui influe le plus sur l'adsorption de mélange binaire ($CH_4$, $N_2$), tandis que pour l'adsorption de mélange ternaire ($CO_2$, $CH_4$, $N_2$), la masse molaire de mélange est le paramètre ayant la plus grande influence.



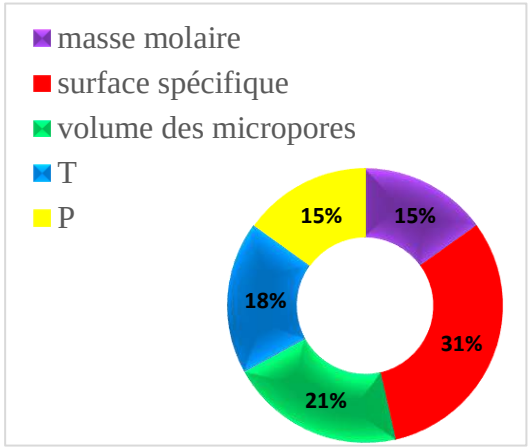

(a)




(b)




(c)




(d)

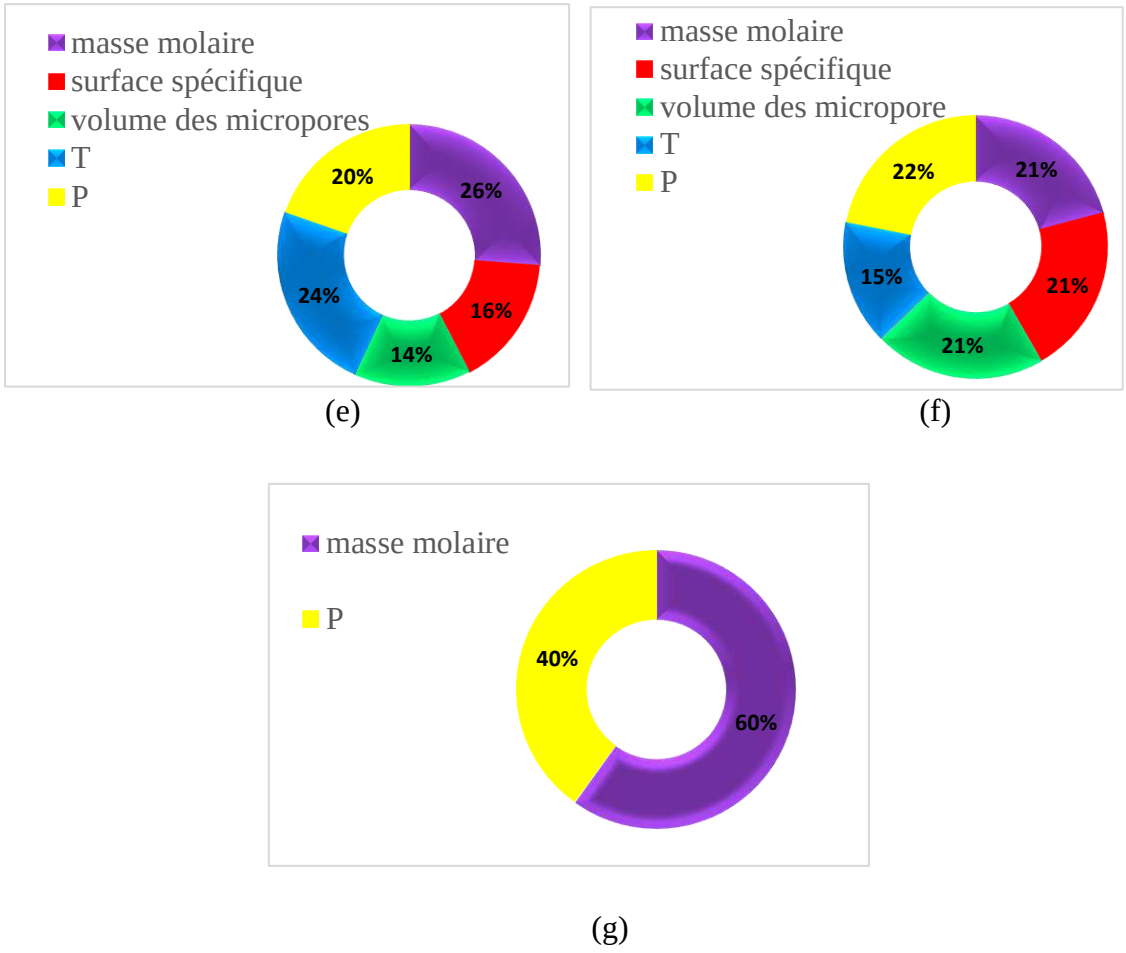



**Figure III.11.** Importance relative (*IR*) de chaque variable d'entrée sur l'adsorption : (a) RN1, (b) RN2, (c) RN3, (d) RN4, (e) RN5, (f) RN6, (g) RN7.

## III.7. Comparaisons entre les modèles RNA et les modèles classiques

### III.7.1. Comparaison entre les modèles RNA et le modèle de Gibbs pour la prédiction de l'adsorption de gaz purs ($CO_2$, $CH_4$ et $N_2$).

Le modèle de Gibbs avait déjà été testé pour prédire l'absorption de gaz purs ($CO_2$, $CH_4$ et $N_2$) sur du charbon actif à 318,2 K par Sudibandriyo (Sudibandriyo et al.,2003). Les résultats des modèles RNA ont été comparés à ceux du modèle de Gibbs en termes d'erreur absolue moyenne (*EAM*), d'erreur prédictive de modèle (*EPM*), de racine de l'erreur quadratique moyenne (*REQM*) et d'erreur standard de prédiction (*ESP*). Les *EAM*, *EPM* et *ESP* sont définies comme suit :

$$EAM = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\left(y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{cal}}\right)\right| \quad \textbf{(III.3)}$$

$$EPM(\%) = \frac{100}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\frac{\left(y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{cal}}\right)}{y_{i,\text{exp}}}\right| \quad \textbf{(III.4)}$$

$$ESP(\%) = \frac{REQM}{y_e} \quad \textbf{(III.5)}$$

où n est le nombre total de points de données; $y_{i,\text{exp}}$ est la valeur expérimentale, $y_{i,\text{cal}}$ représente la valeur calculée à partir des modèles de réseau neuronal ou du modèle de Gibbs et $Y_e$ est la valeur moyenne des données expérimentales.

**Tableau III.13.** Comparaison entre les modèles RNA et le modèle de Gibbs pour l'adsorption de gaz purs

| **Erreurs** | **$CO_2$** | | **$CH_4$** | | **$N_2$** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *n* = 26 | | *n* = 21 | | *n* = 22 | |
| | RN1 | Gibbs | RN2 | Gibbs | RN3 | Gibbs |
| ***EPM*** | 1.6778 | 22.2812 | 8.8424 | 12.2306 | 6.2641 | 10.4138 |
| ***REQM*** | 0.1413 | 2.7507 | 0.4547 | 0.7817 | 0.2584 | 0.4535 |
| ***ESP*** | 0.0196 | 0.3816 | 0.1009 | 0.1734 | 0.0850 | 0.1491 |
| ***EAM*** | 0.1150 | 1.8792 | 0.3928 | 0.6289 | 0.2097 | 0.3690 |

Le tableau III.13 donne la comparaison entre les modèles RNA et le modèle de Gibbs pour la prédiction de l'isotherme d'adsorption de gaz purs ($CO_2$, $CH_4$ et $N_2$). Il y'a lieu de remarquer que les modèles RNA développés dans ce travail conduisent à des erreurs moins importantes que celles obtenues avec le modèle de Gibbs.

**III.7.2. Comparaison entre les modèles RNA et le modèle Gibbs pour la prédiction de l'adsorption de mélanges binaires ($CO_2/CH_4$), ($CO_2/N_2$) et ($CH_4/N_2$).**

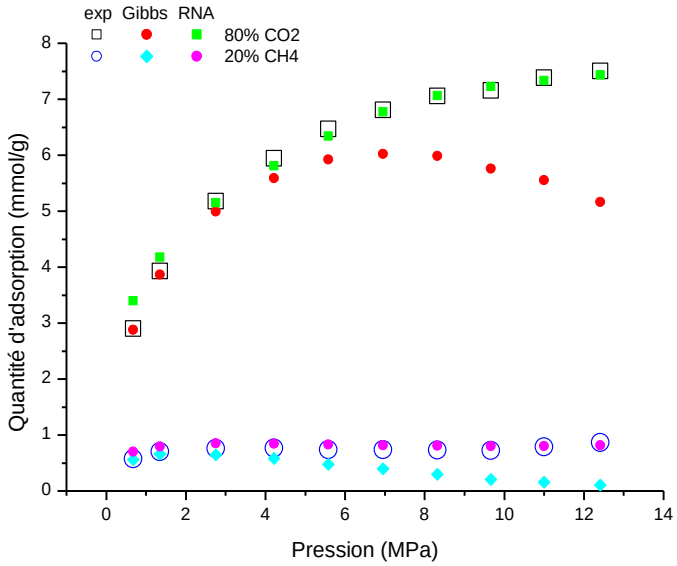



**Figure III.12.** Adsorption de mélange (méthane / $CO_2$) sur le charbon actif sec à 318,2 K. Prédiction des données avec le modèle de Gibbs et RNA.

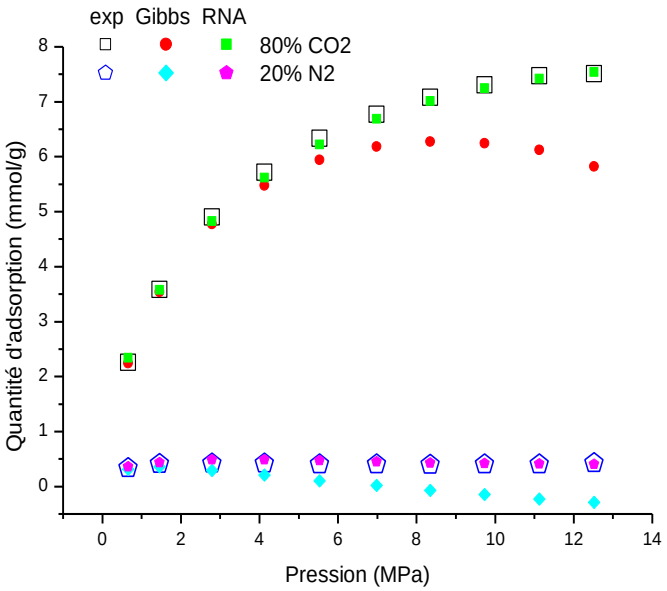



**Figure III.13.** Adsorption de mélange (azote / $CO_2$) sur le charbon actif sec à 318,2 K. Prédiction des données avec le modèle de Gibbs et RNA.

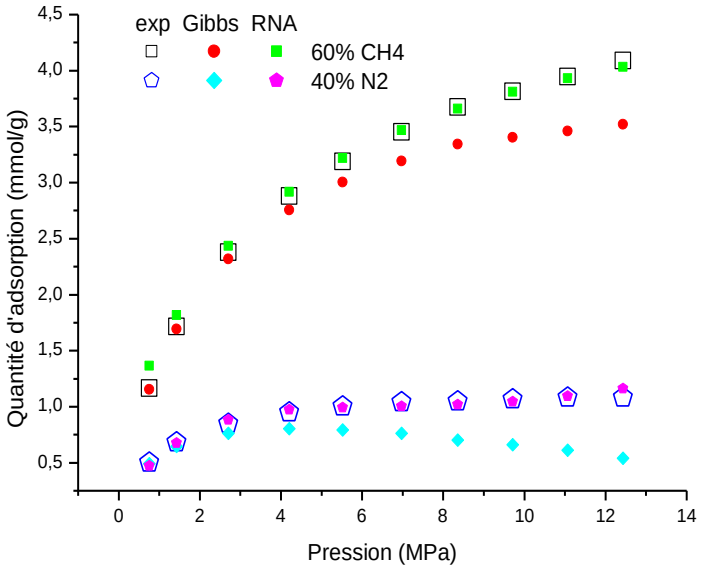



**Figure III.14.** Adsorption de mélange (méthane / azote) sur charbon actif sec à 318,2 K. Prédiction des données avec le modèle de Gibbs et RNA.

Sur les figures III.12 à III.14, les valeurs prédites par les deux types de modèles (modèles NN, modèle de Gibbs) et les données expérimentales des isothermes d'adsorption pour la température T = 318.2 K de mélanges binaires ($CO_2/CH_4$), ($CO_2/N_2$) et ($CH_4/N_2$) en unités réelles de composition (80, 20), (80, 20) et (60, 40) sont présentés. Ces trois figures montrent un bon accord entre les données expérimentales et celles obtenues par le modèle RNA et celui de Gibbs.

### III.7.3. Comparaison entre le modèle RNA, le modèle de Langmuir à deux sites généralisés et la théorie TSIA pour la prédiction de l'adsorption du mélange ternaire ($CO_2/CH_4/N_2$)

Le modèle de Langmuir généralisé et la théorie TSIA ont déjà été testés pour la prédiction de l'adsorption du mélange ternaire ($CO_2$, $CH_4$, $N_2$) (Dreisbach et al.,1999). Dans ce travail, la comparaison entre les valeurs prédites par les trois modèles (modèle de Langmuir généralisé, théorie TSIA et modèle RN) et les données expérimentales de l'isotherme d'adsorption du mélange ternaire ($CO_2$, $CH_4$ et $N_2$) sur le charbon actif (CA) est présentée. Les écarts relatifs moyens entre les quantités totales adsorbées prédites ($n = n_1 + n_2 + n_3$) et expérimentales ($n_{exp}$) ainsi qu'entre

les prédictions ($x_1 = n_1/(n_1 + n_2 + n_3)$) et la concentration mesurée ($x_{1,\text{exp}}$) du composant 1 du mélange ternaire sont calculées comme suit :

$$\Delta n = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\sqrt{\left(\frac{n_{\text{exp}i} - n_i}{n_{\text{exp},i}}\right)^2} \quad \textbf{(III.6)}$$

$$\Delta X_1 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\sqrt{\left(\frac{X_{1,\text{exp}i} - X_{1,i}}{X_{1,\text{exp},i}}\right)^2} \quad \textbf{(III.7)}$$

Avec N étant le nombre total de mesures. Les déviations résultantes sont indiquées dans le tableau III.14.

**Tableau III.14.** Écarts relatifs moyens entre les équilibres d'adsorption du mélange de gaz ternaires prédits et mesurés sur le CA Norit R1 à T = 298 K

| | **Langmuir généralisés** (Dreisbach et al,1999) | **TSIA** (Dreisbach et al,1999) | **RN7** |
|---|---|---|---|
| **$\Delta n$ %** | 4.88 | 4.29 | 3.18 |
| **$\Delta X_1$ %** | 15.11 | 27.21 | 9.91 |
| **$\Delta X_2$ %** | 10.79 | 14.85 | 7.22 |
| **$\Delta X_3$ %** | 35.53 | 47.19 | 13.06 |

Le modèle RN7 développé dans ce travail pour la prédiction de l'adsorption du mélange ternaire ($CO_2$, $CH_4$ et $N_2$) donne des erreurs plus faibles que le modèle de Langmuir généralisé et la théorie TSIA. Cela signifie que le modèle de réseau de neurones est plus apte à prédire l'isotherme d'adsorption de mélange ternaire ($CO_2$, $CH_4$ et $N_2$).

## III.8. Conclusion

Des réseaux de neurones artificiels ont été proposés pour modéliser les équilibres d'adsorption des gaz purs, des mélanges binaires et ternaires. Des modèles RNA de type feedforward ont été appliqués à sept systèmes ($CO_2$ pur, $CH_4$ pur, $N_2$ pur, leurs mélanges binaires et leur mélange ternaire). 60%, 20% et 20% du total des données ont été utilisés, respectivement, pour l'apprentissage, la validation et le test des sept modèles. Les réseaux ont été élaborés à l'aide de l'algorithme d'apprentissage BFGS. Les RNA développés fournissent une prédiction précise des

données expérimentales avec des erreurs quadratiques moyennes de 0,4229 pour RN1, 0,2558 pour RN2, 0,1333 pour RN3, 0,2317 pour $Q_1$ pour RN4, 0,1614 pour $Q_2$ pour RN4, 0,2197 pour $Q_1$ pour RN5, 0,0530 pour $Q_3$ pour RN5, 0,115 pour $Q_2$ pour RN6, 0,0578 pour $Q_3$ pour RN6, 0,1871 pour $Q_1$ pour RN7, 0,1794 pour $Q_2$ pour RN7 et 0,0755 pour $Q_3$ pour RN7.

La comparaison entre les résultats des modèles RNA et des modèles classiques a montré que les prédictions des quantités d'adsorption des gaz sur charbons actifs obtenues par RNA sont de loin meilleures que celles des modèles classiques et ce sous l'ensemble des différent paramètres opératoires.

# *Chapitre IV*

# *Contribution à la modélisation de l'adsorption par la régression linéaire multiple*

## IV.1. Introduction

Ce chapitre traite la prédiction de l'adsorption des gaz purs ($CO_2$, $CH_4$, $N_2$) leurs mélanges binaire et ternaire sur différents charbons actifs par la régression linéaire multiple. Il comporte 2 axes :

- Dans le premier axe, on va présenter les performances des modèles RLM obtenues et on donnera les expressions mathématiques obtenues.
- Le deuxième axe sera consacré aux comparaisons entre les résultats obtenus par les modèles RLM et RNA.

## IV.2 la régression linéaire multiple

La régression linéaire multiple est un outil statistique dont l'objectif est d'établir une relation linéaire entre une propriété d'intérêt (quantité adsorbée par exemple) et un ensemble de variables (les propriétés des molécules adsorbées, les caractéristiques du charbon actif et les conditions opératoires de l'adsorption) et ce selon l'équation (IV.1):

$$Quantité\ adsorbée = a_0 + \sum_{i=1}^{n} a_i d_i \qquad \textbf{(IV.1)}$$

où $d_i$ représente les entrées, $a_i$ leur coefficient et $a_0$ est une constante (appelée intercepté).

Les mêmes bases de données utilisées pour le modèle RNA l'ont été pour le modèle RLM (Tableau IV.1) et ce par utilisation du logiciel STATICA.

**Tableau IV.1.** Modèles RLM.

| Base de données (BD) | Regression linéaire multiple |
|---|---|
| BD1 | RLM1 |
| BD2 | RLM2 |
| BD3 | RLM3 |
| BD4 | RLM4 |
| BD5 | RLM5 |
| BD6 | RLM6 |
| BD7 | RLM7 |

## IV.3. Performances des modèles RLM

Les modèles RLM obtenus pour la prédiction de l'adsorption de ($CO_2$, $CH_4$, $N_2$) pur, leurs mélanges binaires et leur mélange ternaire sont des modèles linéaires (équations IV.2 à IV.13) :

**RLM1**

$$Q_1 = 15.8434 + 0.006\ surface\ spécifique + 0.643\ volume\ des\ micropores - 0.20T + 0.411P \quad \textbf{(IV.2)}$$

*(N=417, R=0.8072, $R^2_{adj}$=0.6482, $R^2_{prediction}$=0.6516, F=192.62, p<0.0001)*

**RLM2**

$$Q_2 = 9.5340 - 0.12surface\ spécifique + 0.492volume\ des\ micropores - 0.38T + 0.549P \quad \textbf{(IV.3)}$$

*(N=625, R=0.7769, $R^2_{adj}$=0.6011, $R^2_{prediction}$=0.6067, F=236.09, p<0.0001)*

**RLM3**

$$Q_3 = 4.1315 - 0.70surface\ spécifique + 0.564volume\ des\ micropores - 0.12T + 0.912P \quad \textbf{(IV.4)}$$

*(N=143, R=0.9051, $R^2_{adj}$=0.8139, $R^2_{prediction}$=0.8191, F=156.25, p<0.0001)*

**RLM4**

$$Q_1 = -7.80 + 0.75M + 6.45surface\ spécifique - 6.03\ volume\ des\ micropores - 0.28T + 0.47P \quad \textbf{(IV.5)}$$

*(N=87, R=0.8714, $R^2_{adj}$=0.7449, $R^2_{prediction}$=0.7593, F=51.115, p<0.0001)*

$$Q_2 = 2.9903 - 0.8336M + 7.96surface\ spécifique - 7.8volume\ des\ micropores - 0.16T + 0.345P \quad \textbf{(IV.6)}$$

*(N=87, R=0.8864, $R^2_{adj}$=0.7725, $R^2_{prediction}$=0.7858, F=59.4197, p<0.0001)*

**RLM5**

$$Q_1 = 2.1667 + 0.544M + 0.216surface\ spécifique + 0.216volume\ des\ micropores - 0.22T + 0.469P \quad \textbf{(IV.7)}$$

*(N=64, R=0.8511, $R^2_{adj}$=0.7006, $R^2_{prediction}$=0.7243, F=30.4828, p<0.0001)*

$$Q_3 = 4.0714 - 0.69M - 0.9surface\ spécifique - 0.9volume\ des\ micropores + 0.089T + 0.275P \quad \textbf{(IV.8)}$$

*(N=64, R=0.8713, $R^2_{adj}$=0.7385, $R^2_{prediction}$=0.7592, F=36.5841, p<0.0001)*

**RLM6**

$$Q_2 = 15.4595 - 0.68M + 0.152surface\ spécifique + 0.152volume\ des\ micropores - 0.15T + 0.491P \quad \textbf{(IV.9)}$$

*(N=64, R=0.8482, $R^2_{adj}$=0.6954, $R^2_{prediction}$=0.7196, F=29.76, p<0.0001)*

$$Q_3 = -4.4209 + 0.758M - 0.01surface\ spécifique - 0.01volume\ des\ micropores + 0.010T + 0.365P \quad \textbf{(IV.10)}$$

*(N=64, R=0.8572, $R^2_{adj}$=0.7120, $R^2_{prediction}$=0.7349, F=32.15, p<0.0001)*

**RLM7**

$$Q_1 = -9.1054 + 0.591M + 0.612P \quad \textbf{(IV.11)}$$

*(N=40, R=0.8543, $R^2_{adj}$=0.7153, $R^2_{prediction}$=0.7299, F=49.998, p<0.0001)*

$$Q_2 = 5.0553 - 0.29M + 0.889P \quad \textbf{(IV.12)}$$

*(N=40, R=0.9322, $R^2_{adj}$=0.8619, $R^2_{prediction}$=0.8689, F=122.7191, p<0.0001)*

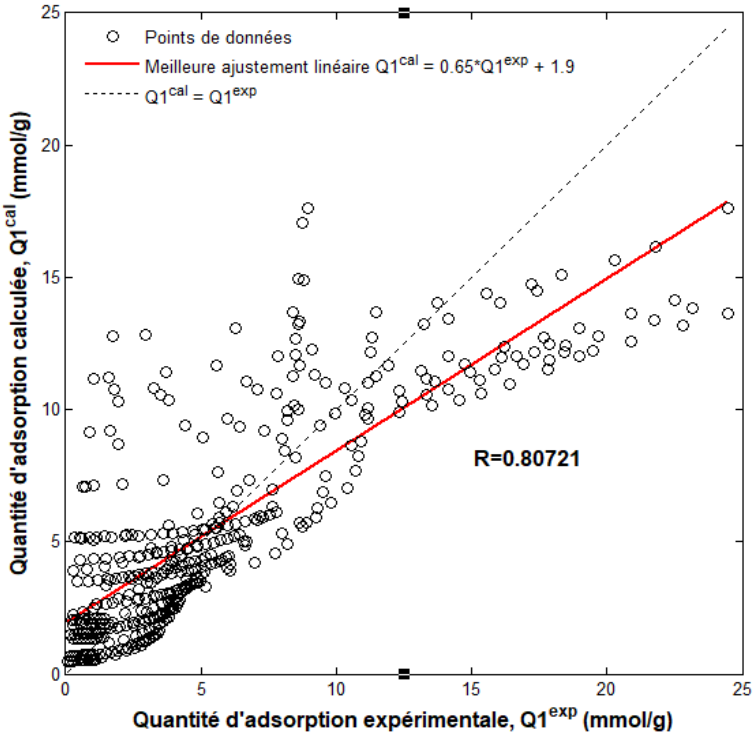
$$Q_3 = -0.9703 + 0.050M + 0.687P \quad \textbf{(IV.13)}$$

*(N=40, R=0.6897, $R^2_{adj}$=0.4473, $R^2_{prediction}$=0.4757, F=16.7863, p<0.0001)*

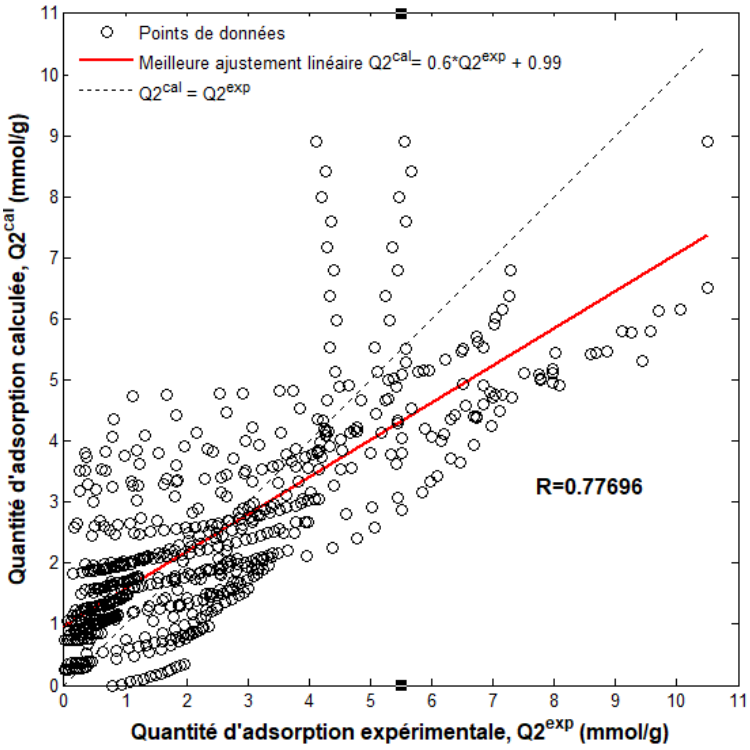
Comme on peut le constater (équations IV.2 à IV.13), les valeurs prédites pour l'adsorption des ($CO_2$, $CH_4$, $N_2$) pur, leurs mélanges binaire et ternaire par le model RLM sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Plus que cela, la grande valeur du coefficient F signifie que les équations (IV.2 à IV.13) sont significatives

pour prédire les quantités d'adsorption. Par ailleurs, le modèle présente de meilleures valeurs du coefficient $R^2_{adj}$ (jusqu'à 0.8619), ce qui implique une bonne concordance entre les valeurs prédites et expérimentales. Les caractéristiques statistiques obtenues dans cette étude, indique que le modèle RLM à un bon pouvoir prédictif de l'adsorption des gaz pur ($CO_2$, $CH_4$, $N_2$), de leurs mélanges binaires et ternaires et ce sur différents charbons actifs.

