

Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.)

Damien Leinekugel-Le-Cocq

▶ **To cite this version:**

Damien Leinekugel-Le-Cocq. Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.). Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2004. Français. NNT : . tel-00008325v2

HAL Id: tel-00008325

https://theses.hal.science/tel-00008325v2

Submitted on 6 Dec 2005

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

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

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

N^0 **d'ordre : 289-2004** **Année 2004**

THÈSE

présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du

Diplôme de Doctorat

de l'Université Claude Bernard – Lyon 1
(arrêté du 25 avril 2002)

École doctorale de Chimie
Spécialité : Génie des Procédés

par

Damien LEINEKUGEL-LE-COCQ

Ingénieur CPE Lyon

Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.)

Directeurs de thèse : Christian JALLUT
Mélaz TAYAKOUT-FAYOLLE

Soutenue le 17/12/2004 devant le jury composé de :

Président et rapporteur :	M. ROUSTAN
Rapporteur :	D. TONDEUR
Examinateurs :	C. JALLUT S. JULLIAN M. TAYAKOUT-FAYOLLE

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université	**M. le Professeur D. DEBOUZIE**
Vice-Président du Conseil Scientifique	M. le Professeur J.F. MORNEX
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. le Professeur R. GARRONE
Vice-Présidente du Conseil des Études et de la Vie Universitaire	M. le Professeur G. ANNAT
Secrétaire Général	M. le Professeur J.P. BONHOTAL

SECTEUR SANTÉ

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec	Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND
UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche	Directeur : M. le Professeur X. MARTIN
UFR de Médecine Lyon-Nord	Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE
UFR de Médecine Lyon-Sud	Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY
UFR d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur J. DOURY
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur F. LOCHER
Institut Techniques de Réadaptation	Directeur : M. le Professeur L. COLLET
Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. FARGE
Département de Formation à la Recherche et à l'Évaluation Pédagogique	Directeur : M. le Professeur M. LAVILLE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique	Directeur : M. le Professeur J.L. VIALLE
UFR de Biologie	Directeur : M. le Professeur H. PINON
UFR de Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
UFR de Génie Électrique et des Procédés	Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET
UFR Sciences de la Terre	Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE
UFR de Mathématiques	Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE
UFR d'Informatique	Directeur : M. le Professeur M. EGEA
UFR de Chimie Biochimie	Directeur : M. le Professeur J.P. SCHARFF
UFR STAPS	Directeur : M. le Professeur R. MASSARELLI
Observatoire de Lyon	Directeur : M. le Professeur R. BACON
Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon	Directeur : M. le Professeur J.P. PUAUX
Département de 1er cycle Sciences	Directeur : M. J.C. DUPLAN Maître de Conférences
IUT A	Directeur : M. le Professeur M. ODIN
IUT B	Directeur : M. le Professeur G. MAREST
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

30/03/04

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Avant propos

Ce travail a été mené au Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés. Au cours de ces trois années, j'ai eu la chance d'être encadré par Monsieur Christian Jallut et Madame Mélaz Tayakout-Fayolle, respectivement Professeur et Maître de Conférences à l'Université Claude Bernard Lyon 1.
Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Christian Jallut pour son investissement tout au long de ce travail. J'ai largement profité de sa rigueur scientifique et de son inépuisable patience.
J'adresse aussi ma plus vive reconnaissance à Madame Mélaz Tayakout-Fayolle pour la qualité de son encadrement scientifique. J'ai particulièrement apprécié son enthousiasme.

Je souhaite aussi remercier Monsieur Joseph Lieto pour m'avoir acceuilli au sein du LAGEP dont il était directeur lorsque j'ai débuté ma thèse. Je remercie également Monsieur Hatem Fessi, directeur actuel du LAGEP.