(a)



(b)




(c)

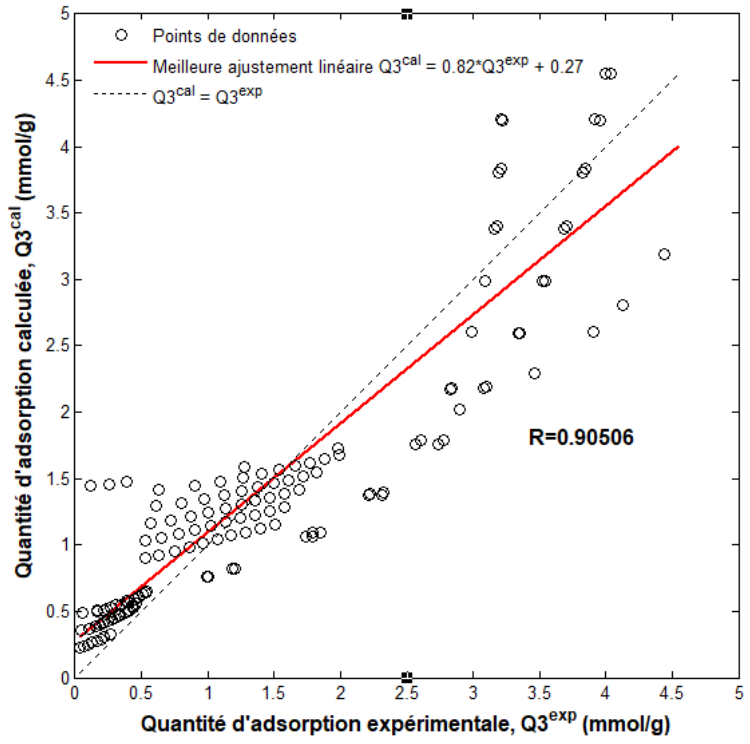
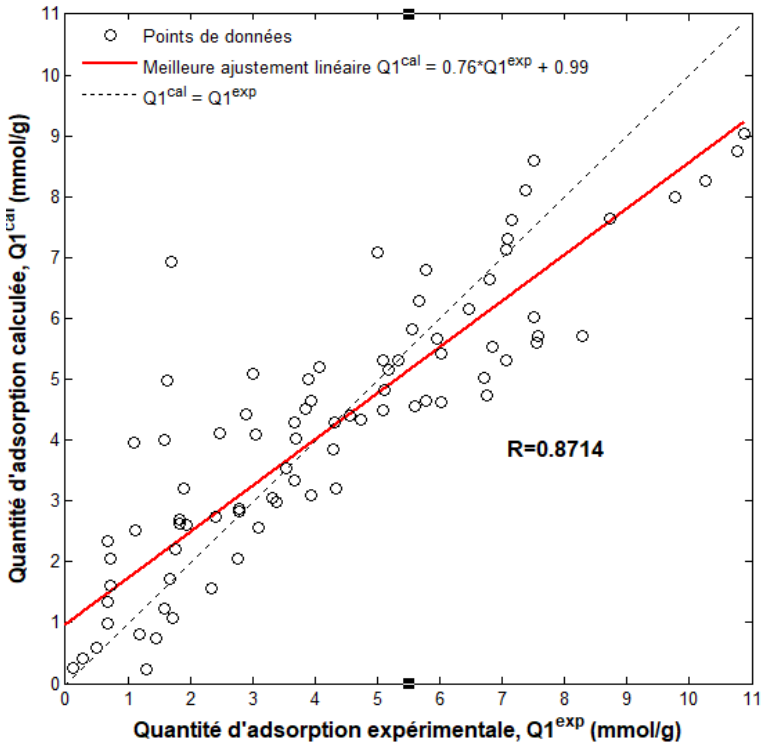



**Figure IV.1.** Les valeurs calculées vs. Les valeurs expérimentales pour l'ensemble de données totale : (a) RLM1, (b) RLM2, (c) RLM3.

La figures IV.1 représente les courbes de régression linéaire des quantités adsorbées calculées par le model RLM des gaz pur ($CO_2$, $CH_4$, $N_2$) en fonction des quantités adsorbées expérimentales avec des vecteurs de régression : ([$\alpha$, $\beta$, $R$] = [0.65, 0.19, 0.81217] pour $Q_1$ ; [$\alpha$, $\beta$, $R$] = [0.61, 0.98, 0.78259] pour $Q_2$ ; et [$\alpha$, $\beta$, $R$] = [0.83, 0.26, 0.9098] pour $Q_3$). Les coefficients des corrélations sont généralement considérés comme satisfaisants ($0.50 \leq R < 1$) pour les bases de données totales. Ces résultats montrent que le modèle RLM possède une capacité de prédiction acceptable pour l'adsorption des trois gaz pur ($CO_2$, $CH_4$, et $N_2$).

(a)



(b)

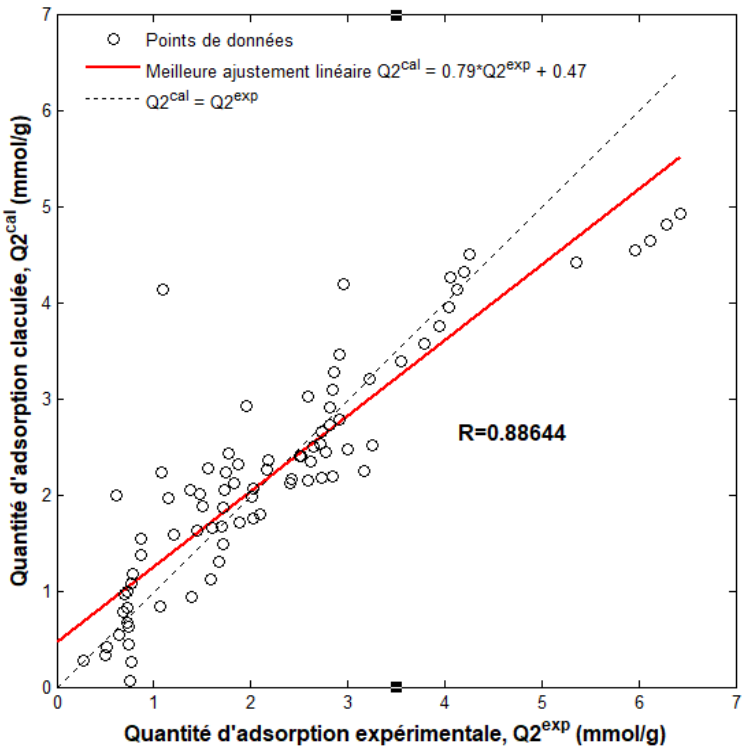
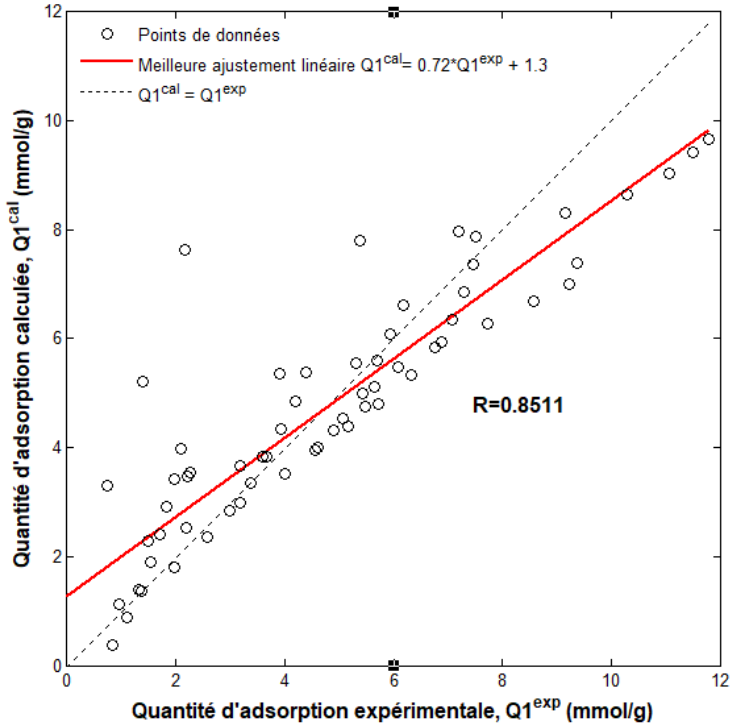



**Figure IV.2.** Model RLM4. Les valeurs calculées vs. Les valeurs expérimentales pour l'ensemble de données totale : (a) Pour $Q_1$ et (b) pour $Q_2$.

(a)



(b)

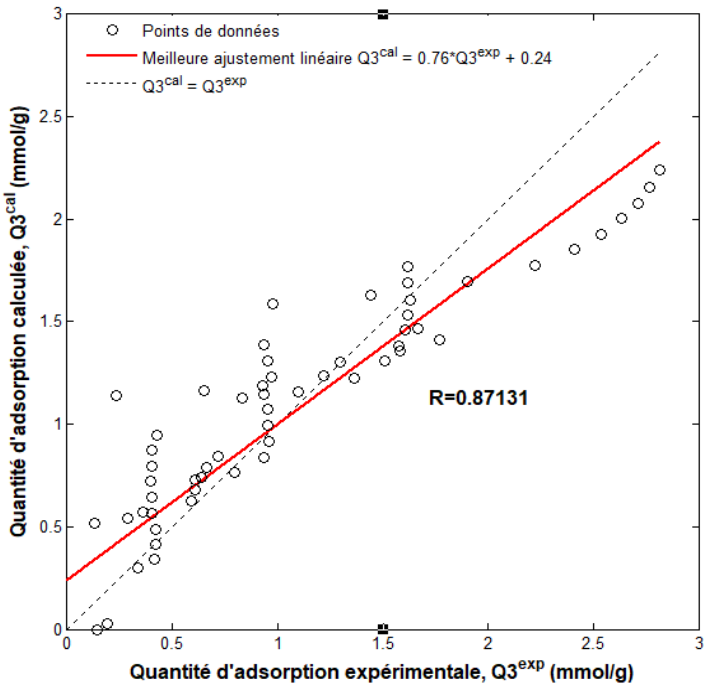
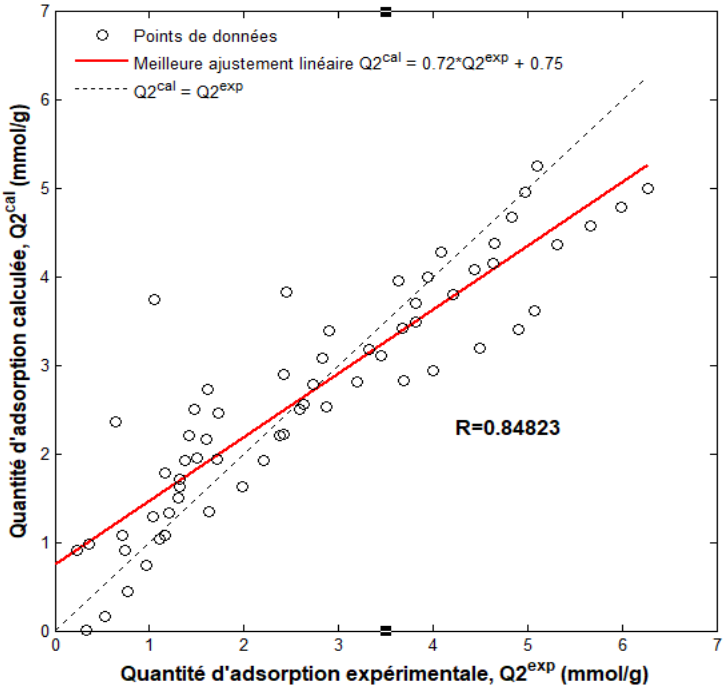



**Figure IV.3.** Model RLM5. Les valeurs calculées vs. Les valeurs expérimentales pour l'ensemble de données totale : (a) Pour $Q_1$ et (b) pour $Q_3$.

(a)



(b)

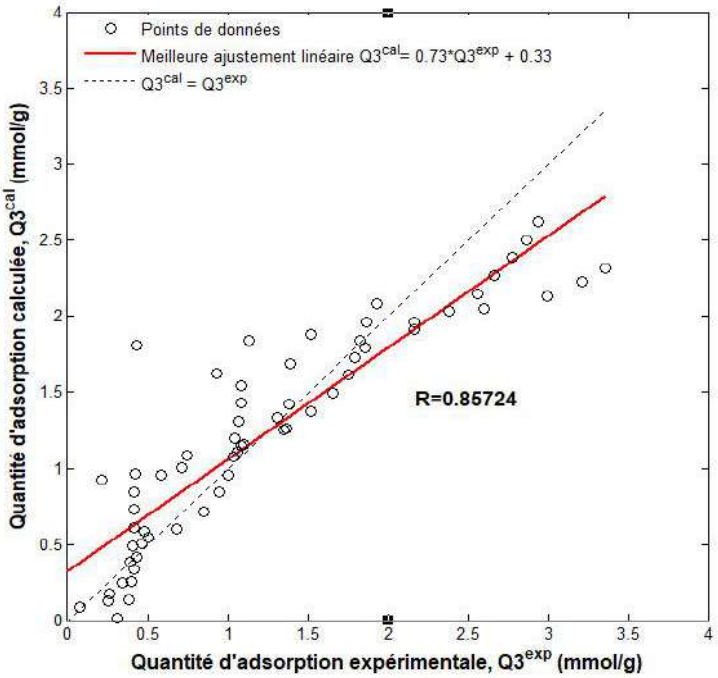
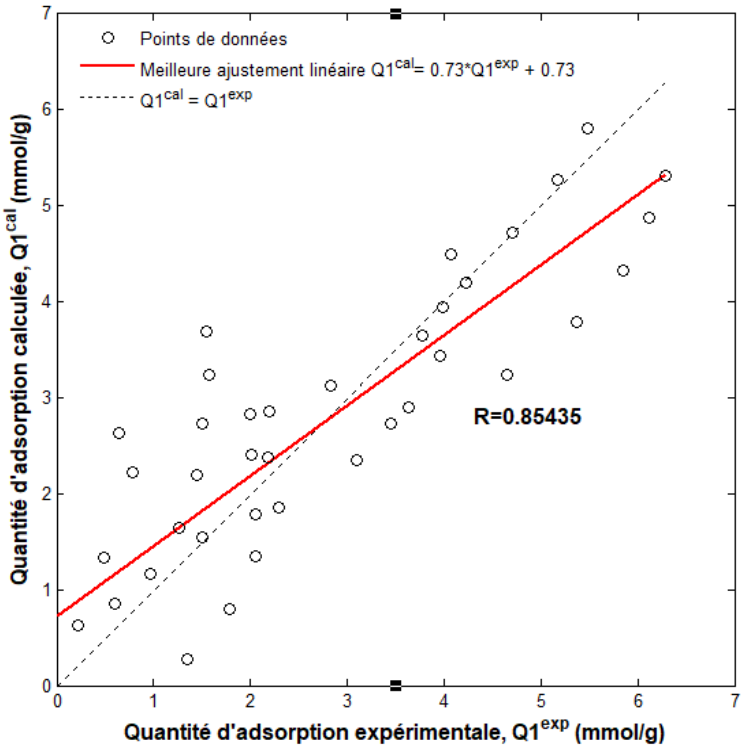


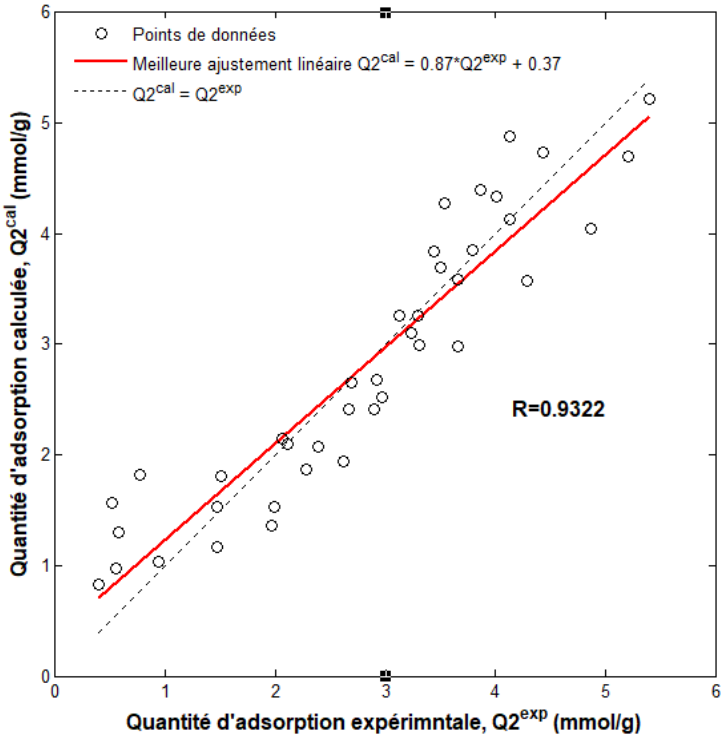

**Figure IV.4.** Model RLM6. Les valeurs calculées vs. Les valeurs expérimentales pour l'ensemble de données totale : (a) Pour $Q_2$ et (b) pour $Q_3$.

Les figures IV.2 à IV.4 visualisent la comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par le modèle RLM pour l'adsorption de mélanges gazeux binaires ($CO_2$, $CH_4$), ($CO_2$, $N_2$), et ($CH_4$, $N_2$). Elles donnent les courbes de régression linéaire des modèles RLM. Les vecteurs de régression linéaire, ([$\alpha$, $\beta$, $R$] = [0.76, 0.99, 0.8714] pour $Q_1$ pour RLM4, [$\alpha$, $\beta$, $R$] = [0.79, 0.47, 0.88644] pour $Q_2$ pour RLM4, [$\alpha$, $\beta$, $R$] = [0.72, 1.3, 0.8511] pour $Q_1$ pour RLM5, [$\alpha$, $\beta$, $R$] = [0.76, 0.24, 0.8713] pour $Q_3$ pour RLM5, [$\alpha$, $\beta$, $R$] = [0.72, 0.75, 0.8482] pour $Q_2$ pour RLM6, et [$\alpha$, $\beta$, $R$] = [0.73, 0.33, 0.8572] pour $Q_3$ pour RLM6), indiquent une capacité prédictive modérée des modèles RLM. Les coefficients de corrélations sont généralement considérés comme satisfaisants ($0.50 \leq R < 1$) pour les bases de données totales, ce qui implique une robustesse acceptable des modèles RLM établis et la possibilité de prédiction de l'adsorption des mélanges gazeux binaires ($CO_2$, $CH_4$), ($CO_2$, $N_2$), et ($CH_4$, $N_2$).

(a)


Points de données
Meilleure ajustement linéaire Q1cal= 0.73*Q1exp + 0.73
Q1cal = Q1exp
R=0.85435
Quantité d'adsorption calculée, Q1cal (mmol/g)
Quantité d'adsorption expérimentale, Q1exp (mmol/g)

(b)


Points de données
Meilleure ajustement linéaire Q2cal = 0.87*Q2exp + 0.37
Q2cal = Q2exp
R=0.9322
Quantité d'adsorption calculée, Q2cal (mmol/g)
Quantité d'adsorption expérimntale, Q2exp (mmol/g)

(c)

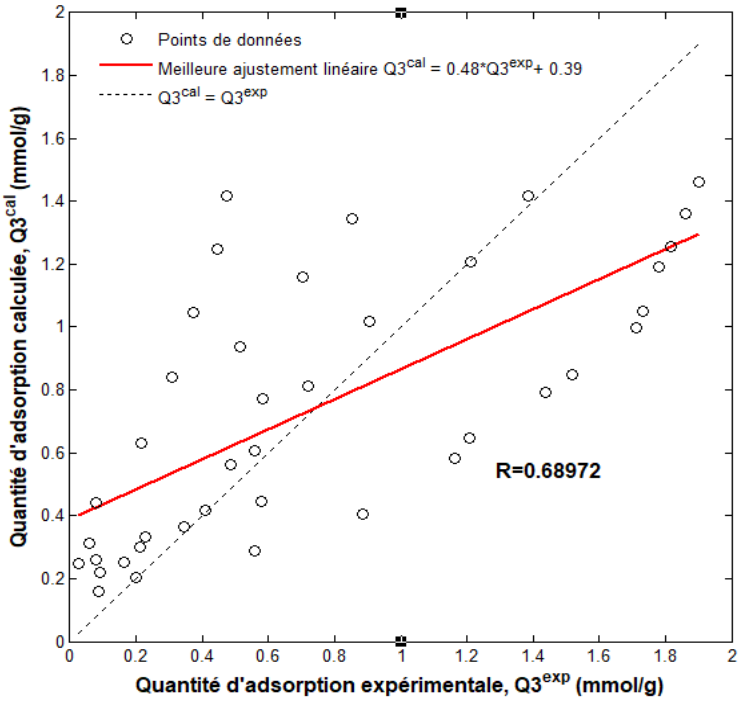



**Figure IV.5.** Model RLM7. Les valeurs calculées vs. Les valeurs expérimentales pour l'ensemble de données totale : (a) Pour $Q_1$, (b) pour $Q_2$, et (c) pour $Q_3$.

Pour évaluer la performance de modèle RLM7 obtenu, la représentation graphique des valeurs prédites de l'adsorption de mélange gazeux ternaire ($CO_2$, $CH_4$, $N_2$) en fonction des valeurs expérimentales pour l'ensemble des données totale obtenue est donnée sur la figure IV.5. Cette dernière montre les courbes de régression linéaire du modèle RLM7 avec des vecteurs de régression se rapprochant des valeurs acceptables ([$\alpha$, $\beta$, $R$] = [0.73, 0.73, 0.85435] pour $Q_1$, [$\alpha$, $\beta$, $R$] = [0.87, 0.37, 0.9322] pour $Q_2$, et [$\alpha$, $\beta$, $R$] = [0.48, 0.39, 0.68972] pour $Q_3$). Les coefficients de corrélations sont généralement considérés comme satisfaisants ($0.50 \leq R < 1$), ce qui implique une acceptable robustesse du modèle RLM7 établi et la possibilité de la prédiction de mélange gazeux ternaire ($CO_2$, $CH_4$, $N_2$).

Sur le tableau IV.2 sont reportés les vecteurs de régression linéaire et les performances pour chaque modèle (RLM1 à RLM7). Il est clair que les résultats de cette étude indiquent que les modèles RLM proposés ont des capacités prédictives modérées pour les processus de l'adsorption.

**Tableau IV.2.** Vecteurs de régression linéaire issue de l'équation linéaire : [équation linéaire $Y^{cal} = \alpha Y^{exp} + \beta$, avec α (pente), $\beta$ (ordonnée à l'origine), $R$ (coefficient de corrélation)], l'erreur absolue moyenne ***(EAM)***, la racine de l'erreur quadratique moyenne (***REQM***) et l'erreur standard de prédiction **(*ESP*)**

| RLM | Sorties | $\alpha$ | $\beta$ | R | REQM | EAM | ESP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **RLM1** | $Q_1$ | 0.65 | 1.9 | 0.80721 | 3.0013 | 2.0743 | 54.2676 |
| **RLM2** | $Q_2$ | 0.6 | 0.99 | 0.77696 | 1.3382 | 1.0362 | 53.6173 |
| **RLM3** | $Q_3$ | 0.82 | 0.27 | 0.90506 | 0.5174 | 0.3891 | 34.6604 |
| **RLM4** | $Q_1$ | 0.76 | 0.99 | 0.8714 | 1.3046 | 0.9820 | 31.6816 |
| | $Q_2$ | 0.79 | 0.47 | 0.88644 | 0.6436 | 0.4435 | 29.1273 |
| **RLM5** | $Q_1$ | 0.72 | 1.3 | 0.8511 | 1.3331 | 0.9396 | 28.4866 |
| | $Q_3$ | 0.76 | 0.24 | 0.87131 | 0.3218 | 0.2541 | 32.0880 |
| **RLM6** | $Q_2$ | 0.72 | 0.75 | 0.84823 | 0.7293 | 0.5330 | 27.2012 |
| | $Q_3$ | 0.73 | 0.33 | 0.85724 | 0.3850 | 0.2701 | 31.1706 |
| **RLM7** | $Q_1$ | 0.73 | 0.73 | 0.85435 | 0.9141 | 0.7275 | 33.7854 |
| | $Q_2$ | 0.87 | 0.37 | 0.9322 | 0.4763 | 0.3849 | 16.9183 |
| | $Q_3$ | 0.48 | 0.39 | 0.68972 | 0.4295 | 0.3414 | 57.5421 |

Afin de distinguer l'importance de chaque entrée sur la quantité adsorbée, des valeurs de t-test des entrées impliquées sont également répertoriés dans les tableaux IV.3 à V.5 pour RLM1 à RLM3. Comme remarqué sur ces tableaux, la pression possède la plus grande valeur du t-test (13.92273) pour RLM1, (21.3856) pour RLM2 et (23.76097) pour RLM3. Ceci indique que, dans ces modèles, l'influence de la pression sur la quantité adsorbée est la plus forte.

**Table IV.3.** Valeurs de t-test et P-value pour RLM1

| | t-test | P-value |
|---|---|---|
| **Constante/Intercepté** | 6,07700 | $2{,}79.10^{-9}$ |
| **Surface spécifique** | 0,05516 | 0,956040 |
| **Volume des micropores** | 6,07323 | $2{,}85.10^{-9}$ |
| **T** | -6,64553 | $9{,}59.10^{-11}$ |
| **P** | 13,92273 | $2{,}198.\ 10^{-36}$ |

**Table IV.4.** Valeurs de t-test et P-value pour RLM2

| | t-test | P-value |
|---|---|---|
| **Constante/Intercepté** | 14,3532 | $1{,}5139.10^{-40}$ |
| **Surface spécifique** | -1,7183 | 0.08693 |
| **Volume des micropores** | 6,9354 | $1{,}0208.10^{-11}$ |
| **T** | -15,0157 | $1{,}079.10^{-43}$ |
| **P** | 21,3856 | 0 |

**Table IV.5.** Valeurs de t-test et P-value pour RLM3

| | t-test | P-value |
|---|---|---|
| **Constante/Intercepté** | 2,45921 | 0,015161 |
| **Surface spécifique** | -5,10950 | $1{,}054.10^{-6}$ |
| **Volume des micropores** | 4,11318 | $6{,}671.10^{-5}$ |
| **T** | -2,76854 | 0.0064 |
| **P** | 23,76097 | 0 |

Afin de distinguer l'importance de chaque paramètre sur l'adsorption des mélanges binaires, les tableaux IV.6, IV.7 et IV.8 donnent les valeurs de t-test et P-value de chaque entrée pour RLM4, RLM5 et RLM6. Comme remarqué sur ces tableaux, la masse molaire du mélange possède la plus grande valeur de t-test (13.6475 pour $Q_1$, et -16.0623 pour $Q_2$) pour RLM4, (8.2716 pour $Q_1$, -11.1817 pour $Q_2$) pour RLM5, et (-10.0741 pour $Q_2$ et 11.5913 pour $Q_3$) pour RLM6. Ceci indique que, dans ces modèles, l'influence de la masse molaire du mélange sur la quantité adsorbée est la plus forte.

**Tableau IV.6.** Valeurs de t-test et P-value pour RLM4

| | | t-test | P-value |
|---|---|---|---|
| $Q_1$ | **Constante/Intercepté** | -1,10826 | 0,271030 |
| | **M** | 13,64757 | $1{,}060.10^{-22}$ |
| | **Surface spécifique** | 1,31677 | 0,191630 |
| | **Volume des micropores** | -1,23038 | 0,222117 |
| | **T** | -3,64846 | 0,000465 |
| | **P** | 6,97801 | $7{,}436.10^{-10}$ |
| $Q_2$ | **Constante/Intercepté** | 0,8747 | 0,384324 |
| | **M** | -16,0623 | $6{,}678.10^{-27}$ |
| | **Surface spécifique** | 1,7214 | 0,088993 |
| | **Volume des micropores** | -1,6821 | 0,096397 |
| | **T** | -2,1287 | 0,036321 |
| | **P** | 5,3730 | $7{,}267.10^{-7}$ |

**Tableau IV.7.** Valeurs de t-test et P-value pour RLM5

| | | t-test | P-value |
|---|---|---|---|
| $Q_1$ | **Constante/Intercepté** | 0,11404 | 0,909602 |
| | **M** | 8,27160 | $2{,}15.10^{-11}$ |
| | **Surface spécifique** | 1,20301 | 0,233859 |
| | **Volume des micropores** | 1,20301 | 0,233859 |
| | **T** | -1,20301 | 0,233859 |
| | **P** | 6,40946 | $2{,}854.10^{-8}$ |
| $Q_3$ | **Constante/Intercepté** | 0,8879 | 0,378250 |
| | **M** | -11,1817 | $4{,}207.10^{-16}$ |
| | **Surface spécifique** | -0,5276 | 0,599819 |
| | **Volume des micropores** | -0,5276 | 0,599819 |
| | **T** | 0,5276 | 0,599819 |
| | **P** | 4,0124 | 0,000174 |

**Tableau IV.8.** Valeurs de t-test et P-value pour RLM6

| | | t-test | P-value |
|---|---|---|---|
| $Q_2$ | **Constante/Intercepté** | 1,4518 | 0,151945 |
| | **M** | -10,0741 | $2{,}395.10^{-14}$ |
| | **Surface spécifique** | 0,8354 | 0,406912 |
| | **Volume des micropores** | 0,8354 | 0,406912 |
| | **T** | -0,8354 | 0,406912 |
| | **P** | 6,6505 | $1{,}129.10^{-8}$ |
| $Q_3$ | **Constante/Intercepté** | -0,79049 | 0,432465 |
| | **M** | 11,59132 | $9{,}848.10^{-17}$ |
| | **Surface spécifique** | -0,05657 | 0,955084 |
| | **Volume des micropores** | -0,05657 | 0,955084 |
| | **T** | 0,05657 | 0,955084 |
| | **P** | 5,07566 | $4.26.10^{-6}$ |

Le tableau IV.9 représente les valeurs de t-test et P-value des entrés de RLM7. On remarque que la pression possède la plus grande valeur du t-test (7.16 pour $Q_1$, 14.93 pour $Q_2$, et 5.77 pour $Q_3$), Ceci indique que, dans ce modèle, l'influence de la pression sur la quantité adsorbée est la plus forte.

**Table IV.9.** Valeurs de t-test et P-value pour RLM7

| | | t-test | P-value |
|---|---|---|---|
| $Q_1$ | **Constante/Intercepté** | -5,99562 | $6{,}36.10^{-7}$ |
| | **T** | 6,91451 | $3.68.10^{-8}$ |
| | **P** | 7,16289 | $1{,}72.10^{-8}$ |
| $Q_2$ | **Constante/Intercepté** | 6,38847 | $1{,}87.10^{-7}$ |
| | **T** | -4,87245 | 0,000021 |
| | **P** | 14,93177 | $3{,}0369.10^{-17}$ |
| $Q_3$ | **Constante/Intercepté** | -0,135986 | 0,892570 |
| | **T** | 0,421571 | 0,675777 |
| | **P** | 5,774902 | $1{,}27.10^{-6}$ |

## IV.4. Comparaison entre les modèles RLM et les modèles RNA

Par rapport aux résidus du modèles RLM, ceux donnés par le modèle RNA sont plus près de la ligne médiane, représentant ainsi l'égalité entre la quantité adsorbée observée et celle prédite (figures IV.6 à IV.12). Aussi, on peut donc conclure que le modèle RNA a un meilleur pouvoir prédictif que le modèle RLM.

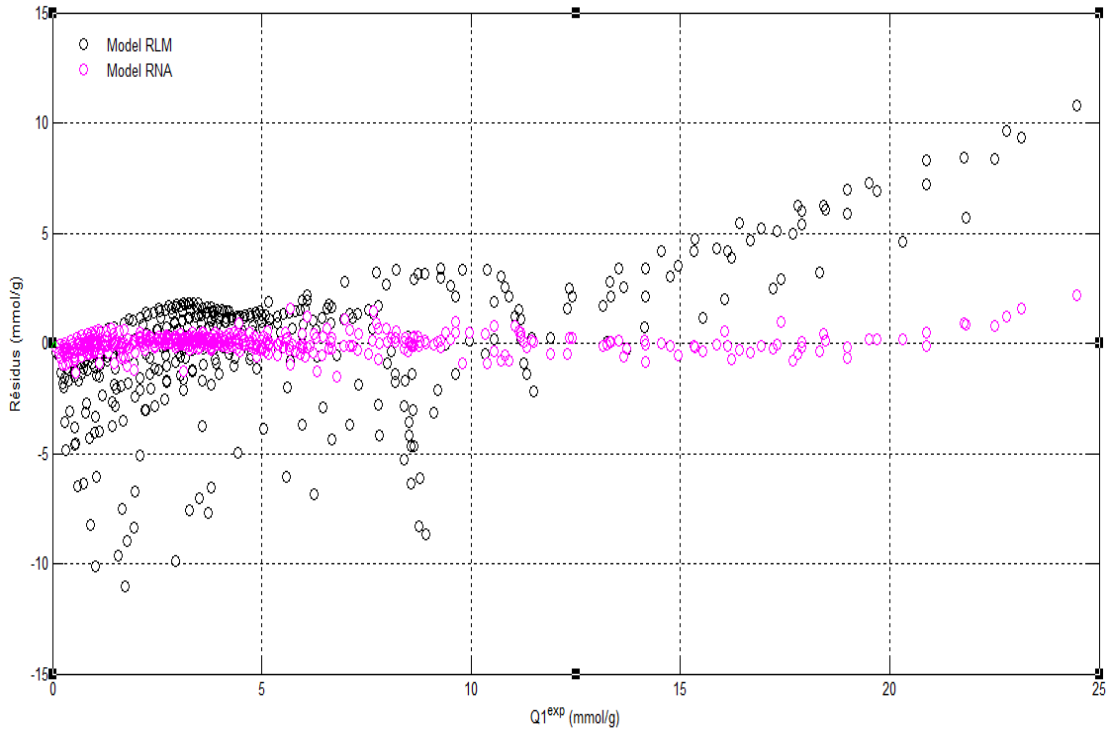



**Figure IV.6.** Représentation graphique des résidus en fonction de la quantité d'adsorption expérimentale de $CO_2$ pur.

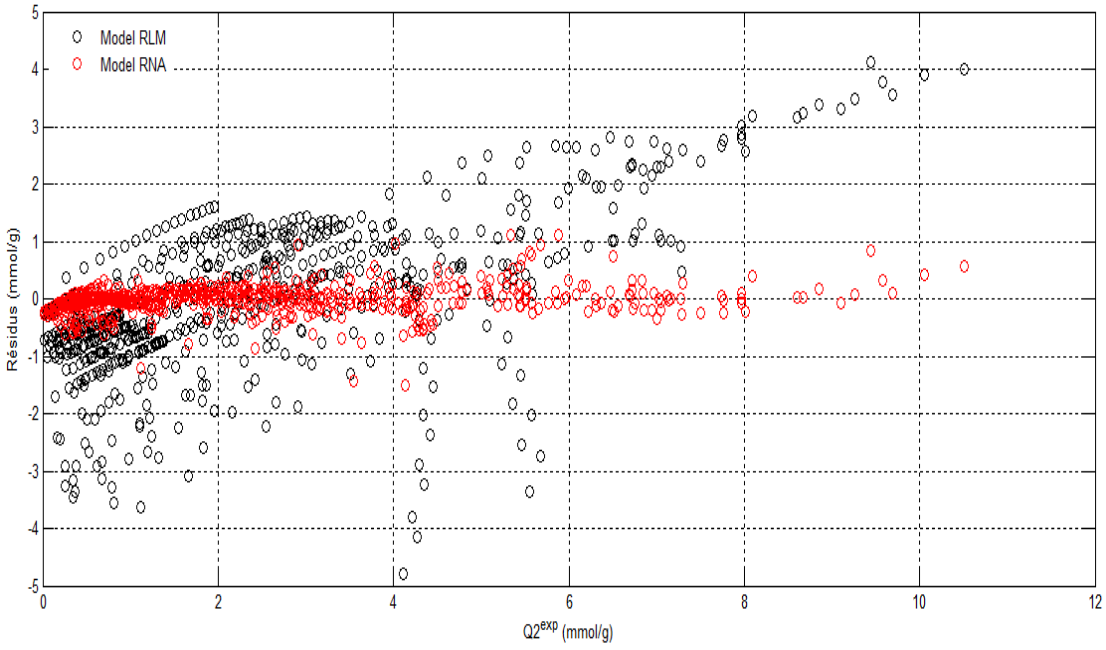



**Figure IV.7.** Représentation graphique des résidus en fonction de la quantité d'adsorption expérimentale de $CH_4$ pur.

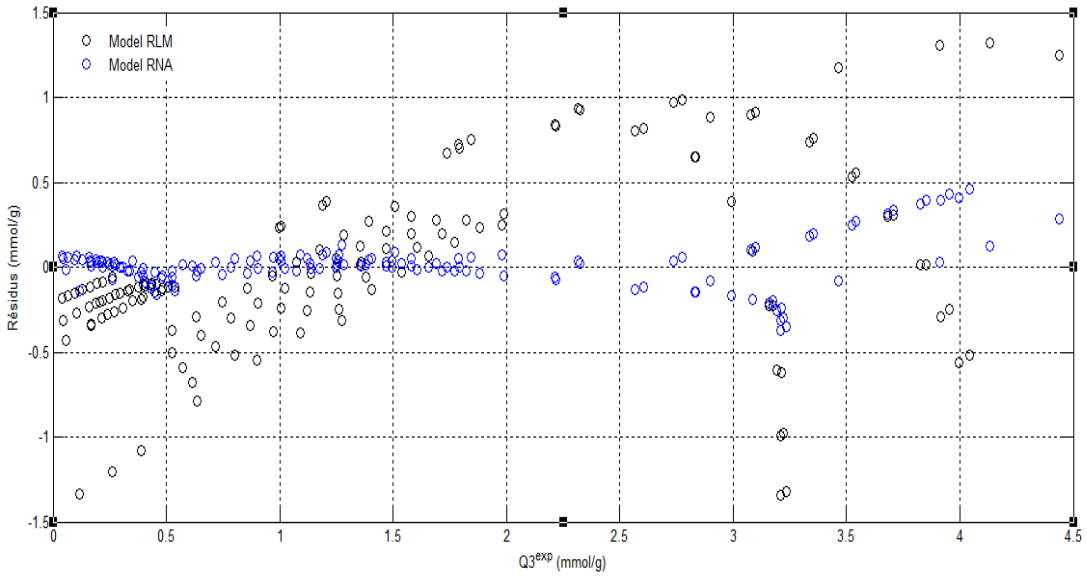
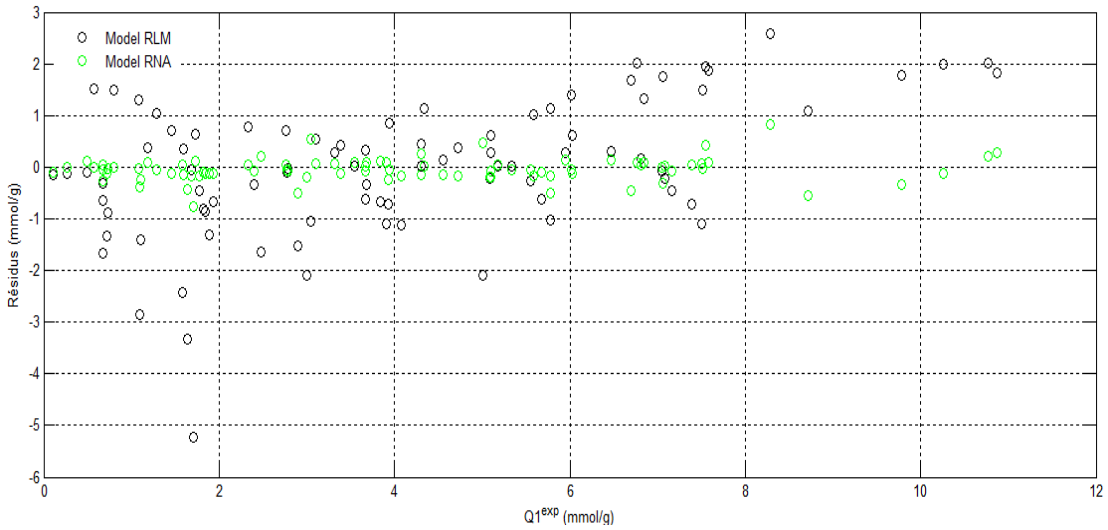



**Figure IV.8.** Représentation graphique des résidus en fonction de la quantité d'adsorption expérimentale de $N_2$ pur.

(a)



(b)

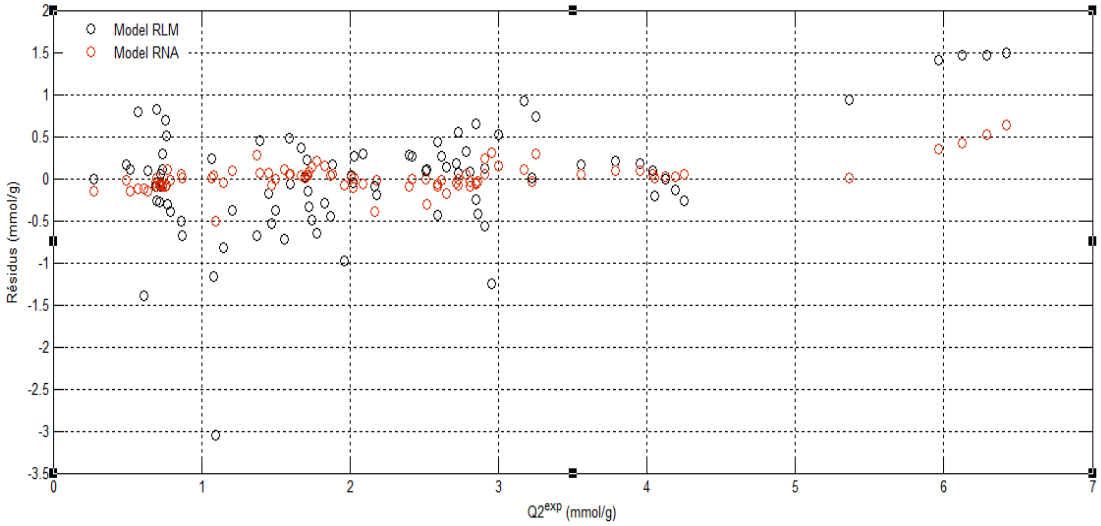
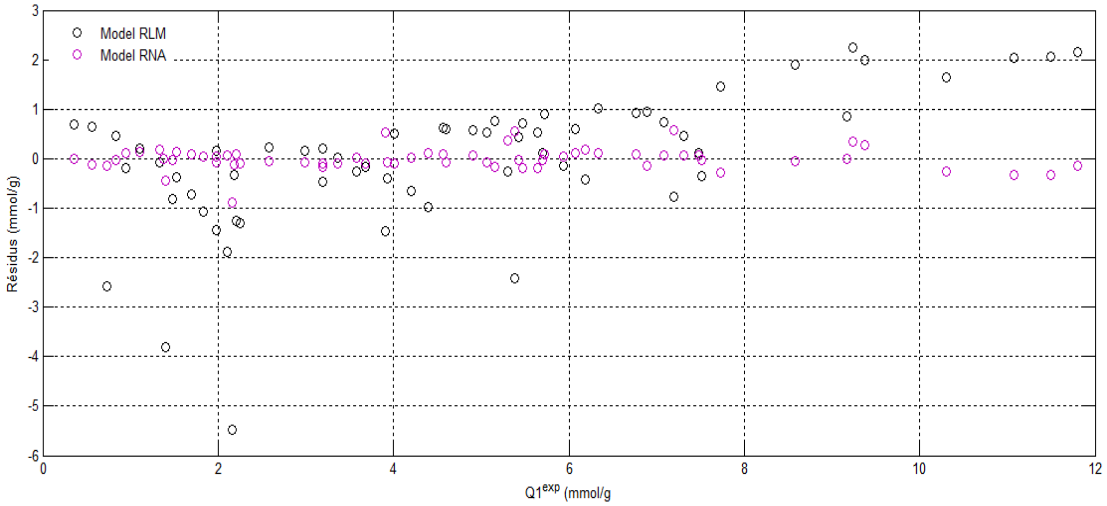



**Figure IV.9.** Représentations graphiques des résidus en fonction des quantités d'adsorption expérimentales de mélange binaire ($CO_2$, $CH_4$).