Je tiens à remercier tous les membres du jury. J'ai beaucoup appris de leurs commentaires et questions.
Je remercie Monsieur Michel Roustan, Professeur à l'INSA de Toulouse, de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteur et de présider le jury.
Je remercie vivement Monsieur Daniel Tondeur, Directeur de Recherche au CNRS, d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse. Je suis très honoré de l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Sa lecture très attentive de ce manuscrit a permis la correction de diverses erreurs et imprécisions.
Je remercie également Madame Sophie Jullian, directeur de la direction Procédés à l'Institut Français du Pétrole d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Une partie de ce travail a été menée en collaboration avec l'IFP. Je tiens particulièrement à remercier Mademoiselle Elsa Jolimaitre pour ses conseils et nos nombreuses discussions scientifiques, ainsi que Monsieur Luc Wolff pour sa patience.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance aux amis qui ont relu certaines de ces pages, en particulier Bérengère Léger et Mathieu Hébert. Ils ont ainsi permis une amélioration sensible de ce manuscrit. Je remercie également ceux qui m'ont aidé à préparer la soutenance.

Ce travail n'aurait pas pu être mené à bien sans l'aide du personnel du LAGEP. Je souhaite remercier en particulier les membres de « l'équipe GeoPleX ».

Je tiens à exprimer toute ma sympathie à mes camarades de thèse. Je salue Bérengère la dépensière, Alexandre et son moral d'acier, Damien le matinal, Mathieu le chevelu, Laurent le diplomate, Thibaut le sage, Samir le débauché et Delphine la timide et je les remercie pour les bons moments passés ensemble.

Je terminerai enfin par une pensée particulière pour ma famille qui m'a soutenu tout au long de mes études.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Table des matières

Nomenclature vii

Introduction générale 1

I Étude bibliographique 3

Introduction à l'étude bibliographique 5

1 Adsorption dans un solide poreux 7
- 1.1 Les solides adsorbants . . . 7
- 1.2 Phénomène d'adsorption . . . 10
  - 1.2.1 Interactions physico-chimiques au niveau moléculaire . . . 10
  - 1.2.2 Équilibres d'adsorption : isothermes d'adsorption, classification de Brunauer . . . 12
  - 1.2.3 Équilibres d'adsorption mono-constituant . . . 13
  - 1.2.4 Équilibre d'adsorption multi-constituant . . . 16
- 1.3 Phénomènes de transfert de matière dans un solide poreux adsorbant 17
  - 1.3.1 Phénomènes de transfert de matière dans les macropores et les mésopores . . . 17
  - 1.3.2 Phénomènes de diffusion intra-cristalline . . . 21
- 1.4 Conclusion . . . 22

2 Adsorption sur lit fixe : modèles isothermes et isobares 23
- 2.1 Modélisation de la phase extra-granulaire . . . 24
  - 2.1.1 Écoulement dans un lit fixe . . . 24
  - 2.1.2 Bilan de matière en phase extra-granulaire . . . 27
- 2.2 Modélisation des phases intra-granulaires : hypothèse d'équilibre local 28
- 2.3 Transfert de matière entre les phases extra et intra-granulaires : modèle du film . . . 29
- 2.4 Modélisation des phases intra-granulaires : cas d'un adsorbant monodisperse . . . 30
  - 2.4.1 Modèles détaillés de transfert de matière intra-particulaire . 31
  - 2.4.2 Modèles simplifiés de transfert de matière intra-particulaire 37

2.5 Modélisation des phases intra-granulaire : cas d'un adsorbant bidisperse . . . 43
2.5.1 Modèles détaillés de transfert de matière intra-particulaire . 43
2.5.2 Modèles simplifiés de transfert de matière intra-particulaire 45
2.6 Conclusion . . . 46

3 Adsorption sur lit fixe : modèles non-isothermes avec pertes de charge 47
3.1 Colonne d'adsorption non-isotherme . . . 47
3.1.1 Transfert et conduction axiale d'énergie . . . 48
3.1.2 Bilans d'énergie . . . 48
3.2 Prise en compte des pertes de charge . . . 51
3.3 Conclusion . . . 52

4 Procédés d'adsorption modulée en pression : principe, modélisation et simulation 53
4.1 Principe des procédés d'adsorption modulée en pression . . . 54
4.1.1 Les cycles de procédés d'adsorption modulée en pression . . 54
4.1.2 Régime établi et performances d'un procédé P.S.A. . . . 58
4.2 Modélisation des quatre étapes du cycle de Skarstrom . . . 59
4.2.1 Étapes d'adsorption et de désorption à contre-courant . . . 59
4.2.2 Étapes de pressurisation à co-courant . . . 60
4.2.3 Étapes de dépressurisation à contre-courant . . . 61
4.3 Simulation d'un procédé P.S.A. . . . 62
4.3.1 Méthodes numériques . . . 62
4.3.2 Critère de convergence . . . 62
4.4 Accélération de la convergence vers le C.S.S. . . . 64
4.5 Conclusion . . . 64

II Contribution à la modélisation des procédés P.S.A. 67

Problématique de la modélisation des procédés P.S.A. 69

5 Modèle multi-échelle d'une particule d'adsorbant bidisperse 73
5.1 Mise en évidence de l'influence du choix de la variable d'état de la phase adsorbée . . . 74
5.2 Influence du choix des variables sur un modèle de grain bidisperse 80
5.2.1 Description de la phase micro-poreuse . . . 81
5.2.2 Description du grain bidisperse . . . 84
5.3 Bilan d'énergie dans le grain . . . 96
5.4 Formulation complète du modèle intra-cristallin . . . 96
5.5 Conclusion . . . 98

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

6 Modélisation multi-échelle d'un procédé P.S.A. 101
6.1 Modélisation non-isotherme d'une colonne d'adsorption 101
6.1.1 Modèle extra-granulaire 102
6.1.2 Exemples de simulation 105
6.2 Modélisation et simulation d'un procédé P.S.A. 114
6.2.1 Modélisation 114
6.2.2 Simulation 119
6.3 Conclusion 122

7 Approximation des procédés P.S.A. par un système à contre-courant équivalent 125
7.1 Système C.C.F. : approximation de l'alternance d'étapes à pression constante 126
7.1.1 Principe de l'approximation par un procédé continu à contre-courant équivalent 126
7.1.2 Modélisation du système C.C.F. 129
7.2 Améliorations proposées de l'approximation par un système C.C.F. 132
7.2.1 Prise en compte des commutations 132
7.2.2 Quantités introduites lors des étapes de pressurisation . . . 134
7.3 Comparaison avec un modèle de procédé P.S.A. 136
7.3.1 Analyse dimensionnelle 138
7.3.2 Critères de comparaison des modèles et paramètres de simulation 141
7.3.3 Comparaison des C.S.S. 143
7.3.4 Comparaison du comportement dynamique des deux modèles 152
7.4 Conclusion 157

III Étude expérimentale 159

8 Dispositif expérimental 161
8.1 Caractéristiques générales de l'installation 162
8.1.1 Schéma du procédé 162
8.2 Instrumentation 167
8.2.1 Mesures de température 167
8.2.2 Mesures de composition 168
8.3 Principe de fonctionnement du pilote 168
8.4 Interface informatique 173
8.5 Conclusion 173

9 Résultats expérimentaux 175
9.1 Propriété du lit d'adsorbant 175
9.1.1 Détermination du diamètre moyen des grains d'adsorbant . 176
9.1.2 Détermination de la densité apparente des grains d'adsorbant 176
9.1.3 Détermination de la porosité extra-granulaire du lit 176
9.1.4 Estimation de la porosité du liant macroporeux 177
9.2 Isothermes d'adsorption 178

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

9.3 Paramètres cinétiques 181
9.4 Expériences de perçage 181
9.4.1 Conditions opératoires 181
9.4.2 Résultats et discussion 183
9.5 Mise en œuvre du pilote en mode P.S.A. 186
9.5.1 Conditions opératoires et paramètres de simulation 186
9.5.2 Résultats et discussion 187
9.6 Conclusion 190