(a)



(b)

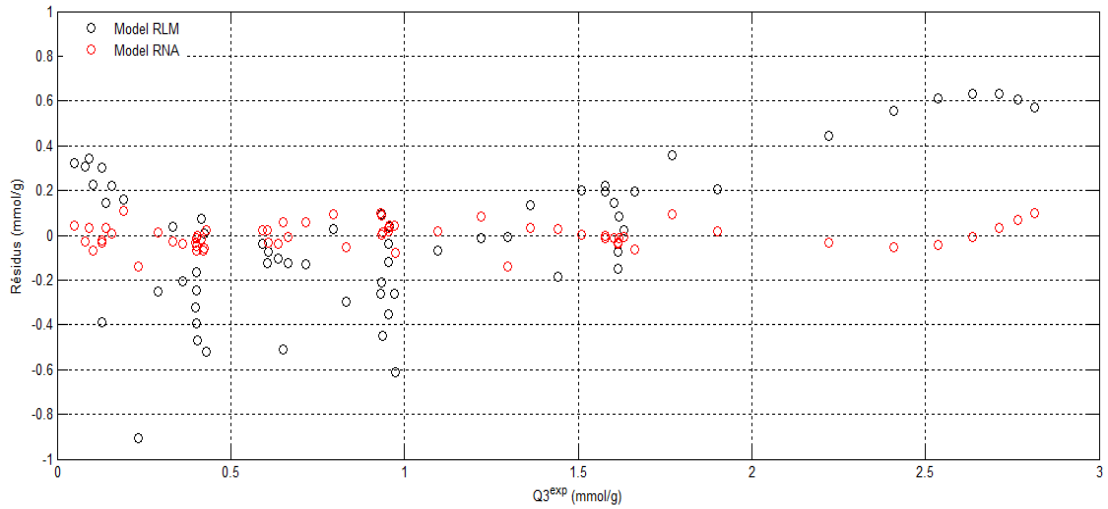
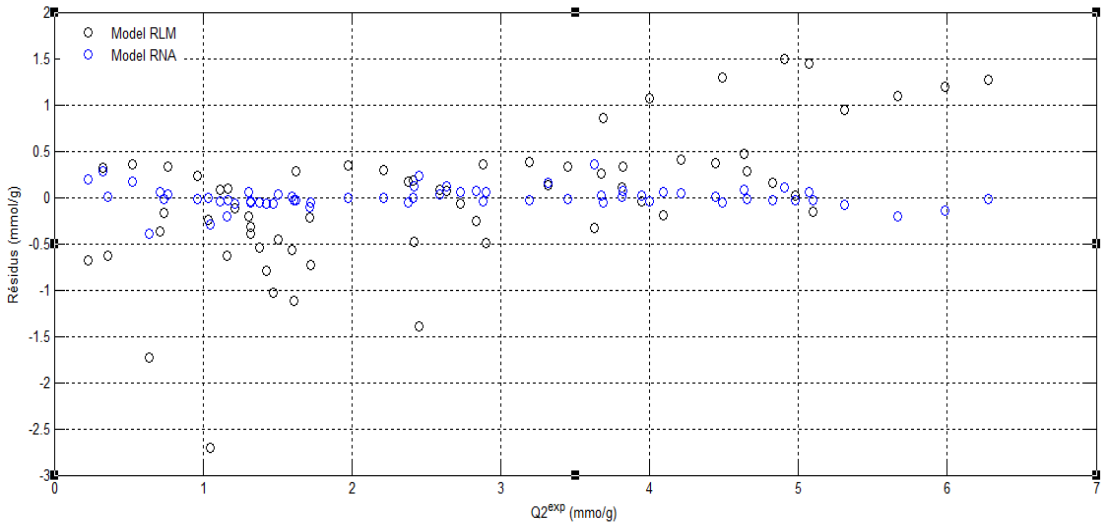



**Figure IV.10.** Représentations graphiques des résidus en fonction des quantités d'adsorption expérimentales de mélange binaire ($CO_2$, $N_2$).

(a)



(b)

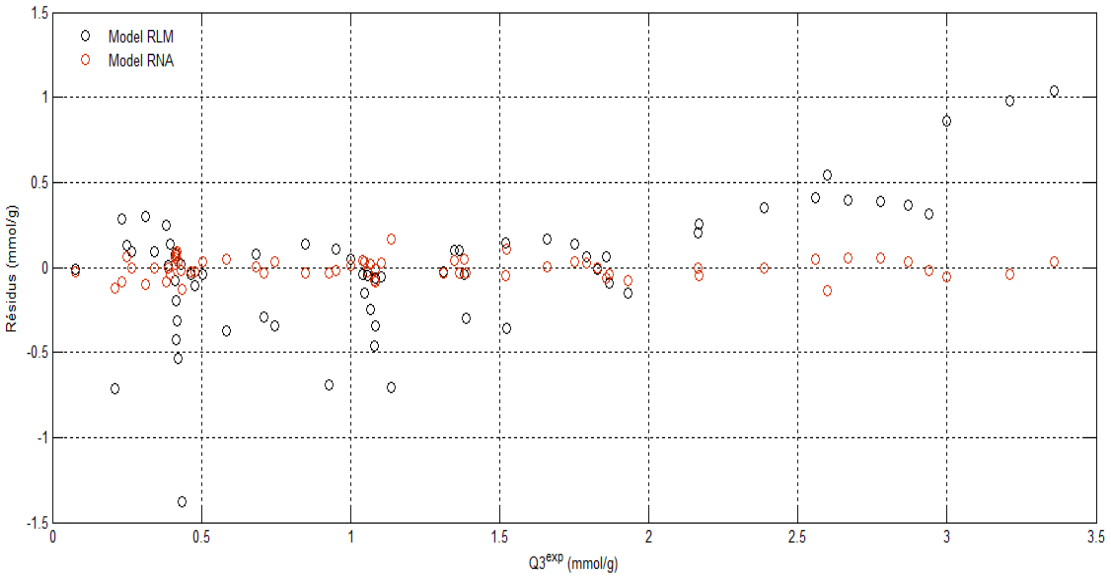
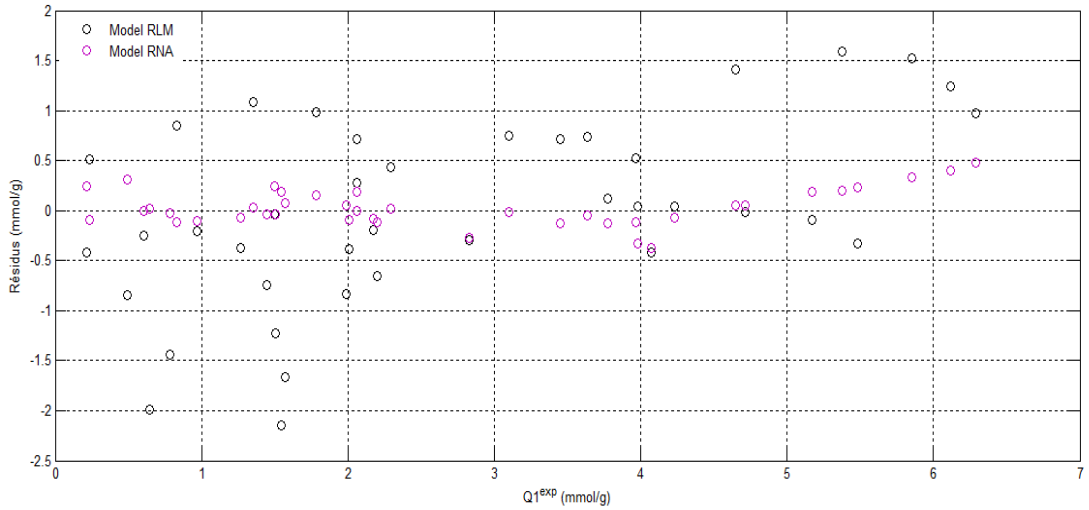
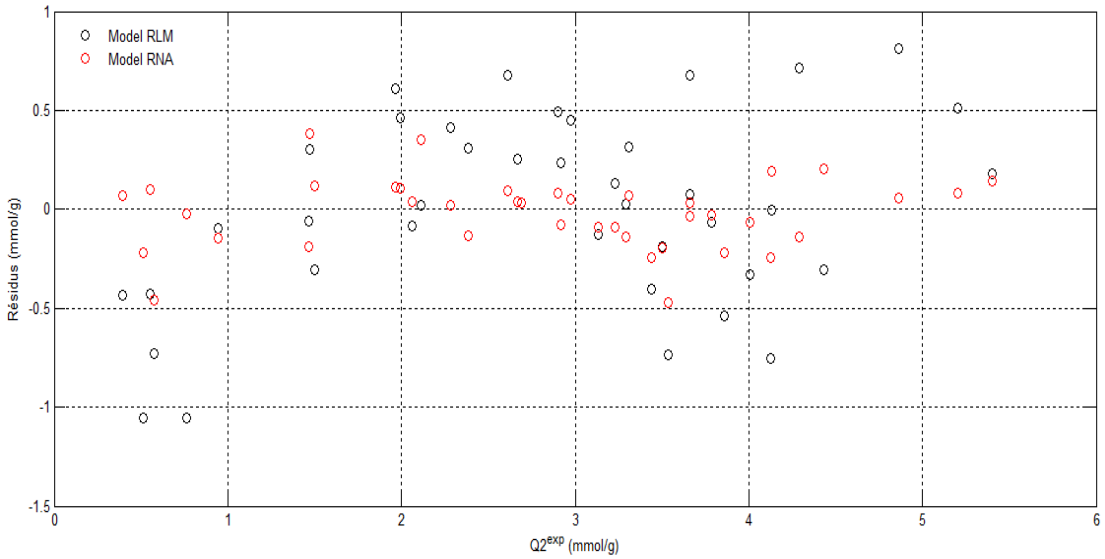



**Figure IV.11.** Représentations graphiques des résidus en fonction des quantités d'adsorption expérimentales de mélange binaire ($CH_4$, $N_2$).

(a)



(b)




(c)

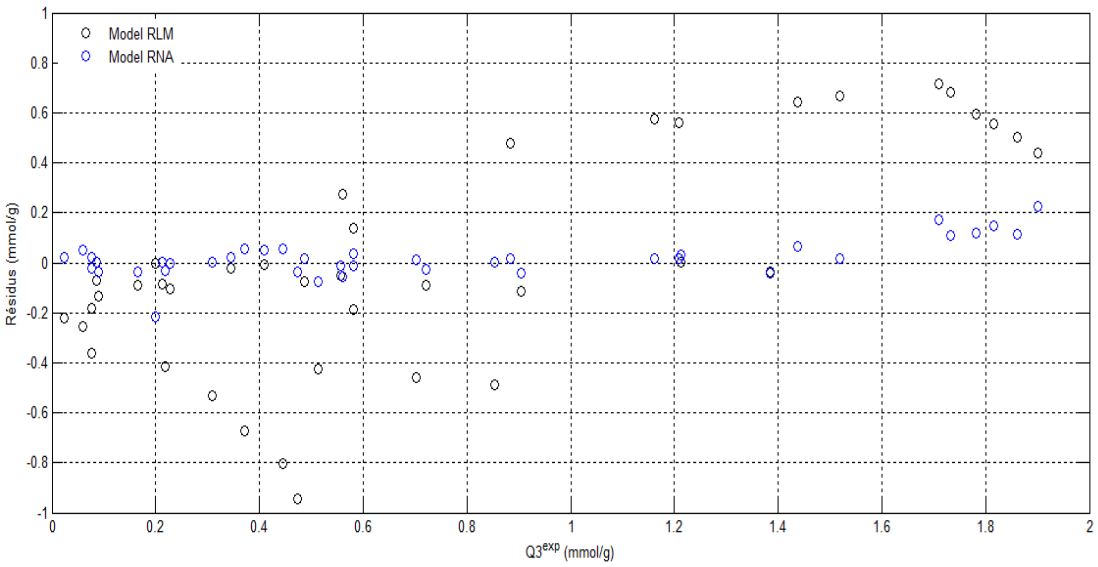
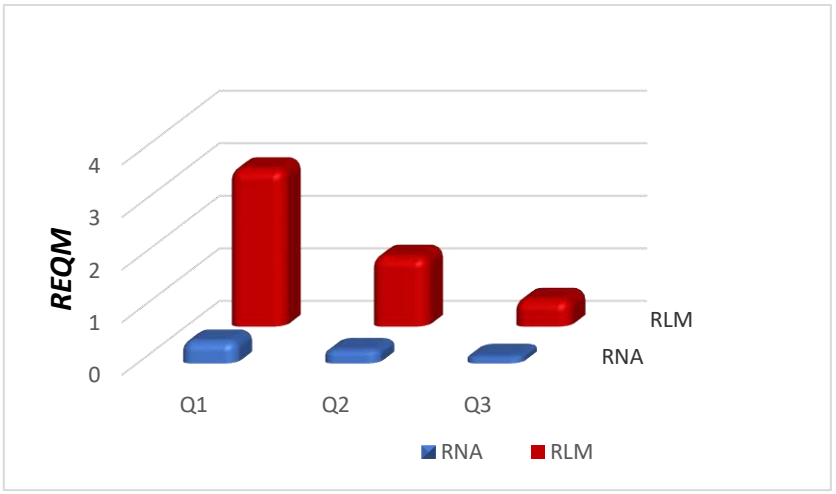


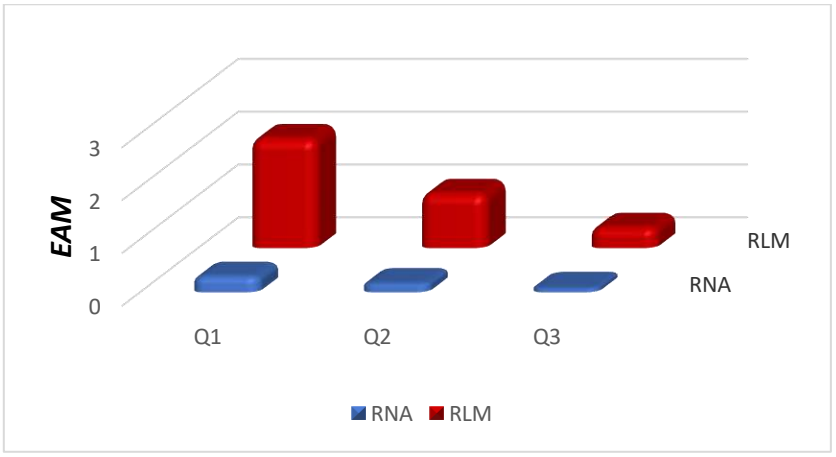

**Figure IV.12.** Représentations graphiques des résidus en fonction des quantités d'adsorption expérimentales de mélange ternaire ($CO_2$, $CH_4$, $N_2$).

Les figures IV.13 à IV.15 illustrent les comparaisons entre les modèles RNA et RLM en termes d'erreur absolue moyenne *(EAM)*, de racine de l'erreur quadratique moyenne (*REQM*) et d'erreur standard de prédiction (*ESP*) pour l'adsorption des gaz pur ($CO_2$, $CH_4$, $N_2$), leurs mélanges binaire et ternaire. La comparaison des résultats entre les modèles RNA et les modèles RLM a montré la supériorité des modèles RNA.

(a)




(b)




(c)

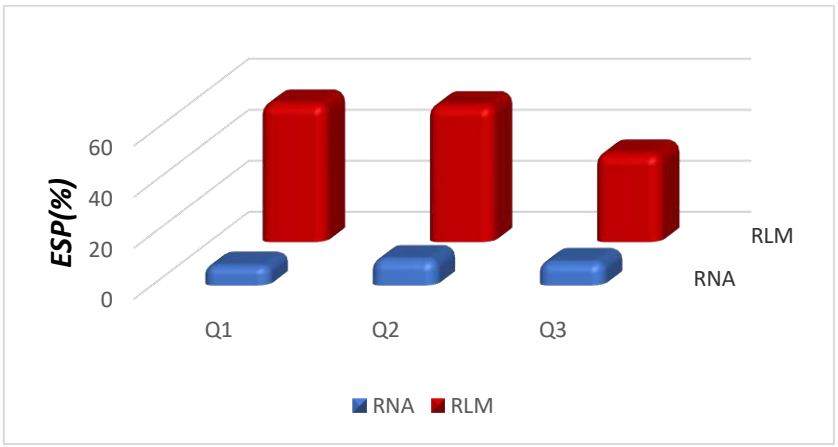
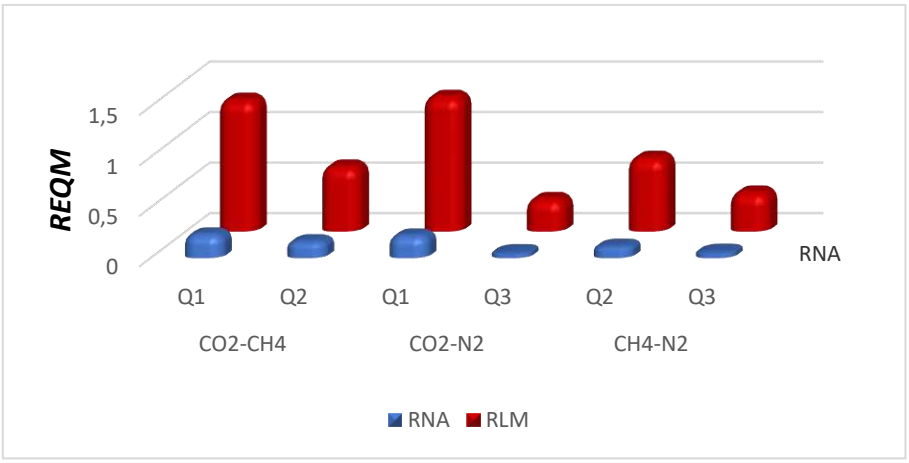
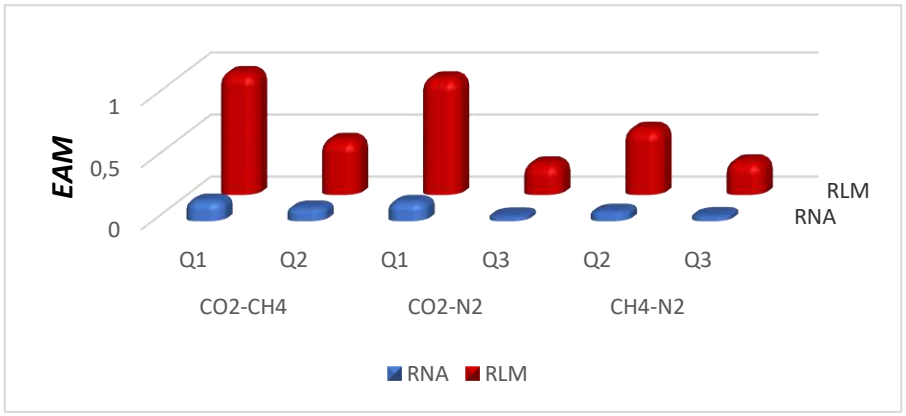



**Figure IV.13.** Comparaisons des résultats des modèles de RNA et les modèles RLM pour l'adsorption des gaz pur : (a) *EAM*, (b) *REQM*, (c) *ESP*.

(a)




(b)




(c)

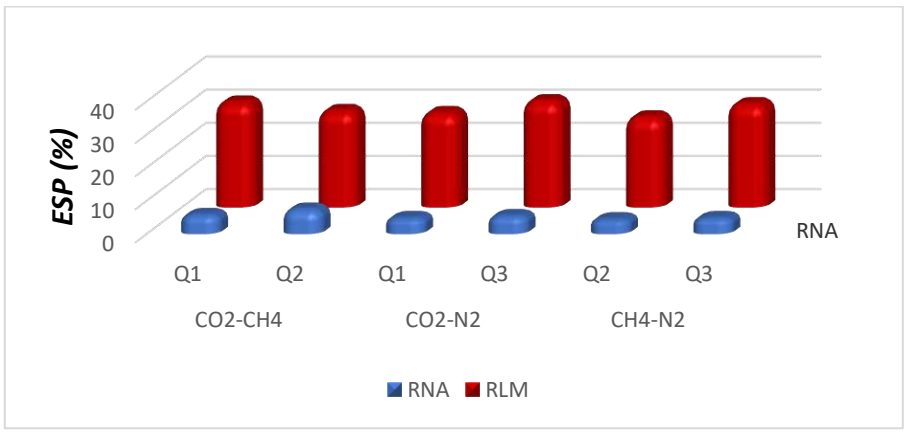
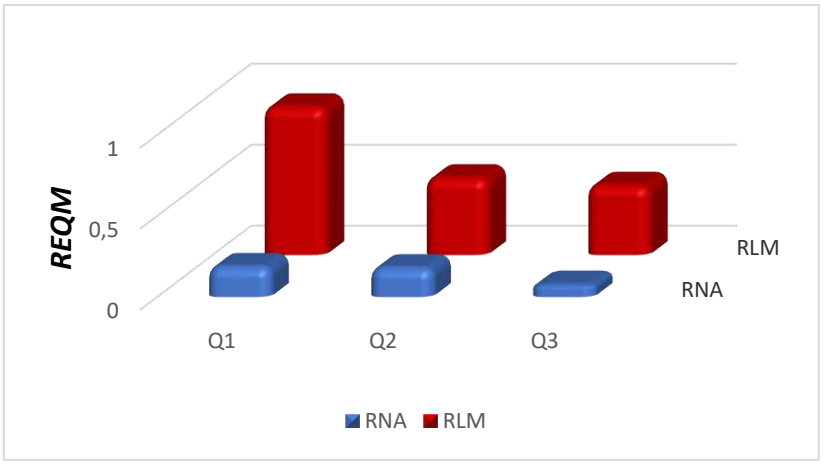
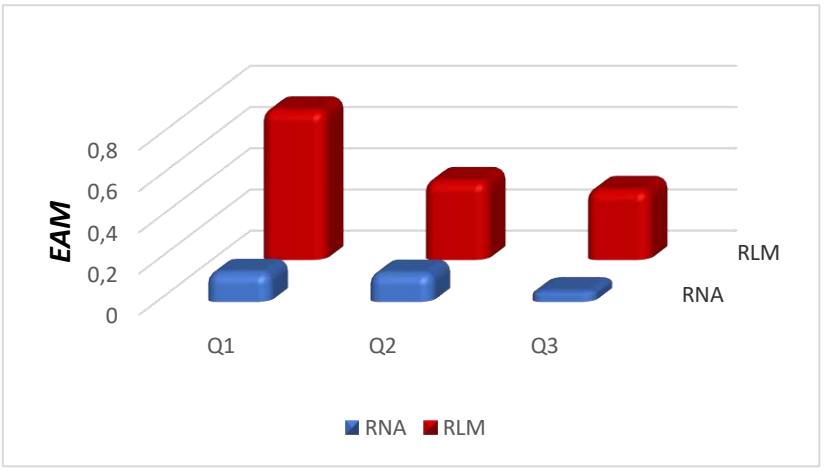



**Figure IV.14.** Comparaisons des résultats des modèles de RNA et les modèles RLM pour l'adsorption des mélanges gazeux binaires : (a) *EAM*, (b) *REQM*, (c) *ESP*.