Conclusion générale **191**

ANNEXES **193**

A Programmes de simulation **195**

Bibliographie **197**

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Nomenclature

$\mathbf{A}$	matrice $\mathbf{A} \equiv \mathbf{k^{fc}} - \mathbf{k^{fc}} \times \left[\mathbf{M} + \mathbf{k^{fc}}\right]^{-1} \times \mathbf{k^{fc}}$ (Eq. 5.54) [-]
$\mathcal{A}$	surface de solide occupée par la phase adsorbée (Eq. 1.5) [m^2]
a_s	surface spécifique de la particule d'adsorbant (Eq. 5.1) [m^{-1}]
a_s^c	surface spécifique moyenne des cristaux d'adsorbant (Eq. 2.46) [m^{-1}]
a_s^p	surface spécifique moyenne des grains d'adsorbant (Eq. 2.4) [m^{-1}]
$\mathbf{B}$	matrice $\mathbf{B} \equiv \mathbf{k^{fc}} \times \left[\mathbf{M} + \mathbf{k^{fc}}\right]^{-1} \times \mathbf{M}$ (Eq. 5.55) [-]
b	constante d'équilibre de Langmuir (Eq. 1.10) [$m^3.mol^{-1}$]
b_i	constante d'équilibre de Langmuir du constituant i (Eq. 1.3) [$m^3.mol^{-1}$]
B_0	perméabilité d'un pore (Eq. 1.21) [m^2]
c	concentration d'adsorbat en phase fluide (Eq. 1.9) [$mol.m^{-3}$]
$\mathbf{c}$	vecteur des concentrations en phase extra-granulaire c_i (Eq. 5.47) [$mol.m^{-3}$]
$\mathbf{c}^*$	vecteur des concentrations moyennes $\bar{c}_i^*$ (Eq. 5.51) [$mol.m^{-3}$]
$\mathbf{c^{mac}}$	vecteur de dimension n_c des concentrations en phase macro-poreuse c_i^{mac} (Eq. 5.44) [$mol.m^{-3}$]
$\mathbf{c^{sur}}$	vecteur de dimension n_c des concentrations en phase gazeuse à la surface du cristal c_i^{sur} (Eq. 5.44) [$mol.m^{-3}$]
C_f	capacité calorifique spécifique moyenne de la phase gazeuse (Eq. 6.8) [$J.kg^{-1}.K^{-1}$]
c_i	concentration en constituant i en phase extra-granulaire (Eq. 2.2) [$mol.m^{-3}$], concentration en constituant i en phase fluide (Eq. 2.16) [$mol.m^{-3}$]
c_i^*	concentration en constituant i d'une phase gazeuse en équilibre avec la phase adsorbée (Eq. 1.15) [$mol.m^{-3}$]
$\bar{c}_i^*$	moyenne volumique sur la particule de la concentration en constituant i d'une phase gazeuse en équilibre avec la phase adsorbée (Eq. 2.38) [$mol.m^{-3}$], moyenne volumique sur le cristal de la concentration en constituant i d'une phase gazeuse hypothétique en équilibre avec la phase adsorbée (Eq. 5.20) [$mol.m^{-3}$]
c_i^{ext}	concentration en constituant i en phase gazeuse environnant le cristal (Fig. 5.1) [$mol.m^{-3}$]
c_i^{mac}	concentration en constituant i en phase macro-poreuse (Eq. 2.46) [$mol.m^{-3}$]
c_i^{mic}	concentration en constituant i en phase micro-poreuse (Eq. 2.47) [$mol.m^{-3}$]
c_i^s	concentration en constituant i du fluide contenu dans le volume poreux du solide (Eq. 2.12) [$mol.m^{-3}$]
c_i^{sur}	concentration en constituant i en phase gazeuse à la surface du cristal (Fig. 5.1) [$mol.m^{-3}$]
$C_{i,j}^q$	capacités d'adsorption (Eq. 5.23) [-]
$\bar{C}_{i,j}^q$	capacités d'adsorption moyenne (Eq. 5.28) [-]
$\bar{C}_{i,T}^q$	capacités d'adsorption moyenne (Eq. 5.28) [$mol.m^{-3}.K^{-1}$]
$C_{i,T}^q$	capacités d'adsorption (Eq. 5.27) [$mol.m^{-3}.K^{-1}$]

C_{Pf}	capacité calorifique volumique de la phase fluide à pression constante (Eq. 3.1) [J.m^{-3}.K^{-1}]
$C_{p,i}$	capacité calorifique à pression constante du constituant i en phase gazeuse (Eq. 3.4) [J.mol^{-1}.K^{-1}]
$C_{p,i}^{ads}$	capacité calorifique à pression constante du constituant i en phase adsorbée (Eq. 3.9) [J.mol^{-1}.K^{-1}]
C_s	capacité calorifique du solide (Eq. 3.9) [J.kg^{-1}.K^{-1}]
$\mathbf{C_T^q}$	vecteur de dimension n_c des capacités d'adsorption $C_{i,T}^q$ (Eq. 5.59) [mol.m^{-3}.K^{-1}]
c_t	concentration totale en phase extra-granulaire (Eq. 2.2) [mol.m^{-3}], concentration totale en phase fluide (Eq. 2.16) [mol.m^{-3}]
$c_{t,0}^{ads}$	concentration totale du gaz d'alimentation durant les étapes d'adsorption (Eq. 4.3) [mol.m^{-3}]
$c_{t,0}^{des}$	concentration totale du gaz d'alimentation durant les étapes de désorption (Eq. 4.4) [mol.m^{-3}]
$c_{t,0}^{press}$	concentration totale du gaz d'alimentation durant la pressurisation (Eq. 4.5) [mol.m^{-3}]
C_w	capacité calorifique des parois de la colonne (Eq. 3.11) [J.m^{-3}.K^{-1}]
$\mathbf{D}$	matrice diagonale des coefficients de transfert de matière dus à la diffusion intra-cristalline, exprimés en terme de q_i (Eq. 5.43) [s^{-1}]
D^c	diffusivité intra-cristalline (Eq. 1.24) [m^2.s^{-1}]
$\mathbf{D}^e$	matrice diagonale de dimension $(n_c \times n_c)$ des diffusivités effectives D_i^e (Eq. 2.23) [m^2.s^{-1}]
D_i^f	diffusivité effective du constituant i dans la phase gazeuse contenue dans le volume poreux du solide (Eq. 2.33) [m^2.s^{-1}]
$\mathbf{D}^f$	matrice diagonale de dimension $(n_c \times n_c)$ des diffusivités effectives dans la phase gazeuse contenue dans le volume poreux du solide D_i^f (Eq. 2.32) [m^2.s^{-1}]
D^s	diffusivité de surface (Eq. 1.19) [m^2.s^{-1}]
$\mathbf{D}^s$	matrice diagonale de dimension $(n_c \times n_c)$ des diffusivités de surface D_i^s (Eq. 2.32) [m^2.s^{-1}]
D^v	diffusivité équivalente associée à l'écoulement de Poiseuille (Eq. 1.20) [m^2.s^{-1}]
D_0^s	coefficient d'auto-diffusion i.e. diffusivité de surface pour un taux de recouvrement nul (Eq. 2.26) [m^2.s^{-1}]
D_{ax}	coefficient de dispersion axiale (p. 27) [m^2.s^{-1}]
$D_{ax,i}$	coefficient de dispersion axiale du constituant i (Eq. 2.2) [m^2.s^{-1}]
D_i^e	diffusivité effective du constituant i, selon le formalisme de Fick (Eq. 1.4) [m^2.s^{-1}]
D_i^m	diffusivité moléculaire du constituant i dans un mélange multi-constituant, selon le formalisme de Fick (Eq. 2.3) [m^2.s^{-1}]
D_i^{mac}	diffusivité effective du constituant i dans le liant macroporeux (Fig. 5.2) [m^2.s^{-1}]
D_{i0}^s	coefficient d'auto-diffusion du constituant i i.e. diffusivité de surface pour un taux de recouvrement nul (Eq. 2.30) [m^2.s^{-1}]
D_{ij}^m	diffusivité moléculaire du binaire i/j, selon le formalisme de Fick (Eq. 1.17) [m^2.s^{-1}]
D_{Ki}	diffusivité de Knudsen du constituant i, selon le formalisme de Fick (Eq. 1.18) [m^2.s^{-1}]
$\mathbf{E}$	matrice diagonale (Eq. 5.48) [-]
$\mathbf{F}$	matrice diagonale (Eq. 5.48) [-]
F_i	densité de flux axiale du constituant i (Eq. 2.2) [mol.m^{-2}.s^{-1}]
f_i	fonction donnant l'isotherme d'équilibre d'adsorption du constituant i (Eq. 2.9)