(a)




(b)




(c)

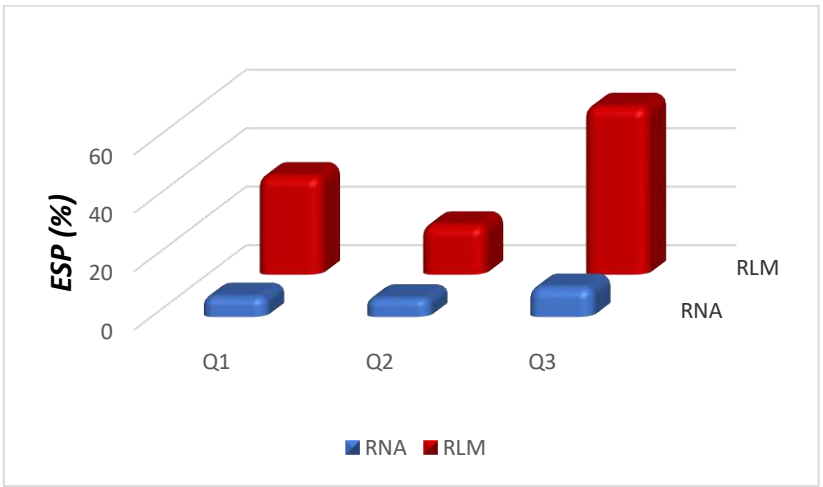



**Figure IV.15.** Comparaisons des résultats des modèles de RNA et les modèles RLM pour l'adsorption de mélange gazeux ternaire : (a) *EAM*, (b) *REQM*, (c) *ESP*.

## IV.5. Conclusion

Dans cette deuxième partie de notre étude, nous avons établi des modèles de régression linéaire multiple (RLM) pour la prédiction de l'adsorption de ($CO_2$, $CH_4$, $N_2$) purs, de leurs mélanges binaire et ternaire sur différents charbons actifs.

Les modèles RLM développés dans ce travail ont donné des erreurs faibles. Les erreurs absolues moyennes pour l'ensemble de données totales étaient de 2.0743 pour RLM1, 1.0362 pour RLM2, 0.3891 pour RLM3, 0.9820 pour $Q_1$ pour RLM4, 0.4435 pour $Q_2$ pour RLM4, 0.9396 pour $Q_1$ pour RLM5, 0.2541 pour $Q_3$ pour RLM5, 0.533 pour $Q_2$ pour RLM6, 0.2701 pour $Q_3$ pour RLM6, 0.7275 pour $Q_1$ pour RLM7, 0.3849 pour $Q_2$ pour RLM7 et 0.3414 pour $Q_3$ pour RLM7. Les racines des erreurs quadratiques moyennes étaient égale à 3.0013 pour RLM1, 1.3382 pour RLM2, 0.5174 pour RLM3, 1.3046 pour $Q_1$ pour RLM4, 0.6436 pour $Q_2$ pour RLM4, 1.3331 pour $Q_1$ pour RLM5, 0.3218 pour $Q_3$ pour RLM5, 0.7293 pour $Q_2$ pour RLM6, 0.3850 pour $Q_3$ pour RLM6, 0.9141 pour $Q_1$ pour RLM7, 0.4763 pour $Q_2$ pour RLM7 et 0.4295 pour $Q_3$ pour RLM7.

Par comparaison avec les résultats satisfaisants obtenus avec les modèles RLM, ceux résultants des modèles neuronaux sont plus performants.

# *Chapitre V*

# *Contribution à la modélisation de l'adsorption par les réseaux de neurones de type Bootstrap*

# V.1. Introduction

Une limitation à des modèles du réseau neuronal singulier (RNS) et de régressions linéaires multiples (RLM) pour modéliser l'adsorption est qu'ils peuvent manquer de généralisation lorsqu'ils sont appliqués à des données invisibles, autrement dit, l'apprentissage du réseau de neurones donne de bonnes performances sur les données d'apprentissage mais donne une performance insatisfaisante sur les données invisibles qui ne sont pas utilisées dans le processus d'apprentissage. Au cours des dernières années, beaucoup de techniques ont été développées pour améliorer la capacité de généralisation, telles que les réseaux de neurones de type Bootstrap (Ammi et al., 2018).

Les réseaux de neurones empilés, proposé par Hansen et Salamon (Hansen et Salamon, 1990), sont une technique qui peut améliorer de façon significative la capacité de généralisation des réseaux de neurones à travers l'apprentissage d'un certain nombre de réseaux de neurones qui seront combinés par la suite. La méthode est non seulement efficace, mais facile à utiliser. Elle a été utilisée dans de nombreuses applications (Zhou et al., 2002 ; Garcia-Pedrajas, 2005).

# V.2. Réseau de neurones de type Bootstrap (RNTB) :

## V.2.1. Procédure de modélisation

### V.2.1.1. Collecte des données

Dans cette étude, nous avons utilisé les données disponibles dans la littérature. La base de données totale ($BD_{totale}$) contient 1440 de points qui font partie des sept bases de données utilisées dans le chapitre III. Les entrées sont la masse molaire moyenne des mélanges, les caractéristiques des charbons actifs (surface spécifique, volume des micropores) et les conditions opératoires (T, P). La sortie est la quantité totale adsorbée *Q* avec :

$$Q = Q_1+Q_2+Q_3 \quad \textbf{(V.1)}$$

Les valeurs des moyennes arithmétiques et déviations standards (écarts-types) (DS) pour les données d'entrée et de sortie sont présentés dans le tableau V.1.

**Tableau V.1.** Analyse statistique des données des entrées et de sortie

| Entrées et sorties | DS | Moyenne |
|---|---|---|
| Surface spécifique ($m^2$/ g) | 524.8860 | 1196.1295 |
| Volume des micropore ($cm^3$ /g) | 0.2366 | 0.5098 |
| Masse molaire moyenne (g /mol) | 12.0189 | 27.5747 |
| *T* (K) | 20.7709 | 309.0535 |
| *P* (MPa) | 2.7927 | 1.7613 |
| *Q* (mmol /g) | 3.6668 | 3.8161 |

### V.2.1.2. Développement du réseau de neurones de type Bootstrap (RNTB)

Une approche attrayante pour améliorer le modèle de réseau de neurones consiste à développer un ensemble de modèles de réseaux de neurones puis de les combiner entre eux. Pour construire des modèles de réseaux de neurones de type Bootstrap, les données de la phase d'apprentissage ont été rééchantillonnées à l'aide d'un rééchantillonnage Bootstrap avec remplacement pour former 10 ensembles d'apprentissage en utilisant le logiciel Matlab (R2013a). Un diagramme des réseaux de neurones de type Bootstrap est représenté à la Figure (V.1), où plusieurs modèles de réseaux de neurones individuels sont développés pour modéliser la même relation et sont combinés ensemble en utilisant l'équation suivante (Khaouane et al., 2016) :

$$y^{RNTB} = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i^{RNI}}{n} \qquad \textbf{(V.2)}$$

où $y_i^{RNI}$ est la sortie calculée de la $i^{eme}$ RNI, $y^{RNTB}$ représente la sortie prévue du RNTB, et *n* est le nombre de modèles RNI.

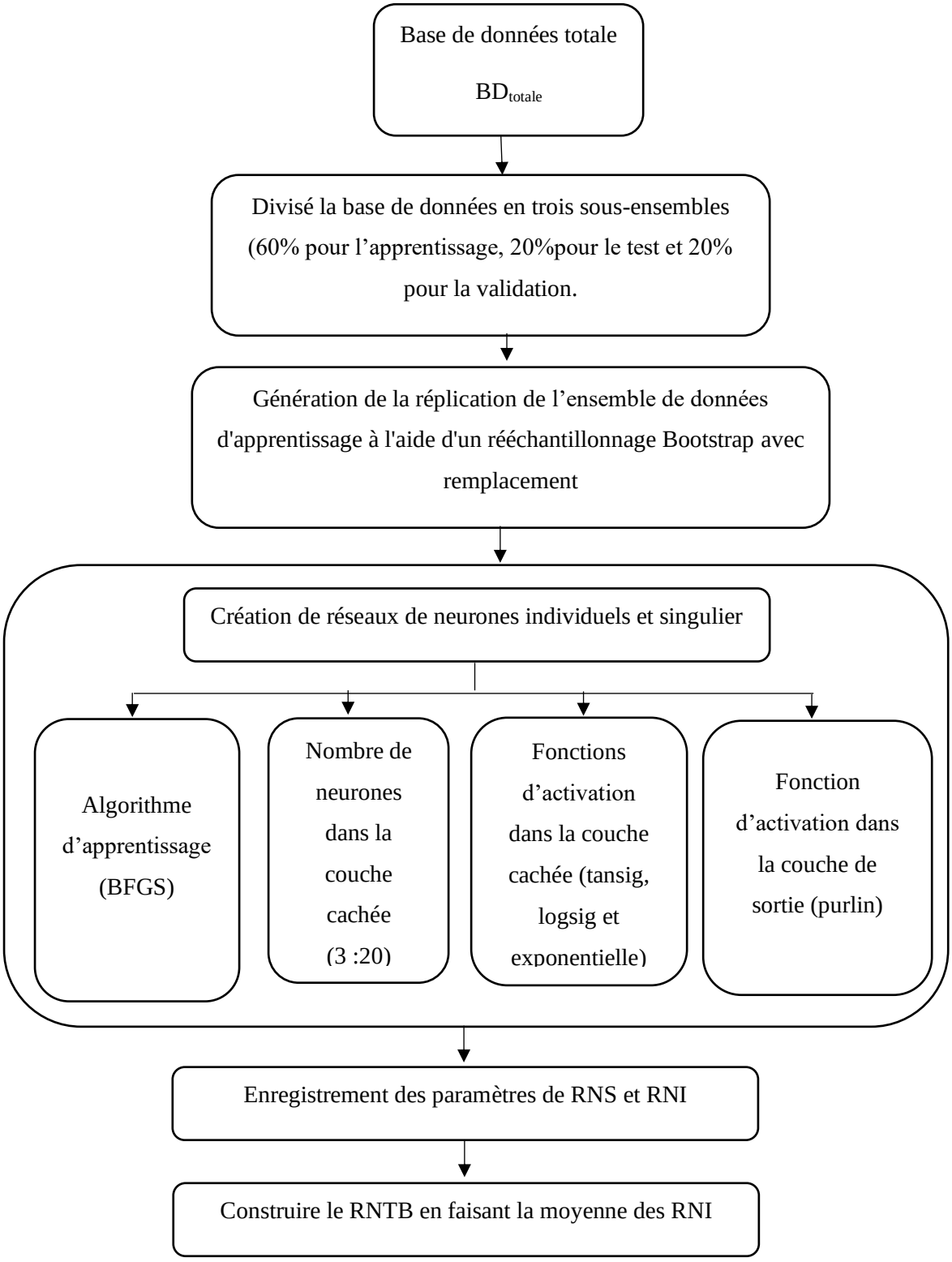



**Figure V.1.** Représentation schématique de la procédure utilisée dans la conception et l'optimisation de l'architecture de RNI, RNS et RNTB.

### V.2.2. Les performances du modèle RNTB

Dans cette étude, on a rassemblé toutes les bases de données (BD1, BD2, BD3, BD4, BD5, BD6 et BD7) dans une seule base de données intitulée base de données totale (BD totale). Dans cette base, on a une seule sortie qui est *Q*.

La base (BD totale) a été divisée au hasard en trois sous-ensembles : 60% pour la phase d'apprentissage, 20% pour la phase de validation et 20% pour celle du test. Les fonctions d'activation de la couche cachée sont (tansig, logsig, et purelin) et la fonction d'activation de la couche de sortie est purelin. Le tableau V.2 présente les structures de modèle RNS et modèles RNI optimisés.

**Tableau V.2.** Structures des modèles RNI et RNS optimisées.

| **RNs** | **Couche cachée** | |
|---|---|---|
| | **Nombre de neurones** | **Fonction d'activation** |
| RNS | 20 | tansig |
| RNI1 | 20 | tansig |
| RNI2 | 18 | tansig |
| RNI3 | 19 | tansig |
| RNI4 | 20 | tansig |
| RNI5 | 19 | tansig |
| RNI6 | 20 | tansig |
| RNI7 | 15 | tansig |
| RNI8 | 18 | tansig |
| RNI9 | 17 | logsig |
| RNI10 | 19 | tansig |

Le tableau V.3 est relatif aux erreurs des 10 réseaux de neurones individuels (RNI) et du réseau de neurones singulier (RNS) en données d'apprentissage, de validation, de test et ensembles de données totales. On peut constater que les performances de ces réseaux sur les ensembles totaux ne sont pas cohérentes. Un réseau ayant de petites erreurs dans la phase d'apprentissage peut avoir des erreurs assez grandes dans la phase de test ou de validation.

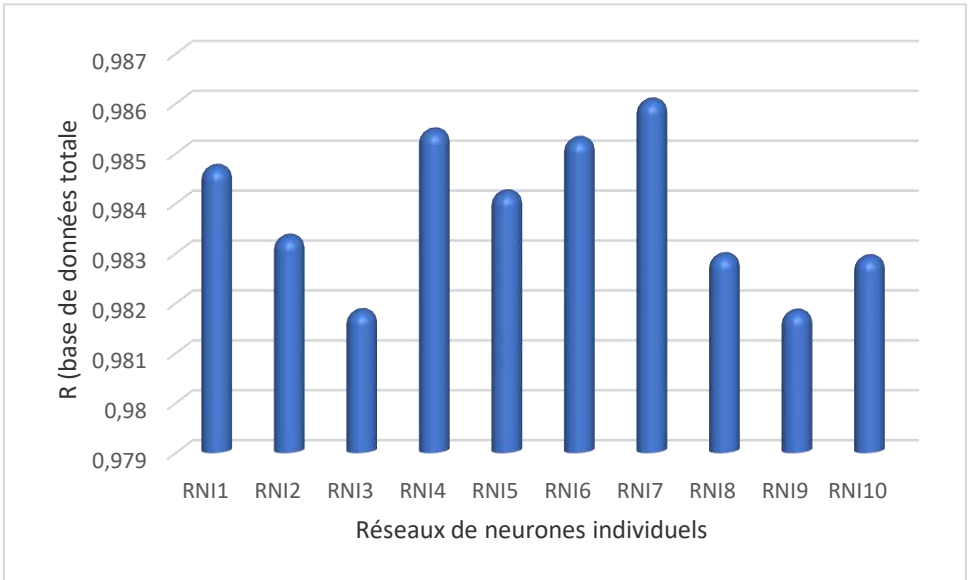
**Tableau V.3.** Erreurs de réseau de neurones singulier et de réseaux de neurones individuels

| | ***R*** | ***REQM*** | ***EAM*** | ***EPM*** | ***ESP*** |
|---|---|---|---|---|---|
| **RNI1** | | | | | |
| Phase d'apprentissage | 0.9875 | 0.5658 | 0.3358 | 24.9211 | 15.5275 |
| Phase de validation | 0.98262 | 0.7285 | 0.4892 | 25.8919 | 18.0347 |
| Phase de test | 0.979 | 0.7324 | 0.4447 | 43.8445 | 19.7767 |
| Total | 0.98472 | 0.6368 | 0.3883 | 28.90 | 17.0039 |
| **RNI2** | | | | | |
| Phase d'apprentissage | 0.98568 | 0.5927 | 0.3678 | 21.9051 | 16.1585 |
| Phase de validation | 0.98024 | 0.7798 | 0.5293 | 27.0631 | 19.3047 |
| Phase de test | 0.98028 | 0.7054 | 0.4647 | 41.3888 | 19.0476 |
| Total | 0.98332 | 0.6572 | 0.4195 | 26.8335 | 17.5282 |
| **RNI3** | | | | | |
| Phase d'apprentissage | 0.98126 | 0.6636 | 0.4272 | 34.4499 | 17.2114 |
| Phase de validation | 0.98371 | 0.7170 | 0.4747 | 27.1698 | 17.7500 |
| Phase de test | 0.98165 | 0.6801 | 0.4448 | 45.7385 | 18.3644 |
| Total | 0.98183 | 0.6779 | 0.4402 | 35.2516 | 17.5535 |
| **RNI4** | | | | | |
| Phase d'apprentissage | 0.98761 | 0.5378 | 0.3653 | 25.0057 | 14.4366 |
| Phase de validation | 0.98499 | 0.6784 | 0.4568 | 25.9237 | 16.7945 |
| Phase de test | 0.98025 | 0.7094 | 0.4320 | 44.5219 | 19.1556 |
| Total | 0.98545 | 0.6052 | 0.3969 | 29.0926 | 15.9949 |
| **RNI5** | | | | | |
| Phase d'apprentissage | 0.98626 | 0.5956 | 0.3793 | 22.9674 | 15.6958 |
| Phase de validation | 0.98241 | 0.7345 | 0.4910 | 26.8347 | 18.1833 |
| Phase de test | 0.9802 | 0.7069 | 0.4509 | 40.7481 | 19.0881 |
| Total | 0.98421 | 0.6486 | 0.4160 | 27.2970 | 16.9553 |
| **RNI6** | | | | | |
| Phase d'apprentissage | 0.98808 | 0.5817 | 0.3646 | 22.3895 | 14.8973 |
| Phase de validation | 0.98221 | 0.7411 | 0.5108 | 27.0464 | 18.3467 |
| Phase de test | 0.97974 | 0.7146 | 0.4468 | 40.8622 | 19.2960 |
| Total | 0.98528 | 0.6442 | 0.4103 | 27.0155 | 16.5545 |
| **RNI7** | | | | | |
| Phase d'apprentissage | 0.98893 | 0.5213 | 0.3399 | 26.5024 | 13.9580 |
| Phase de validation | 0.98289 | 0.7244 | 0.4658 | 23.9991 | 17.9332 |
| Phase de test | 0.98156 | 0.6827 | 0.4290 | 45.3658 | 18.4346 |
| Total | 0.98605 | 0.6010 | 0.3829 | 29.7744 | 15.8599 |
| **RNI8** | | | | | |
| Phase d'apprentissage | 0.98507 | 0.5952 | 0.3618 | 30.4042 | 16.6850 |
| Phase de validation | 0.98156 | 0.7497 | 0.5007 | 28.9398 | 18.5596 |
| Phase de test | 0.97874 | 0.7365 | 0.4684 | 44.0997 | 19.8874 |
| Total | 0.98295 | 0.6584 | 0.4109 | 32.8504 | 17.8480 |

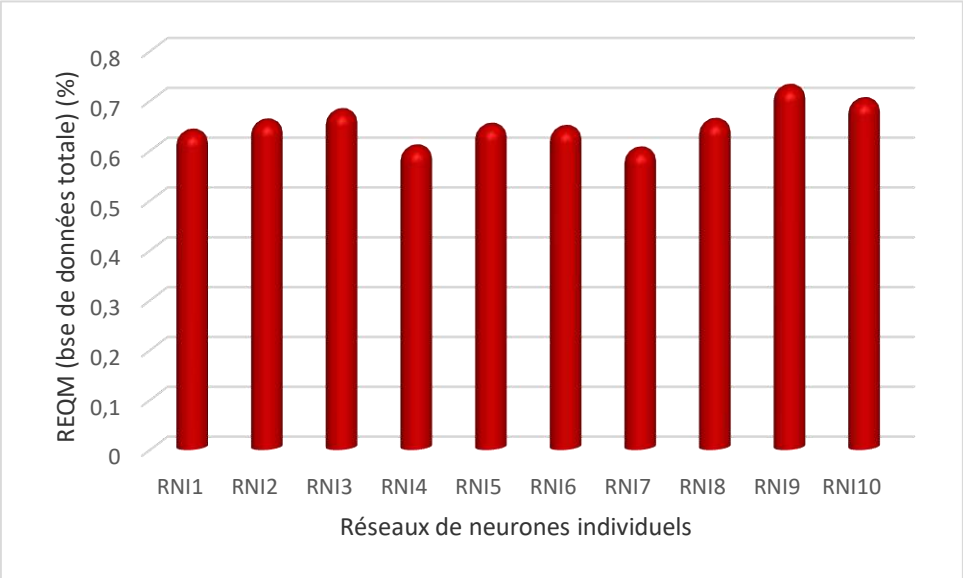
| | *R* | *REQM* | *EAM* | *EPM* | *ESP* |
|---|---|---|---|---|---|
| **RNI9** | | | | | |
| Phase d'apprentissage | 0.98284 | 0.7147 | 0.4827 | 35.2708 | 17.9506 |
| Phase de validation | 0.98212 | 0.7399 | 0.5424 | 33.1175 | 18.3169 |
| Phase de test | 0.97841 | 0.7485 | 0.4982 | 45.7082 | 20.2114 |
| Total | 0.98182 | 0.7267 | 0.4977 | 36.9276 | 18.4561 |
| **RNI10** | | | | | |
| Phase d'apprentissage | 0.98569 | 0.6461 | 0.4272 | 30.4060 | 17.1273 |
| Phase de validation | 0.98035 | 0.7733 | 0.5405 | 28.3855 | 19.1438 |
| Phase de test | 0.97675 | 0.7743 | 0.5038 | 45.7674 | 20.9081 |
| Total | 0.98291 | 0.70 | 0.4652 | 33.0742 | 18.3633 |
| **RNS** | | | | | |
| Phase d'apprentissage | 0.98429 | 0.6369 | 0.4227 | 32.3343 | 16.8530 |
| Phase de validation | 0.98447 | 0.6910 | 0.4728 | 27.3573 | 17.1064 |
| Phase de test | 0.98144 | 0.6854 | 0.4437 | 41.7695 | 18.5075 |
| Total | 0.98376 | 0.6579 | 0.4369 | 33.2259 | 17.2403 |

La comparaison des performances des dix réseaux de neurones individuels pour la base de données totale est reportée sur la figure V.2. Sur cette dernière, on constate que les réseaux de neurones individuels RNI4 et RNI7 donnent les meilleures performances parmi les 10 réseaux individuels, quoique les performances des autres réseaux soient elles aussi importantes. Cependant, on observe une piètre performance sur l'ensemble de données invisibles. Cela signifie la nature non robuste des modèles du réseau de neurones individuels.

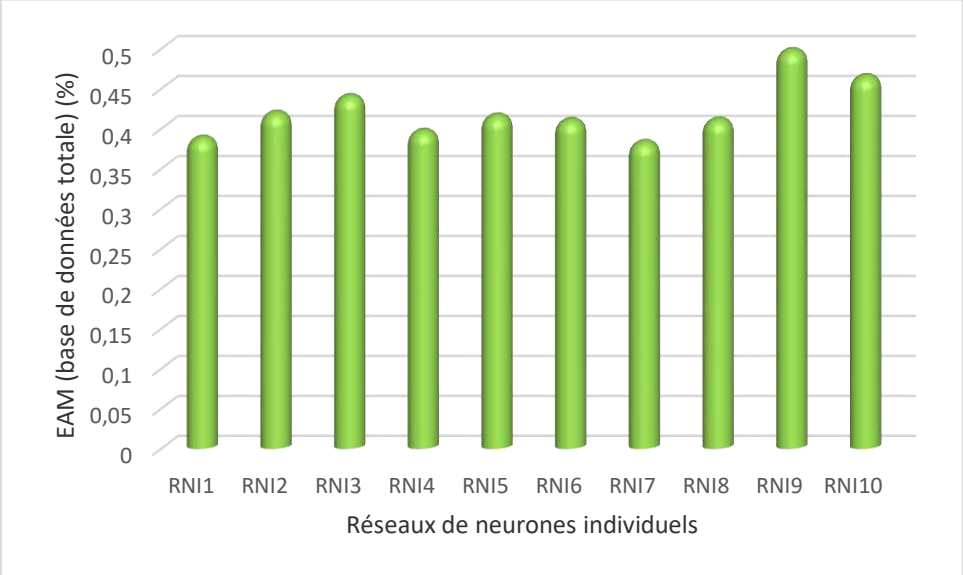
(a)



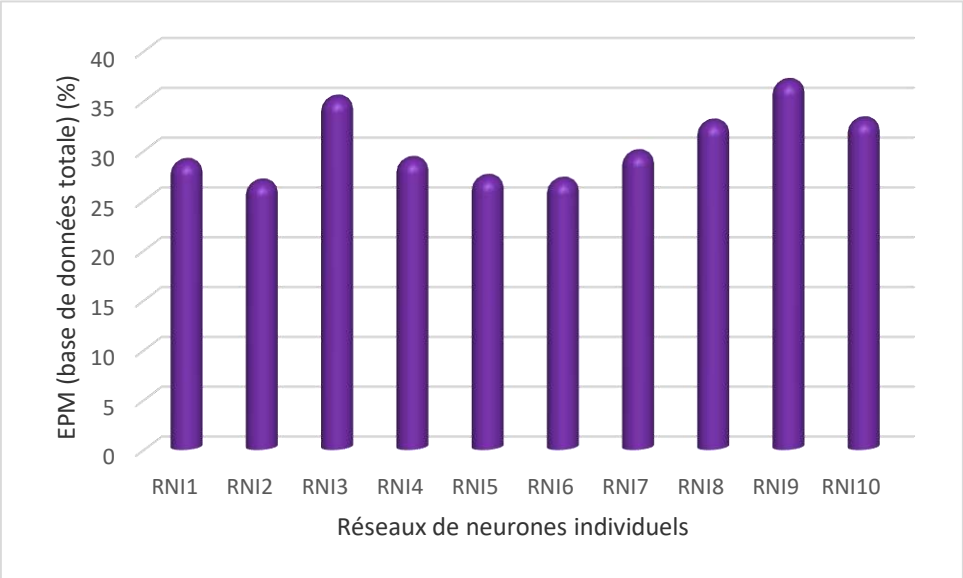
(b)


REQM (bse de données totale) (%)
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
RNI1 RNI2 RNI3 RNI4 RNI5 RNI6 RNI7 RNI8 RNI9 RNI10
Réseaux de neurones individuels

(c)


EAM (base de données totale) (%)
0,5
0,45
0,4
0,35
0,3
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
0
RNI1 RNI2 RNI3 RNI4 RNI5 RNI6 RNI7 RNI8 RNI9 RNI10
Réseaux de neurones individuels

(d)




(e)

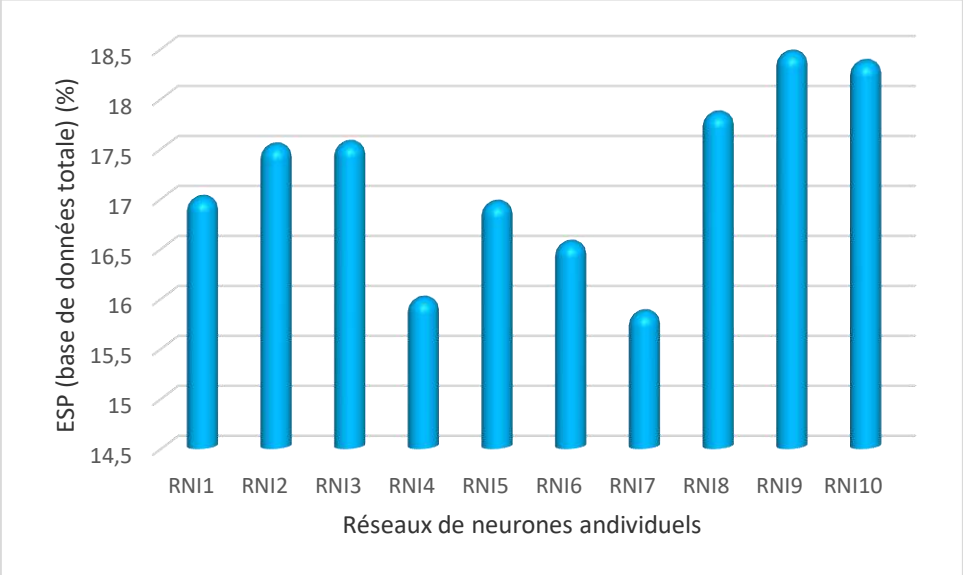



**Figure V.2.** Coefficient de corrélation et erreurs obtenues pour chaque réseau de neurones individuel : (a) *R*, (b) *REQM*, (c) *EAM*, (d) *EPM*, (e) *ESP*.

### V.2.3. Comparaison entre la quantité d'adsorption expérimentale et calculée par le modèle RNTB

La comparaison entre les données expérimentales et les résultats de prédictions par le modèle RNTB de la quantité adsorbée en fonction de la surface spécifique est présentée dans la figure V.3. Pour le cas des gaz pur ($CO_2$, $CH_4$, $N_2$), de leurs mélanges binaires et ternaire, on remarque une excellente concordance entre les données expérimentales de la littérature (indiquées par des cercles vides et noires) et les résultats de prédictions du modèle RNTB (indiqués par des marqueurs pleins en rouge). Ceci suggère de bonnes capacités prédictives pour le modèle RNTB et ce pour les surfaces spécifiques situées dans l'intervalle de seuil de coupure suivant : 500 – 3000.

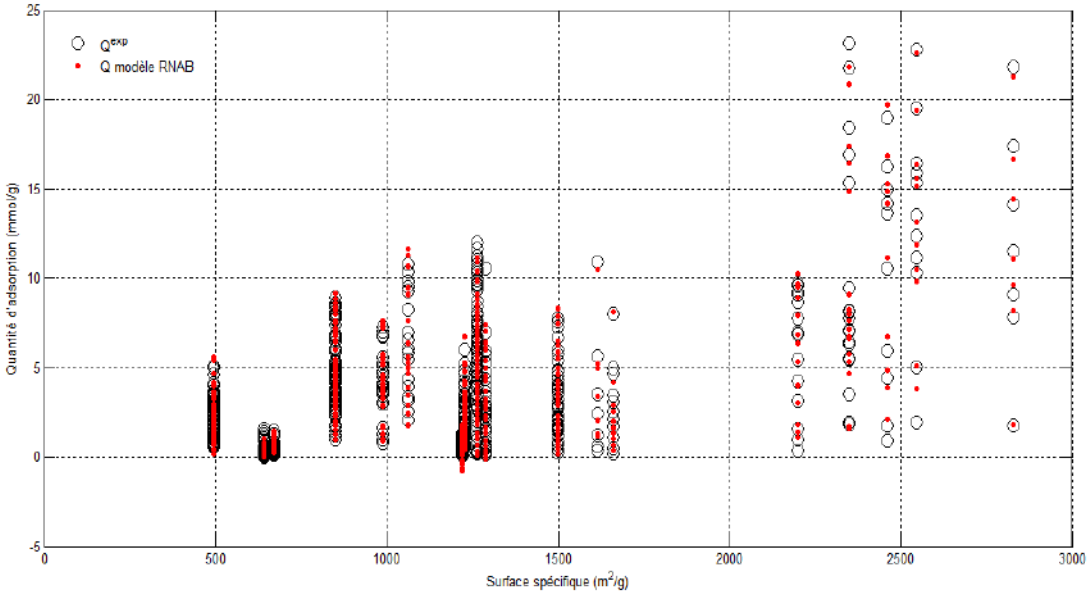



**Figure V.3.** Comparaison entre la quantité d'adsorption prédite par le modèle RNTB et la quantité d'adsorption expérimentale en fonction de la surface spécifique.

La figure V.4 ci-dessous est une représentation des valeurs expérimentales (indiquées par des cercles vides et noires) et prédites (indiquées par des marqueurs pleins en rouge) de la quantité adsorbée par le modèle RNTB en fonction de volume des micropores. Elle montre une excellente concordance que ce soit pour les gaz pur ($CO_2$, $CH_4$, $N_2$) ou leurs mélanges binaires et ternaire. Ce qui nous laisse affirmer que le modèle RNTB possède bonnes capacités prédictives et ce pour les volumes des micropores situés dans l'intervalle : 0.2 – 1.4.

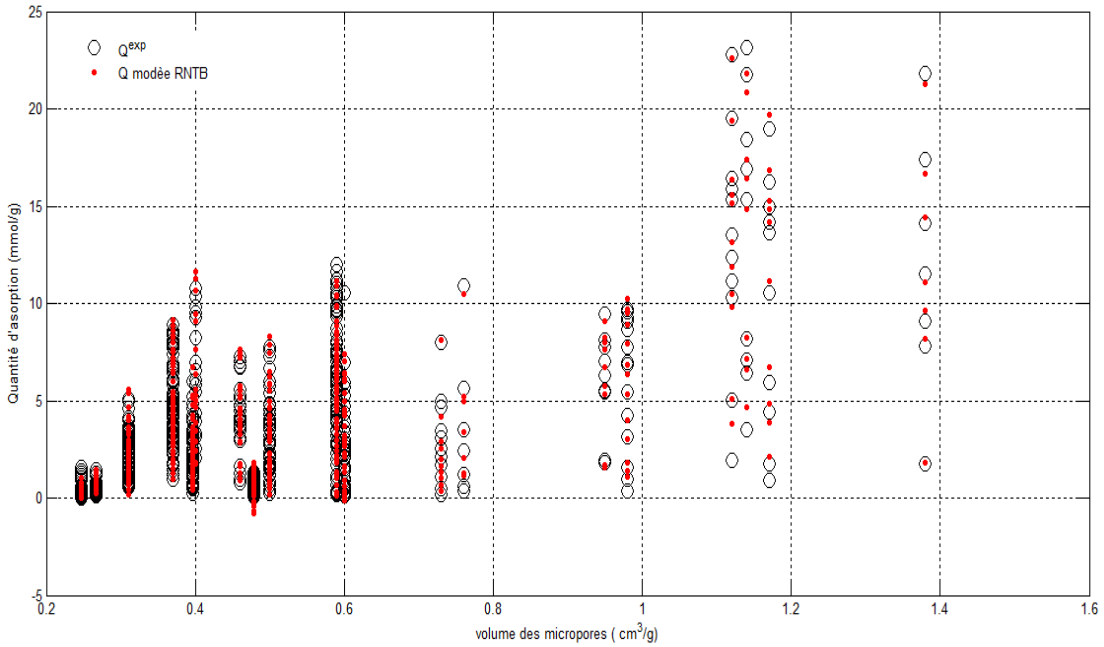



**Figure V.4.** Comparaison entre la quantité d'adsorption prédite par le modèle RNTB et la quantité d'adsorption expérimentale en fonction du volume des micropores.

Les valeurs expérimentales de la quantité adsorbée (indiquées par des cercles vides et noires) et celles prédites par le modèle RNTB (indiquées par des marqueurs pleins en rouge) en fonction de la masse molaire moyenne du mélange est illustrée sur la figure V.5 ci-contre. Cette dernière montre une excellente corrélation entre les données expérimentales de la littérature et celles prédites par le modèle RNTB et ce pour les gaz pur ($CO_2$, $CH_4$, $N_2$) et leurs mélanges binaires et ternaire. Aussi, nous pouvons affirmer que le modèle RNTB est doté de bonnes capacités prédictives et ce pour les masses molaires moyennes situées dans l'intervalle : 15 – 45.

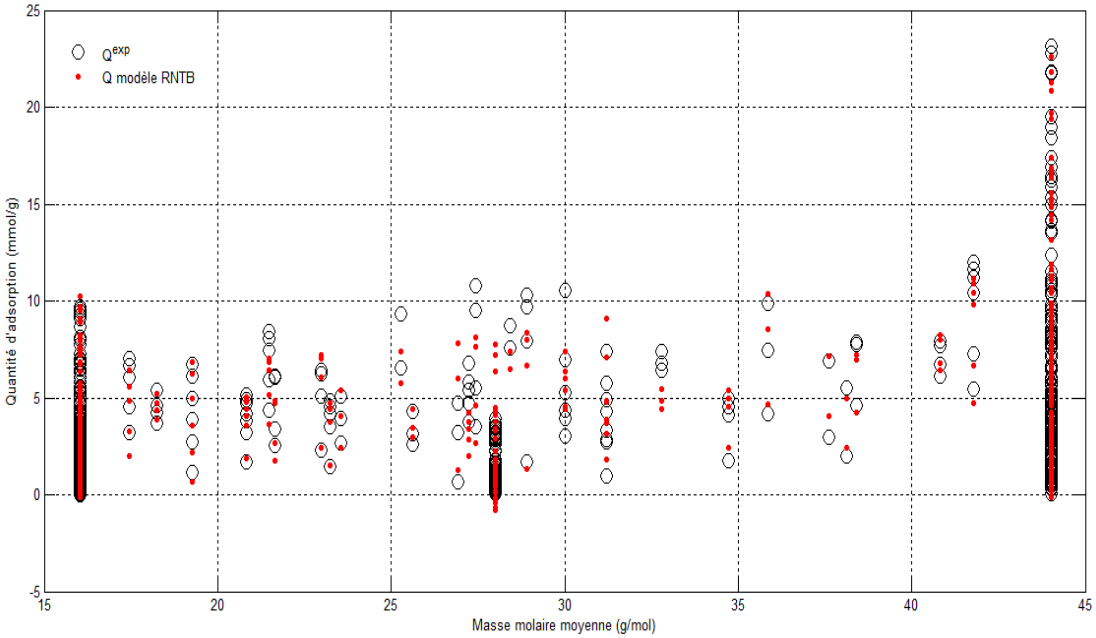



**Figure V.5.** Comparaison entre la quantité d'adsorption prédite par le modèle RNTB et la quantité d'adsorption expérimentale en fonction de la masse molaire moyenne.

Les valeurs expérimentales de la quantité adsorbée (indiquées par des cercles vides et noires) et celles prédites par le modèle RNTB (indiquées par des marqueurs pleins en rouge) en fonction de la température est illustrée sur la figure V.6 ci-dessous. Cette dernière montre une excellente corrélation entre les données expérimentales de la littérature et celles prédites par le modèle RNTB et ce pour les gaz pur ($CO_2$, $CH_4$, $N_2$) et leurs mélanges binaires et ternaire. Aussi, nous pouvons affirmer que le modèle RNTB possède de bonnes capacités prédictives et ce pour les températures situées dans l'intervalle : 200 – 360°K.

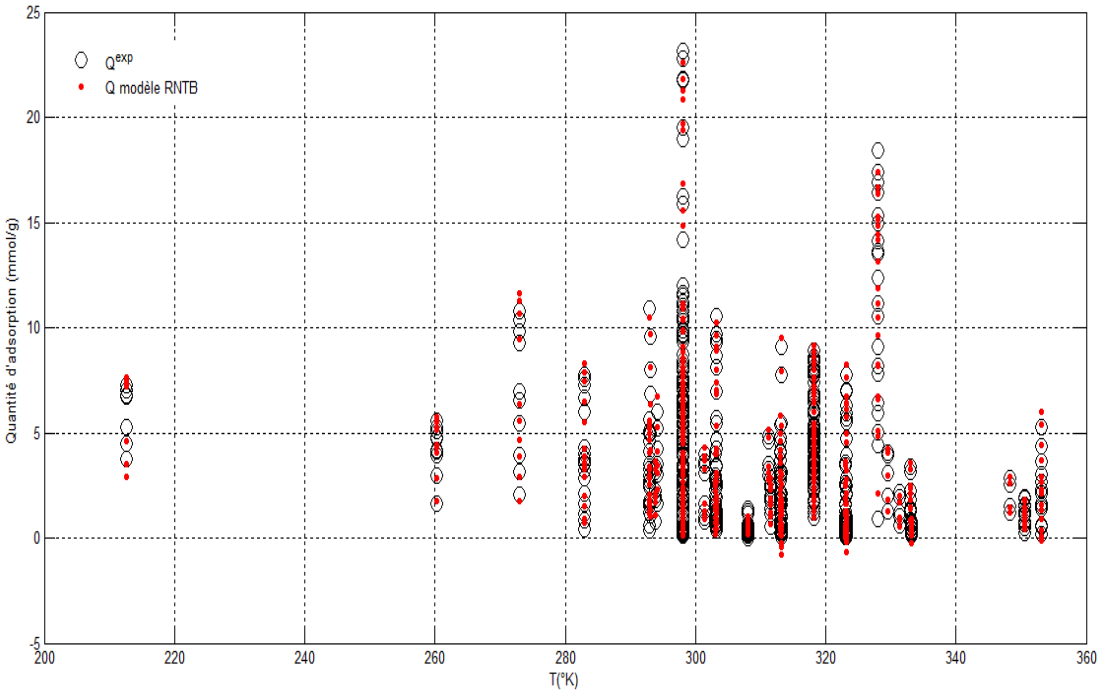



**Figure V.6.** Comparaison entre la quantité d'adsorption prédite par le modèle RNTB et la quantité d'adsorption expérimentale en fonction de la température.

La figure V.7 ci-dessous est une représentation des valeurs expérimentales (indiquées par des cercles vides et noires) et prédites (indiquées par des marqueurs pleins en rouge) de la quantité adsorbée par le modèle RNTB en fonction de la pression. Elle montre une excellente concordance que ce soit pour les gaz pur ($CO_2$, $CH_4$, $N_2$) ou leurs mélanges binaires et ternaire. Ce qui nous laisse affirmer que le modèle RNTB possède bonnes capacités prédictives et ce pour les valeurs de pression suivantes : $0 \leq P < 14$.

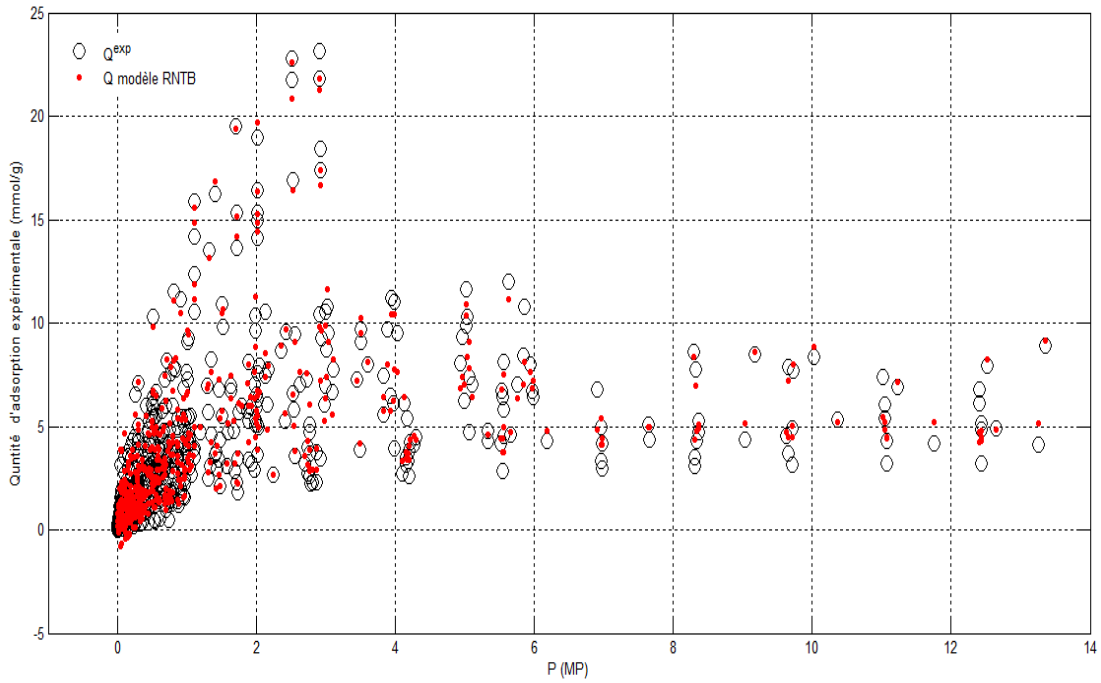
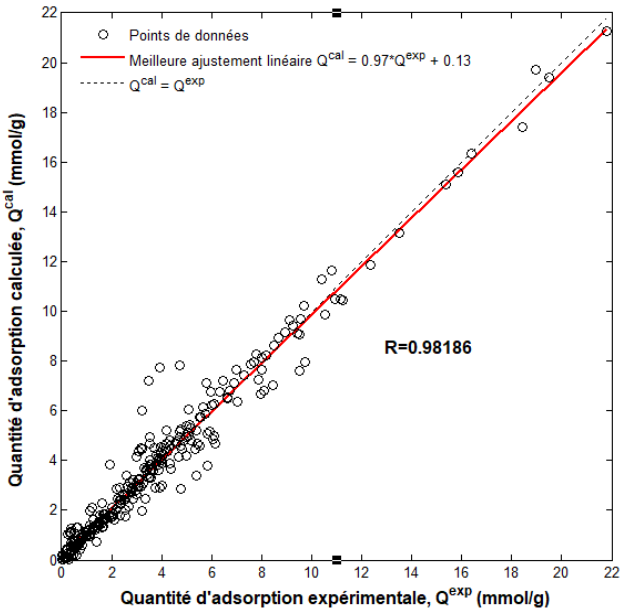



**Figure V.7.** Comparaison entre la quantité d'adsorption prédite par le modèle RNTB et la quantité d'adsorption expérimentale en fonction de la pression.

### V.2.4. Comparaison entre les modèles RNTB et RNS

Les figures V.8 et V.9 visualisent la comparaison entre les valeurs expérimentales et prédites par le modèle RNTB et par le modèle RNS. Elles donnent les courbes de régression linéaire des deux modèles pour la phase test (figure V.8) et la phase de validation (figure V.9). Les vecteurs de régression linéaire du test sont : [$\alpha$, $\beta$, $R$] = [0.97, 0.13, 0.98186] pour RNTB et [$\alpha$, $\beta$, $R$] = [0.97, 0.15, 0.98144] pour RNS alors que ceux de la validation sont les suivants : [$\alpha$, $\beta$, $R$] = [0.96, 0.12, 0.98465] pour RNTB et [$\alpha$, $\beta$, $R$] = [0.96, 0.12, 0.98447] pour RNS. Ces résultats laissent suggérer une capacité prédictive modérée du modèle RNTB par rapport au modèle RNS.

(a)




(b)

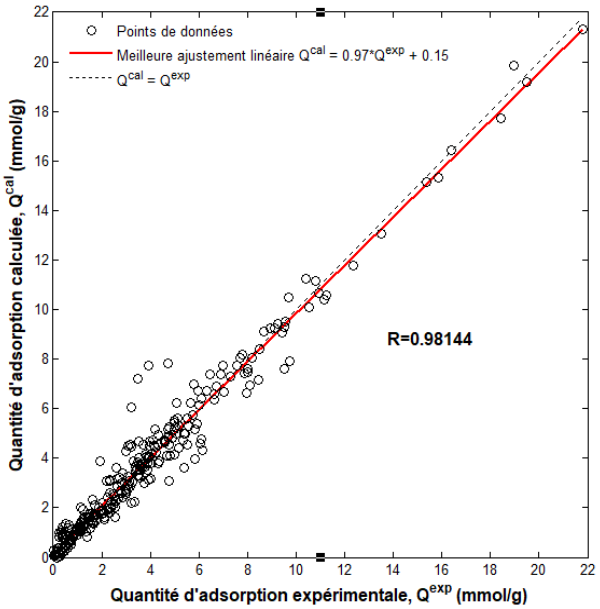
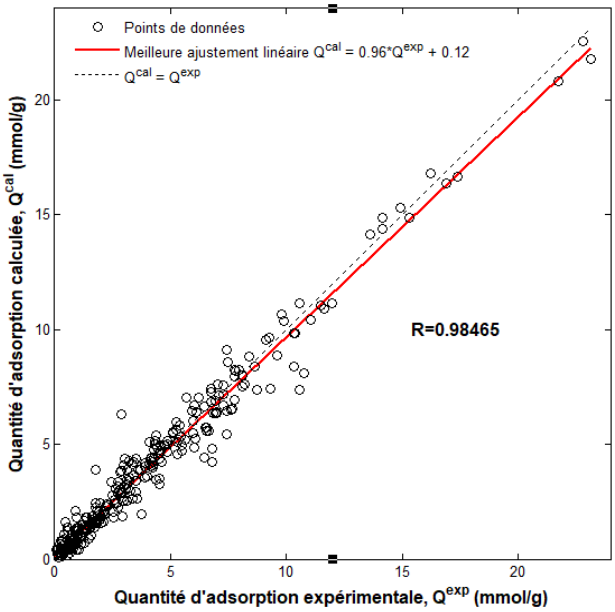



**Figure V.8.** Comparaison ente les valeurs expérimentales et calculées pour l'ensemble des données de la phase test : (a) RNTB, (b) RNS

(a)




(b)

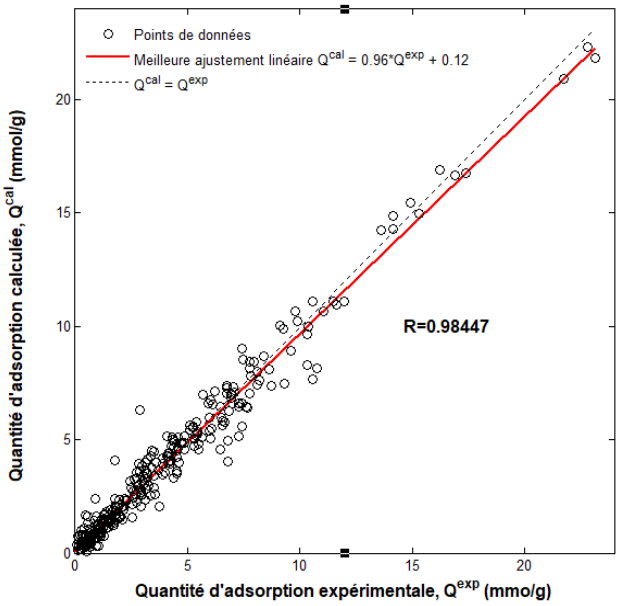



**Figure V.9.** Comparaison ente les valeurs expérimentales et calculées pour l'ensemble des données de la phase validation : (a) RNTB, (b) RNS

Le tableau V.4 ci-dessous donne les vecteurs de régression linéaire et les performances pour chaque modèle (RNTB et RNS). Ce tableau indique que les paramètres de la régression les plus favorables sont ceux obtenus par RNTB. Il est clair que les résultats obtenus dans cette étude indiquent que le modèles RNTB proposé a une capacité prédictive modérée pour les processus de l'adsorption multi composants des mélanges gazeux par les charbons actifs.

**Table V.4.** Performances de RNTB (empiler 10 réseaux) et RNS en termes de (*R, REQM, EAM, EPM, ESP*).

| | ***R*** | ***REQM*** | ***EAM*** | ***EPM*** | ***ESP*** |
|---|---|---|---|---|---|
| **RNTB** | | | | | |
| Phase de validation | 0.98465 | 0.6870 | 0.4686 | 25.1197 | 17.0074 |
| Phase de test | 0.98186 | 0.6779 | 0.4207 | 39.6502 | 18.3050 |
| **RNS** | | | | | |
| Phase de validation | 0.98447 | 0.6910 | 0.4728 | 27.3573 | 17.1064 |
| Phase de test | 0.98144 | 0.6854 | 0.4437 | 41.7696 | 18.5075 |

## V.3. Régression linéaire multiples de type Bootstrap

La régression linéaire multiple de type Bootstrap (RLMTB) a été utilisée dans cette étude pour la comparaison avec RNTB. Des modèles de régression linéaire (RLM) sont développés et combinés ensemble comme suit (Khaouane et al., 2016) :

$$y^{RLMTB} = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i^{RLM}}{n} \quad \textbf{(V.3)}$$

où $y_i^{RLM}$ est la sortie calculée du i$^{ème}$ modèle RLM, $y^{RLMTB}$ représente la sortie prévue du RLMTB,et *n* est le nombre de modèles RLM.

Le Modèle de régression linéaire multiple concerne un ensemble de variables "prédictives" à la puissance de la variable de réponse (quantité adsorbée). Il a été utilisé pour développer des modèles utilisant les propriétés des mélanges gazeux, les caractéristiques des adsorbants et les conditions opératoires de l'adsorption pour prédire la quantité d'adsorption totale des gaz pur ($CO_2$, $CH_4$, $N_2$) et de leurs mélanges binaires et ternaire sur différents charbons actifs. Les mêmes séries de données utilisées pour le développement de RNI individuels pour l'empilage de 10 RN ont été utilisées pour développer des RLMI individuels. Ces modèles ont été développés par utilisation du logiciel " STATISTICA ". Les équations linéaires "RLMI" pour l'adsorption sont :

**RLM1**

$$Q = 7.3734 + 0.3084\ M - \ 0.1672\ surface\ spécifique + 0.7080\ volume\ des\ micropores - 0.203\ T + 0.3998\ P \quad \textbf{(V.4)}$$

*(N=1440, R=0.7826, $R^2$adj = 0.6111, $R^2$ prediction = 0.6124, F = 453.24, P < 0.0001).*

**RLM2**

$$Q = 8.1733 + 0.3091\ M - 0.1334 surface\ spécifique + 0.656\ volume\ des\ micropores - 0.22\ T + 0.43\ P \quad \textbf{(V.5)}$$

*(N=1440, R=0.7828, $R^2$adj = 0.6114, $R^2$ prediction = 0.6127, F = 453.77, P < 0.0001).*

**RLM3**

$$Q = 8.1954 + 0.2901 M - 0.1528\ surface\ spécifique + 0.7096\ volume\ ds\ micropores - 0.2285 T + 0.4208 P \quad \textbf{(V.6)}$$

*(N=1440, R=0.7826, $R^2$adj = 0.6111, $R^2$ prediction = 0.6125, F = 453.33, P < 0.0001)*

**RLM4**

$$Q = 8.2747 + 0.3033\ M - 0.1872\ surface\ spécifique + 0.715\ volume\ des\ micropores - 0.22\ T + 0.42\ P \quad \textbf{(V.7)}$$

*(N=1440, R=0.7807, $R^2$adj = 0.6082, $R^2$ prediction = 0.6096, F = 447.79, P < 0.0001).*

**RLM5**

$$Q = 7.0387 + 0.3101\ M - 0.1787\ surface\ spécifique + 0.7356\ volume\ des\ micropores - 0.1923\ T + 0.4114\ P \quad \textbf{(V.8)}$$

*(N=1440, R=0.7936, $R^2$adj = 0.6286, $R^2$ prediction = 0.6299, F = 488.10, P < 0.0001).*

**RLM6**

$$Q = 7.6797 + 0.3015\ M - 0.1783\ surface\ spécifique + 0.7309\ volume\ des\ micropores - 0.2064\ T + 0.3873\ P \quad \textbf{(V.9)}$$

*(N=1440, R=0.7901, $R^2$adj = 0.6229, $R^2$ prediction = 0.6242, F = 476.45, P < 0.0001).*

**RLM7**

$$Q = 8.2763 + 0.2885\ M - 0.196\ surface\ spécifique + 0.7460\ volume\ des\ micropores - 0.2249\ T + 0.4182\ P \quad \textbf{(V.10)}$$

*(N=1440, R=0.7936, $R^2$adj = 0.6284, $R^2$ prediction = 0.6247, F = 487.80, P < 0.0001).*

**RLM8**

$$Q = 8.3823 + 0.2748\ M - 0.1459\ surface\ spécifique + 0.6475\ volume\ des\ micropores - 0.2095\ T + 0.4386\ P \quad \textbf{(V.11)}$$

*(N=1440, R=0.7567, $R^2$adj = 0.5712, $R^2$ prediction = 0.5726, F = 384.31, P < 0.0001).*

**RLM9**

$$Q = 9.1955 + 0.2904\ M - 0.1484\ surface\ spécifique + 0.7020\ volume\ des\ micropores - 0.2242\ T + 0.4121\ P \quad \textbf{(V.12)}$$

*(N=1440, R=0.7932, $R^2$adj = 0.6278, $R^2$ prediction = 0.6291, F = 486.48, P < 0.0001).*

**RLM10**

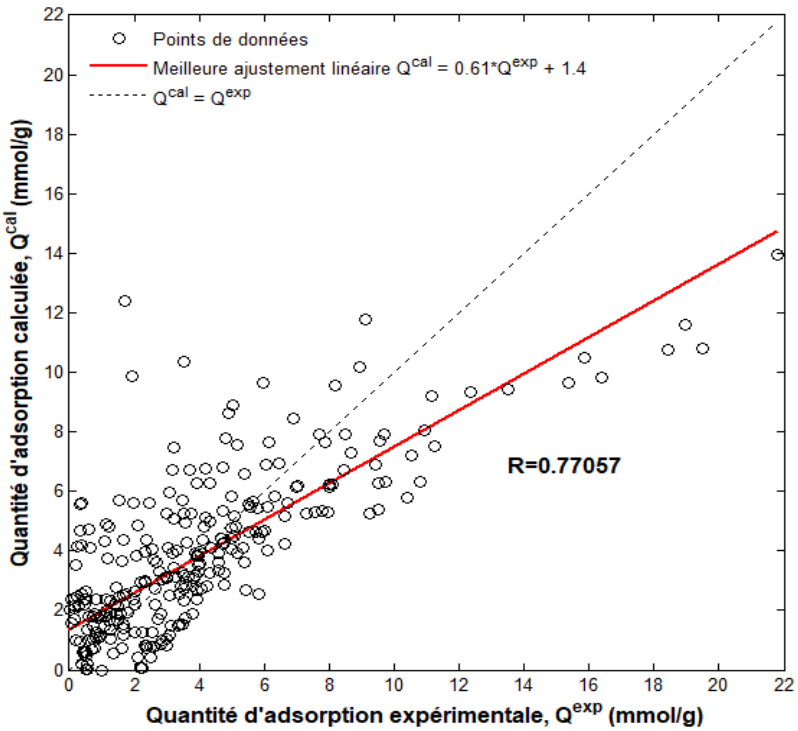
$$Q = 7.6944 + 0.3033\ M - 0.1936\ surface\ spécifique + 0.7458\ volume\ des\ micropores - 0.1971\ T + 0.4146\ P \quad \textbf{(V.13)}$$

*(N=1440, R=0.8026, $R^2$adj = 0.6430, $R^2$ prediction = 0.6442, F = 519.38, P < 0.0001).*

Comme on peut le constater (équations V.4 à V.13), les modèles RLMI sont des modèles linéaires. Plus que cela, la grande valeur du coefficient F signifie que les équations (V.4 à V.13) sont significatives pour prédire la quantité d'adsorption.

La figure V.10 représente la quantité totale d'adsorption prédite par le modèle RLMTB par rapport aux valeurs expérimentales. On peut constater que les valeurs prédites concordaient modérément avec les valeurs expérimentales pour les ensembles de validation et de test ($R$ = 0,8287 pour les données de validation et $R$ = 0.77057 pour les données de test).

(a)



(b)

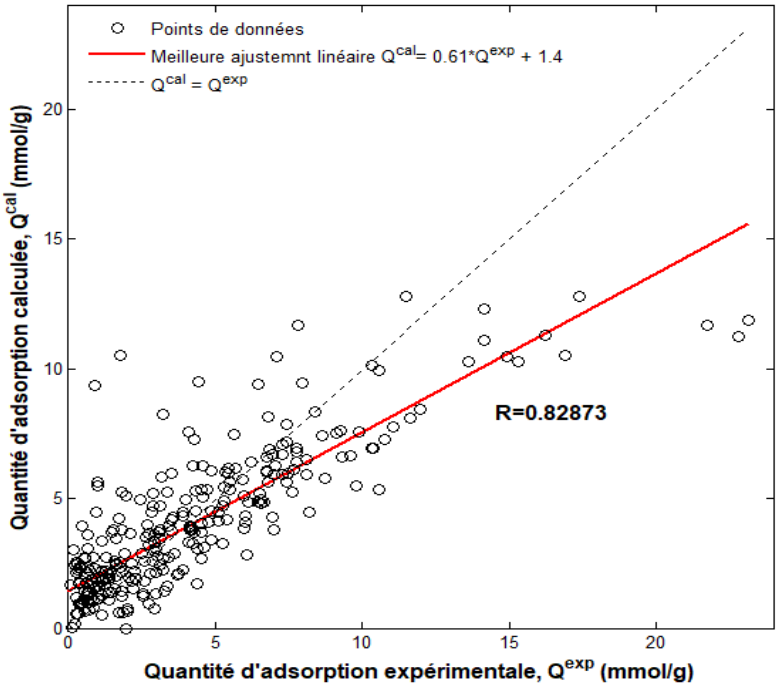
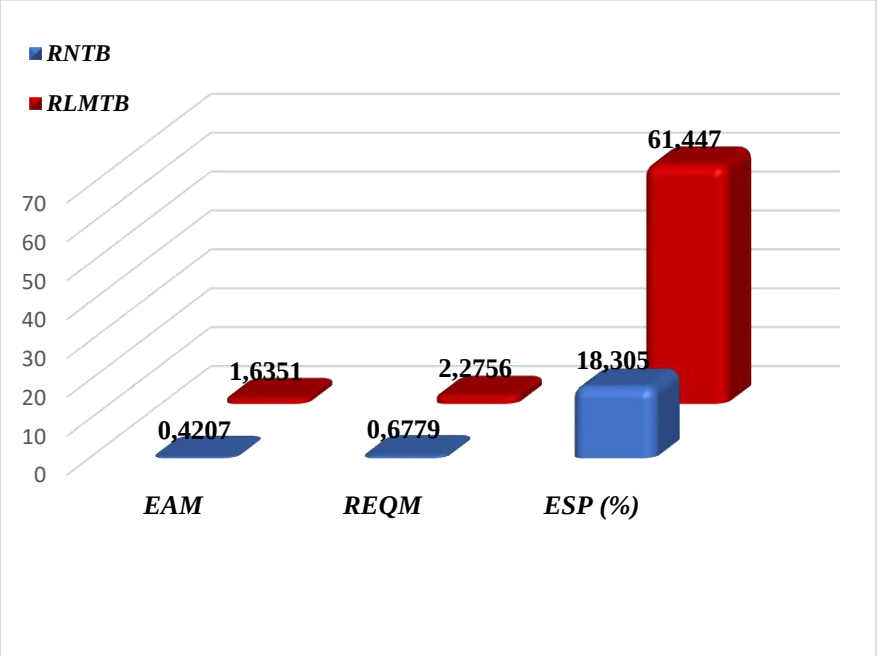



**Figure V.10.** Valeurs prévues par rapport aux valeurs observées pour le modèle RLMTB : (a) phase de test, (b) phase de validation.

## V.4. Comparaison entre les modèles BRLMA et BRNA

Une comparaison entre les modèles RNTB et RLMTB a été faite en termes d'erreur absolue moyenne (*EAM*), de racine de l'erreur quadratique moyenne (*REQM*) et d'erreur standard de prédiction (*ESP*). La Figure (V.11) montre que le modèle RNTB a donné des erreurs plus faibles que le modèle RLMTB. Cela démontre clairement que le modèle RNTB est beaucoup plus robuste.

(a)




(b)

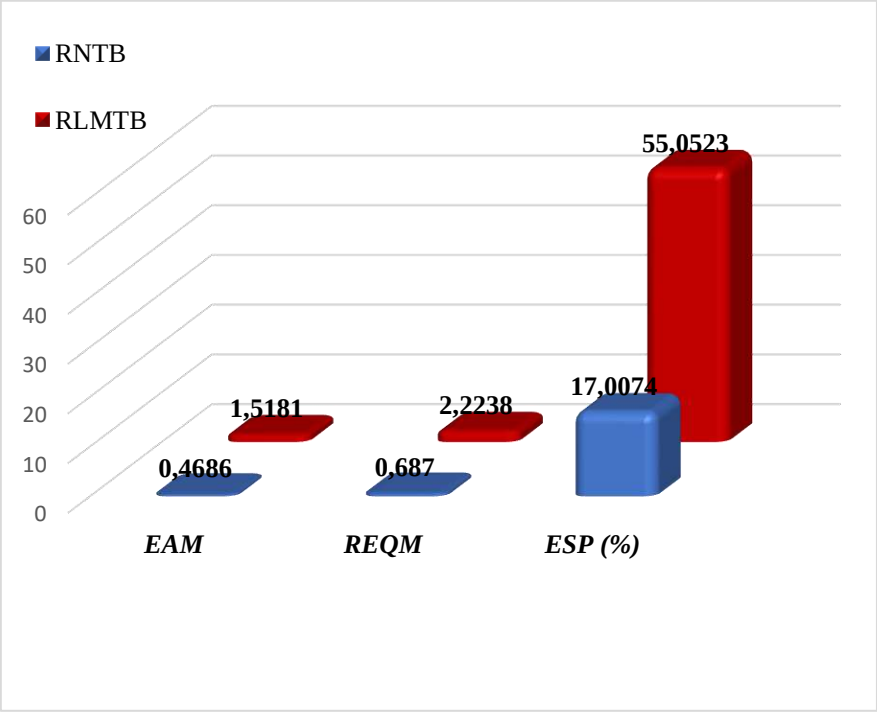



**Figure V.11.** *EAM*, *REQM* et *ESP* de réseaux de neurones de type Bootstrap "RNTB" et régression linéaire multiple de type Bootstrap "RLMTB" (empilage de 10 réseaux): (a) les données de test, (b) les données de validation.

## V.5. Conclusion

Notre troisième contribution est basée sur l'utilisation de réseaux de neurones de type Bootstrap " RNTB " et la régression linéaire multiple de type Bootstrap "RLMTB " pour modéliser les processus d'adsorption des gaz pur ($CO_2$, $CH_4$, $N_2$) et de leurs mélanges binaires et ternaire sur différents charbons actifs. Ce travail présente deux techniques :

- Une technique pour la construction d'un modèle non linéaire robuste en agrégeant de réseaux de neurones multiples. Les données pour la construction de modèle non linéaire sont rééchantillonné en utilisant des techniques de Bootstrap pour former plusieurs ensembles de données d'apprentissage. Pour chaque ensemble de données, un modèle de RN est développé. Une bonne corrélation entre les quantités adsorbées prédites par les modèles RNTB et celles expérimentales est obtenue (le coefficient de corrélation est de 0.9818 et 0.9846 respectivement pour l'ensemble de données de test et pour les données de validation).
- Une technique pour la construction d'un modèle linéaire robuste (RLMTB) en agrégeant des régressions linéaires multiples. Les données pour la construction du modèle linéaire sont les mêmes données qui sont rééchantillonnées précédemment pour le modèle RNTB. Pour chaque ensemble de données, un modèle RLM est développé. Une bonne corrélation entre les quantités adsorbées prédites par les modèles RLMTB et celles expérimentales est obtenue (le coefficient de corrélation pour l'ensemble de données de test est 0.77057 et 0.82873 pour la phase de validation).

- La comparaison entre le RNTB et le réseau de neurone simple (RNS) a révélé que le modèle RNTB donne la meilleure performance : les erreurs quadratiques moyennes pour la base de données de test étaient 0.6779 pour RNTB et 0.6854 pour RNS.

Le modèles RNTB proposé a une capacité prédictive modérée pour les processus de l'adsorption multi composants des mélanges gazeux par les charbons actifs que le modèle RLMTB.

# *Conclusion générale et perspectives*

Les réseaux de neurones possèdent une propriété remarquable dont l'apport est précieux pour la modélisation des processus non linéaires : ce sont des approximateurs universels parcimonieux. Les modèles des réseaux de neurones artificiels (RNA) ont finalement été appliqués pour la prévision d'adsorption des composés purs et des mélanges qui ont été abordés par d'autres chercheurs d'une façon réductible et dont la taille de la base de données et les paramètres calculés ont donné des résultats encourageants.

L'objectif de cette thèse a porté sur l'utilisation des réseaux de neurones, des régressions linéaires multiples, du réseau de neurones de type Bootstrap, et de la régression linéaire multiple de type Bootstrap pour la modélisation du processus d'adsorption des gaz purs et de leurs mélanges binaire et ternaire sur différents charbons actifs. Pour cela 16 modèles " sept modèles neuronaux de type feedforward, sept de régression linéaires multiples, un modèle RNTB et un modèle RLMTB " ont été développés. Les sept modèles neuronaux de type feedforward caractérisés par une structure similaire (quatre neurones pour (RN1, RN2, RN3), cinq neurones pour (RN4, RN5, RN6) et deux neurones pour RN7 dans la couche d'entrée, une couche cachée et un neurone pour (RN1, RN2, RN3), deux neurones pour (RN4, RN5, RN6) et trois neurones pour RN7 dans la couche de sortie) sont élaborés dans le but de prédire l'adsorption des gaz purs, leurs mélanges binaires et ternaire.

Les sept bases de données utilisées pour les RN l'ont été aussi pour les modèles RLM. Pour les modèles RNTB et RLMTB, on a rassemblé toutes les bases de données dans une seule base totale. Les RNi et RNS sont caractérisés par cinq neurones dans la couche d'entrée, une couche cachée et un neurone dans la couche de sortie qui représente la quantité totale adsorbée. Une bonne concordance, entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites, pour chaque modèle neuronal a été observée (les racines des erreurs quadratiques moyennes pour la base de données totale étaient 0,4229 pour RN1, 0,2558 pour RN2, 0,1333 pour RN3, 0,2317 pour $Q_1$ pour RN4, 0,1614 pour $Q_2$ pour RN4, 0,2197 pour $Q_1$ pour RN5, 0,0530 pour $Q_3$ pour RN5, 0,115 pour $Q_2$ pour RN6, 0,0578 pour $Q_3$ pour RN6, 0,1871 pour $Q_1$ pour RN7, 0,1794 pour $Q_2$ pour RN7 et 0,0755 pour $Q_3$ pour RN7 et 0.6556 pour RN8).

Les valeurs prédites par RNTB pour l'adsorption étaient en bon accord avec les valeurs expérimentales (les racines des erreurs quadratiques moyennes étaient 0.6870 pour la phase de validation et 0.6779 pour la phase test).

L'analyse de sensibilité initiée par la méthode des "poids" a révélé que les variables les plus importantes qui influent sur la prédiction de l'adsorption des gaz purs et des mélanges gazeux sont : la pression, la surface spécifique et la masse molaire du mélange.

En outre, le modèle de Gibbs a également été utilisé pour étudier les données d'équilibre pour les gaz purs ($CO_2$, $CH_4$ et $N_2$) et leurs mélanges binaires. Le modèle de Langmuir à deux sites généralisés et la théorie TSAI ont été utilisés pour examiner les données d'équilibre du mélange ternaire de ($CO_2$, $CH_4$ et $N_2$). La comparaison des résultats des modèles RNA et des modèles classiques stipule que le RNA prédit l'adsorption des gaz sur le charbon actif de façon plus précise que les modèles classiques sous différentes conditions opératoires. Pour l'adsorption des gaz purs, les racines des erreurs quadratiques moyennes valaient : 0.1413 pour RN1 et 2.7507 pour le modèle de Gibbs pour le $CO_2$, 0.4547 pour RN2 et 0.7817 pour le modèle de Gibbs pour le $CH_4$, et 0.2584 pour RN3 et 0.4535 pour le modèle de Gibbs pour le $N_2$. Pour l'adsorption du mélange ternaire ($CO_2$, $CH_4$, et $N_2$) les écarts relatifs moyens étaient de 4.88 pour le modèle de Langmuir généralisé, de 4.29 pour la théorie TSAI et de 3.18 pour le RN7.

Le modèle RNTB proposé a une capacité prédictive modérée pour les processus de l'adsorption multi composants des mélanges gazeux par les charbons actifs que le modèle RLMTB.

À la lumière des résultats obtenus, on peut tirer les conclusions suivantes :

- Les réseaux de neurones sont des outils statistiques, qui permettent d'ajuster des fonctions non linéaires très générales à des ensembles de points comme toute méthode statistique ;
- Les réseaux de neurones fonctionnent comme une boîte noire et les paramètres du réseau (poids et biais) n'ont pas de signification physique. L'application des réseaux neuronaux ne développe pas directement la théorie de description du

système, mais rend faisable la modélisation et la simulation des procédés d'adsorption ;

- La modélisation par réseau de neurones est une méthode qui est basée seulement sur des données expérimentales et/ou semi-expérimentales (déduites des modèles analytiques, empiriques, numériques, …), donc la qualité et la quantité de données décident de la performance et de la robustesse du modèle ;
- Les réseaux de neurones peuvent être très robustes et performants même en présence de peu de données expérimentales à condition que ces dernières soient statistiquement bien réparties dans le domaine d'entrée du modèle neuronal, ce qui est le cas avec le plan composite centré.

De ce travail de thèse ont émergé de nombreuses pistes et perspectives de recherche qui feront l'objet de futurs travaux :

- Les perspectives concernent plus particulièrement la modélisation de l'adsorption des mélanges de composés phénoliques.
- Elles concernent plus particulièrement la modélisation de l'adsorption des mélanges des métaux lourds.
- Les perspectives concernent plus particulièrement la modélisation de l'adsorption des mélanges de colorants.
- Nous pouvons aussi étendre l'idée de ce travail à d'autres techniques récentes de modélisation et d'optimisation telles que les approches de modélisation types "boîte grise" et d'autres approches méta-heuristiques d'optimisation (simulated annealing, bee colony optimization, ...).

# Références bibliographiques

**Aghav, R.M., Kumar, S., Mukherjee, S.N., 2011.** Artificial neural network modeling in competitive adsorption of phenol and resorcinol from water environment using some carbonaceous adsorbents. Journal of Hazardous Materials. 188, 67–77.

**Aksu, Z., 2005.** Application of biosorption for the removal of organic pollutants. Process Biochemistry. 40 (3-4), 997-1026.

**Álvarez-Gutiérrez, N., Gil, M.V., Rubiera, F., Pevida, C., 2017.** Kinetics of CO2 adsorption on cherry stone-based carbons in CO2/CH4 separations. Chem. Eng. J. 307, 249–257.

**Ammi, Y., 2016.** Modelisation des phenomenes de transport Lors d'osmose inverse (Thèse de Doctorat). Université de Médéa, Médéa. Algérie.

**Ammi, Y., Khaouane, L., & Hanini, S. (2018).** A Model Based on Bootstrapped Neural Networks for Modeling the Removal of Organic Compounds by Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes. Arabian Journal for Science and Engineering. 43(11), 6271-6284.

**Awadallah-F, A., Al-Muhtaseb, S. A., 2013.** Carbon dioxide sequestration and methane removal from exhaust gases using resorcinol–formaldehyde activated carbon xerogel, Adsorption. 19, 967–977.

**Balathanigaimani, M. S., Kang, H.-C., Shim, W.-G., Kim, C., Lee, J.-W., Moon, H., 2006.** Preparation of powdered activated carbon from rice husk and its methane adsorption properties, Korean J. Chem. Eng. 23, 663–668.

**Barki, H., Khaouane, L., Hanini, S. 2019.** Modelling of Adsorption of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide, Their Binary Mixtures, and Their Ternary Mixture on Activated Carbons Using Artificial Neural Network. Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske. 68(7-8), 289-302.

**Bart, H.J., von Gemmingen, U., 2005.** Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Adsorption.1, 552-620.

**Basheer, I.A., Hajmeer, M., 2000.** Artificial neural networks: Fundamentals, computing, design, and application. Journal of Microbiological Methods. 43, 3–31.

**Bellir, K., 2002.** Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges (Thèse de Magistère). Université Mentouri Constantine, Algérie.

**Ben Torkia, Y., Ben Yahia, M., Khalfaoui, M., Al-Muhtaseb, S. A., Ben Lamine, A., 2014.** Energetic investigation of the adsorption process of $CH_4$, $C_2H_6$ and $N_2$ on activated carbon: Numerical and statistical physics treatment, Physica. B. Condens. Matter. 433, 55–61.

**Beutekamp, S., Harting, P., 2002.** Experimental determination and analysis of high pressure adsorption data of pure gases and gas mixtures. Adsorption. 8, 255–269.

**Brunauer, S., & Emmett, P. H. (1940).** Chemisorptions of Gases on Iron Synthetic Ammonia Catalysts1. Journal of the American Chemical Society. 62(7), 1732-1746.

**Bryjak, J., Ciesielski, K., Zbicinski, I., 2004.** Modelling of glucoamylase thermal inactivation in the presence of starch by artificial neural network. Journal of Biotechnology. 114, 177–185.

**Bulsari, A.B., Palosaari, A., 1993.** Application of neural networks for system identification of an adsorption column. Neural. Comput. Appl. 1, 160–165.

**Clausse, M., 2003.** Étude d'un procédé d'adsorption TSA (temperature swing adsorption) à chauffage et refroidissement indirects (Thèse de Doctorat). Lyon, France.

**Chiban, M., Soudani, A., Sinan, F., & Persin, M. 2011.** Single, binary and multi-component adsorption of some anions and heavy metals on environmentally friendly Carpobrotus edulis plant. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 82(2), 267-276.

**Cojocaru, C., Macoveanu, M., Cretescu, I., 2011.** Peat-based sorbents for the removal of oil spills from water surface: Application of artificial neural network modeling. Colloids. Surf. A. Physicochem. Eng. Asp. 384, 675–684.

**Do, D. D. (1998).** Adsorption analysis: equilibria and kinetics. London: Imperial college press. (Vol. 2, pp. 1-18).

**Dreisbach, F., Staudt, R., Keller, J. U., 1999.** High pressure adsorption data of methane, nitrogen, carbon dioxide and their binary and ternary mixtures on activated carbon, Adsorption. 5, 215–227.

**Dubinin, M. M. (1979).** Characterization of porous solids. Society of Chemical Industry, London, 1.

**Ettlili, N., 2008.** Procédé d'adsorption avec régénration électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion (Thèse de Doctorat). Ecole nationale superieure des industries chimiques, France.

**Everett, D. H. 1950.** Thermodynamics of adsorption. Transactions of the Faraday Society. 46, 453-942.

**García-Pedrajas, N., Hervás-Martínez, C., & Ortiz-Boyer, D. 2005.** Cooperative coevolution of artificial neural network ensembles for pattern classification. IEEE Transactions on evolutionary computation. 9(3), 271-302.

**Garson, G.D., 1991.** Interpreting neural-network connection weights. Artificial Intelligence Expert. 6, 46–51.

**Gevrey, M., Dimopoulos, I., Lek, S., 2003.** Review and comparison of methods to study the contribution of variables in artificial neural network models. Ecological Modelling. 160, 249–264.

**Gibbs, J.W., 1928.** On the Equilibrium of Heterogeneous Substances. 1876/1878. The Collected Works of J. Willard Gibbs, 1.

**Goetz, V., Pupier, O., Guillot, A., 2006.** Carbon dioxide-methane mixture adsorption on activated carbon. Adsorption. 12, 55–63.

**Goh, A.T.C., 1995.** Back-propagation neural networks for modeling complex systems. Artificial Intelligence in Engineering. 9, 143–151.

**Gregg, S. J., & Sing, K. S. 1982.** W. Adsorption, surface area and porosity. London: Academic Press, 195-197.

**Hamadache, M., 2014.** Modélisation en vue de la prédiction ou de la corrélation de l'activité toxicologique à partir de la structure moléculaire (Thèse de Doctorat). Université de Médéa, Médéa. Algérie.

**Hamidouche, S., 2015.** Etude de l'adsorption compétitive de mélangés de composés organiques sur les argiles pontées organophiles et geomateriau (Thèse de doctorat). Université de Blida 1, Blida, Algérie.

**Hansen, L. K., Salamon, P. 1990.** Neural network ensembles. IEEE Transactions on Pattern Analysis & Machine Intelligence. 10, 993-1001.

**Hartig, D., Kluitmann, J., & Scholl, S. 2019.** An expanded Markham and Benton approach to describe multi-component adsorption of sugars on zeolite beta. Microporous and Mesoporous Materials. 273, 171-176.

**Hasanzadeh, M., Dehghani, M.R., Feyzi, F., Behzadi, B., 2010.** A New Simplified Local Density Model for Adsorption of Pure Gases and Binary Mixtures. Int J Thermophys. 31, 2425–2439.

**Hill, T.L., 1991.** Statistical Mechanics of Adsorption, V. Thermodynamic and Heat of Adsorption. Aiche J. 37, 1027-1034.

**Hill, T. L. 1949.** Statistical mechanics of adsorption. V. Thermodynamics and heat of adsorption. The Journal of Chemical Physics. 17(6), 520-535.

**Hwang, K.S., Gong, S.Y., Lee, W.K., 1991.** Adsorption equilibria for hydrogen and carbon dioxide on activated carbon at high pressure up to 30 atm. Kor. J. Chem. Eng. 8, 148–155.

**Khaouane, L., 2013.** Etude et Modélisation de la Biosynthèse des Antibiotiques à partir de Différentes Souches Productrices – Cas de Pleuromutiline (Thèse de Doctorat). Université de Médéa, Médéa. Algérie.

**Khaouane, L., Ammi, Y., Hanini, S. 2017**. Modeling the retention of organic compounds by nanofiltration and reverse osmosis membranes using bootstrap aggregated neural networks. Arabian Journal for Science and Engineering. 42(4), 1443-1453.

**Kumar, K.V., de Castro, M.M., Martinez-Escandell, M., Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F., 2010.** Neural network and principal component analysis for modeling of hydrogen adsorption isotherms on KOH activated pitch-based carbons containing different heteroatoms. Chem. Eng. J. 159, 272–279.

**Langmuir, I. 1918.** The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical society. 40(9), 1361-1403.

**Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N., 2002.** Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. Mineralogy and Geochemistry. 49(1), 341–428.

**Manole creangã, C., 2007.** Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) (Thèse de Doctorat). École doctorale : Transferts, Dynamique des Fluides, Energétique et Procédés, Toulouse.

**Molashahi, M., Hashemipour, H., 2012.** Experimental study and artificial neural network simulation of methane adsorption on activated carbon. Korean J. Chem. Eng. 29, 601–605.

**Monarrez, I.M., 2004.** Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques (Thèse de Doctorat). institue agronomique Paris – Grignon.

**Myers, A.L., Prausnitz, J.M., 1965.** Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption. AIChE journal. 11, 121–127.

**Ning, P., Li, F., Yi, H., Tang, X., Peng, J., Li, Y., He, D., Deng, H., 2012.** Adsorption equilibrium of methane and carbon dioxide on microwave-activated carbon, Sep. Purif. Technol. 98, 321–326.

**Nouacer, S., 2015.** Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau (Thèse de Doctorat). Université Badi Mokhtar, Anaba, Algerie.

**Özdemir, U., Özbay, B., Veli, S., Zor, S. 2011.** Modeling adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) onto polyaniline (PANI) by using multi linear regression and artificial neural networks. Chemical Engineering Journal. 178, 183–190.

**Pino, D., Plantier, F., Bessieres, D., 2014.** Experimental determination of the adsorption isotherms in gas mixtures under extended pressure and temperature range, J. Therm. Anal. Calorim. 117, 1469–1477

**Piscopo, A., 2002.** Chimie solaire et traitements photocatalytiques des eaux polluées : applications aux traitements sélectifs et exemples d'utilisation de catalyseurs supportés. Université de Metz, France.

**Ponec, V., Knor, Z., Cerný, S., 1974.** Adsorption on Solids, Butterworths Group. ed. London.

**Radhika, M., Palanivelu, K. 2006.** Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent- Kinetics and isotherm analysis. J. Hazard. Mater. 138, 116–124.

**Rebouh, S., 2015.** Utilisation des différentes techniques d'intelligence artificielle pour la modélisation du procédé de séparation par adsorption solide-liquide : étude comparative (Thèse de Doctorat). Université Yahia Farès de Médéa, Algérie.

**Reich, R., Ziegler, W.T., Rogers, K.A., 1980.** Adsorption of Methane, Ethane, and Ethylene Gases and Their Binary and Ternary Mixtures and Carbon Dioxide on Activated Carbon at 212-301 K and Pressures to 35 Atmospheres. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 19, 336-344

**Rios, R. B., Stragliotto, F. M., Peixoto, H. R., Torres, A. E. B., Bastos-Neto, M., Azevedo, D. C. S., Cavalcante Jr, C. L., 2013.** Studies on the adsorption behavior of $CO_2$-$CH_4$ mixtures using activated carbon, Braz. J. Chem. Eng. 30, 939–951

**Ruthven, D.M., 1984.** Principales of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons. ed. New York.

**Sarkhosh, M., Ghasemi, J. B., Ayati, M. 2012**. A quantitative structure-property relationship of gas chromatographic/mass spectrometric retention data of 85 volatile organic compounds as air pollutant materials by multivariate methods. Chemistry Central Journal. 6(2), S4.

**Sediri, M.,2017.** Contribution à la modélisation de l'adsorption dynamique : étude comparative (Thèse de Doctorat). Université de Médéa, Médéa. Algérie

**Si-Moussa, C., 2010.** Modélisation des équilibres de phases a pressions élevées par les réseaux de neurones artificiels (Thèse de Doctorat). École nationale supérieure polytechnique. Alger, Algérie.

**Shahryari, Z., Sharifi, A., Mohebbi, A., 2013.** Artificial neural network (ANN) approach for modeling and formulation of phenol adsorption onto activated carbon. J. Eng. Thermophys. 22, 322–336.

**Sudibandriyo, M., Pan, Z., Fitzgerald, J.E., Robinson, R.L., Gasem, K.A.M., 2003.** Adsorption of methane, nitrogen, carbon dioxide, and their binary mixtures on dry activated carbon at 318.2 K and pressures up to 13.6 MPa. Langmuir. 19, 5323–5331.

**Talbi, M.L., 2011.** Analyse et traitement du signal électrocardiographique (ECG) (Thèse de Doctorat). Université Mentouri de Constantine, Constantine, Algérie.

**Timofei, S., Kurunczi, L., Suzuki, T., Fabian, W. M., Mureşan, S. (1997).** Multiple Linear Regression (MLR) and Neural Network (NN) calculations of some disazo dye adsorption on cellulose. Dyes and Pigments. 34(3), 181–193.

**Vaart, R. V. D., Huiskes, C., Bosch, H., Reith, T., 2000.** Single and mixed gas adsorption equilibria of carbon dioxide/methane on activated carbon, Adsorption. 6, 311-323

**Wang, X. S., Li, Z. Z., Sun, C. 2009.** A comparative study of removal of Cu (II) fromaqueous solutions by locally low-cost materials: Marine Macroalgae and Agricultural by-Products. Desalination. 235, 146 – 159.

**Wang, Y., Chen, J., Tang, W., Xia, D., Liang, Y., & Li, X. 2018.** Modeling adsorption of organic pollutants onto single-walled carbon nanotubes with theoretical molecular descriptors using MLR and SVM algorithms. Chemosphere. 214, 79-84.

**Wu, Q., Zhou, L., Zhou, Y., Wu, J., 2004.** Prediction of the adsorption equilibrium of mixtures composed of supercritical gases. Journal of Colloid and Interface Science. 276(2), 277-283.

**Yang, R.T., 1987.** Gas séparation by adsorption processes. Butterworths Publishers, Stoneham.

**Yetilmezsoy, K., Demiral, S. 2008.** Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Pb(II) adsorption from aqueous solution by Antap pistachio (Pistacia Vera L) shells. J. Hazard. Mater. 153(3), 1288-1300.

**Yi, H., Li, F., Ning, P., Tang, X., Peng, J., Li, Y., Deng, H., 2013.** Adsorption separation of $CO_2$, $CH_4$, and $N_2$ on microwave activated carbon. Chem. Eng. J. 215–216, 635–642.

Z**hang, J., 1999**. Inferential estimation of polymer quality using bootstrap aggregated neural networks. Neural Networks. 12(6), 927-938.

**Zhang, Z., Xu, M., Wang, H., Li, Z., 2010.** Enhancement of $CO_2$ adsorption on high surface area activated carbon modified by N2, H2 and ammonia, Chem. Eng. J. 160, 571–577.

**Zhou, Z. H., Wu, J., & Tang, W. 2002**. Ensembling neural networks: many could be better than all. Artificial intelligence. 137(1-2), 239-263.

**Zhou, L., Wu, J., Li, M., Wu, Q., Zhou, Y., 2005.** Prediction of multicomponent adsorption equilibrium of gas mixtures including supercritical components. Chemical Engineering Science. 60, 2833–2844.

# Annexe A

## Classification des isothermes d'adsorption

Brunauer a classé les isothermes d'adsorption en cinq types généraux :

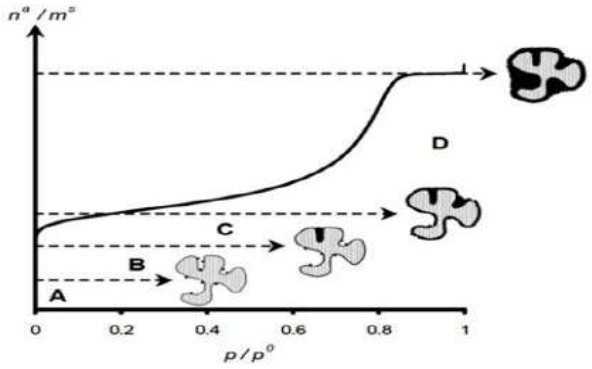



**Figure 1.** Interprétation des isothermes d'adsorption physique.

**Type 1 :** Une isotherme de type I est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations. La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir qui sera abordé plus loin. On considère dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents. La forme est hyperbolique et la courbe $m = f(P/P_0)$ approche asymptotiquement une valeur limite constante.

Avec :

*P* : Représente la pression partielle ;

$P_0$ : Tension de vapeur du soluté ;

$P/P_0$ : Activité ou saturation relative du soluté.

**Type 2 :** c'est le type appelé sigmoïde. La courbe $m = f(P/P_0)$ admet une asymptote pour $P/P_0 = 1$. C'est le type le plus fréquent et selon Brunauer, Emmet et Teller

(B.E.T.), la première partie de la courbe correspond à une adsorption mono-moléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'une certaine épaisseur.

**Type 3 :** La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées (masse). La quantité de gaz adsorbée croît sans limite jusqu'à ce que P/Po tende vers 1. Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant. La chaleur d'adsorption correspondant à ce type d'isotherme est inférieure à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat. Cette isotherme est peu fréquente. Elle indique la formation de couches poly moléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono moléculaire.

**Type 4 :** Les isothermes de type IV sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles entre molécules. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être remplis que lorsque la première couche est pleine.

**Type 5 :** Cette isotherme donne lieu aussi comme pour le cas de l'isotherme de type IV à une hystérisée. Elle est similaire à l'isotherme de type III, c'est- à- dire que la poly couche démarre, bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique des solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV. La forme des isothermes de type IV et V présente à la fin, une pente différente attribuée, à la géométrie des pores. Donc pour le type IV et V il y a le phénomène d'hystérésis (adsorption suivie de désorption), et l'absence de l'asymptote, et c'est ce qui les caractérisent des autres types.

Il est important de préciser que le lien entre la forme de l'isotherme et le mode d'adsorption s'applique dans le cas des gaz, mais cette vision apparait moins adaptée au cas de l'adsorption en solution aqueuse. En effet, les interactions mises en jeu sont beaucoup plus diverses et les caractéristiques physiques de l'adsorbant ne sont plus aussi prépondérantes. La nature des fonctions de surface et celle des molécules jouent dans ces conditions un rôle important.

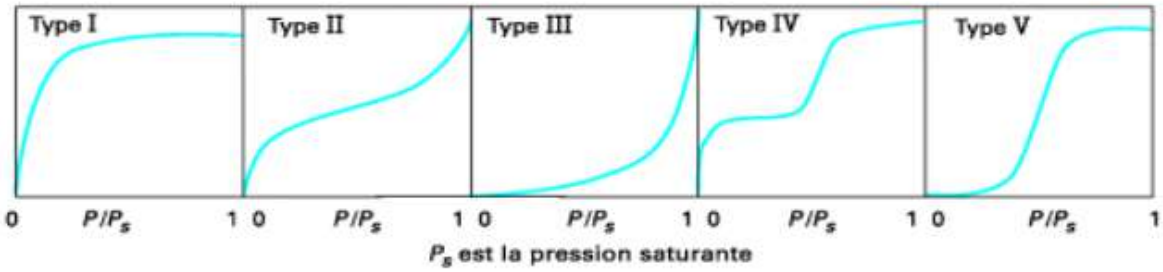



**Figure 2.** Classification des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption**.**

# Annexe B




**Figure 1.** Capture d'écran du logiciel STATISTICA.

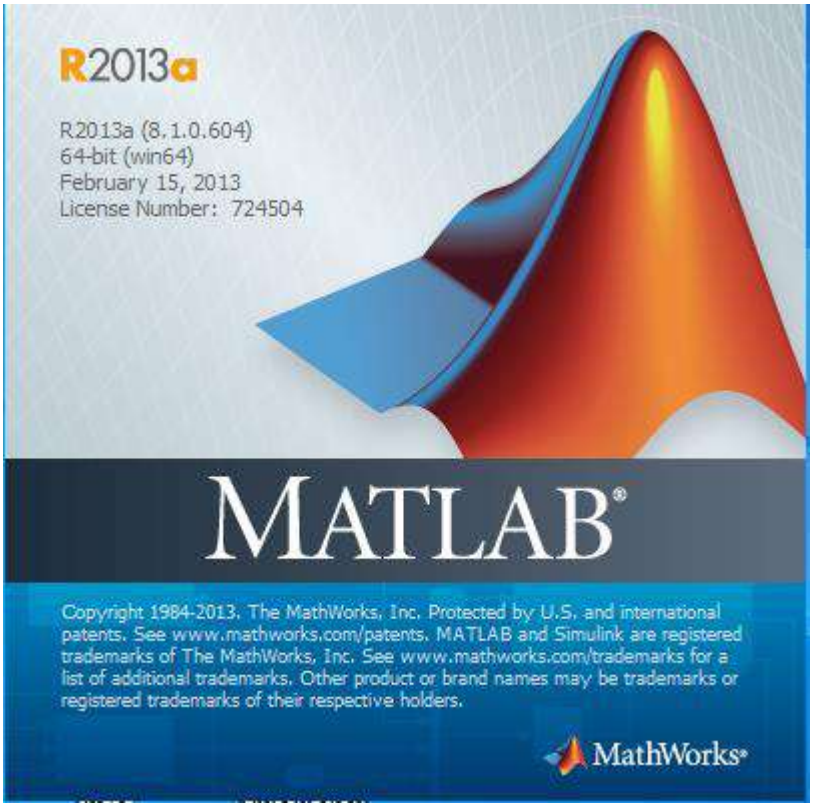



**Figure 2.** Capture d'écran du logiciel MATLAB R2013a.