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

$F_i^{F\to H}$ densité de flux supplémentaire d'alimentation du compartiment haute pression, correspondant à la quantité de matière nécessaire pour pressuriser la colonne (Eq. 7.10) [mol.m^{-2}.s^{-1}]

$F_i^{H\to L}$ densité de flux de court-circuit allant de la sortie du compartiment haute pression vers la sortie du compartiment basse pression (Eq. 7.8) [mol.m^{-2}.s^{-1}]

$F_i^{L\to H}$ densité de flux de court-circuit allant de la sortie du compartiment basse pression vers la sortie du compartiment haute pression (Eq. 7.7) [mol.m^{-2}.s^{-1}]

$\mathbf{G}$ matrice diagonale (Eq. 5.68) [-]

g accélération gravitationnelle terrestre (Eq. 2.1) $g = 9{,}81\,\mathrm{m.s^{-2}}$

$\mathbf{H}$ matrice diagonale (Eq. 5.68) [-]

ΔH_i enthalpie d'adsorption du constituant i (Eq. 3.9) [J.mol^{-1}]

$\mathbf{J}$ matrice jacobienne de l'isotherme d'adsorption pour des grandeurs moyennes (Eq. 5.58)

$\mathbf{J}_i$ densité de flux molaire de l'espèce i définie dans un repère mobile évoluant à la vitesse moyenne $\mathbf{v}$ du fluide (Eq. 2.16) [mol.m^{-2}.s^{-1}]

K constante de Henry (Eq. 1.9) [-]

k^f coefficient de transfert de matière à travers le film externe (Eq. 2.10) [m.s^{-1}]

$\mathbf{k^{fc}}$ matrice diagonale des conductances de transfert de matière à travers le film entourant le cristal micro-poreux, k_i^{fc} (Eq. 5.45) [s^{-1}]

k_i^{fc} conductance de transfert de matière du constituant i à travers le film entourant le cristal micro-poreux (Fig. 5.1) [s^{-1}]

K_i constante de Henry du constituant i (Eq. 1.2) [-]

k_i coefficient de L.D.F. du constituant i (Tab. 7.1) [m.s^{-1}]

K_i^{f-s} paramètre adimensionnel de transfert d'énergie entre la phase extra-granulaire et le solide (Eq. 6.3) [-]

K_i^{f-w} paramètre adimensionnel de transfert d'énergie entre la phase extra-granulaire et les parois de la colonne (Eq. 6.3) [-]

k_i^{LDFS} coefficient de L.D.F. du constituant i exprimé en termes de concentration en phase adsorbée (Eq. 2.37) [m.s^{-1}]

k_i^{LDFG} coefficient de L.D.F. du constituant i exprimé en termes de concentration en phase gazeuse (Eq. 2.38) [m.s^{-1}]

k_{th} coefficient de transfert d'énergie entre la phase extra-granulaire et le solide (Eq. 3.1) [W.m^{-2}.K^{-1}]

k_w coefficient de transfert d'énergie entre la phase extra-granulaire et la paroi de la colonne (Eq. 3.6) [W.m^{-2}.K^{-1}]

L longueur de la colonne (Eq. 2.6) [m]

L_c coefficient phénoménologique d'Onsager ou mobilité (Eq. 2.25) [mol.m^2.J^{-1}.s^{-1}]

$\mathbf{M}$ matrice des coefficients de transfert de matière dus à la diffusion intra-cristalline, exprimés en terme de c_i^* (Eq. 5.52) [s^{-1}]

M_i masse molaire du constituant i (Eq. 1.17) [g.mol^{-1}]

N densité de flux molaire (Eq. 2.25) [mol.m^{-2}.s^{-1}]

$\mathbf{N}$ vecteur de dimension n_c des densités de flux molaires définies dans un repère fixe (Eq. 2.24) [mol.m^{-2}.s^{-1}]

$\mathbf{N^{mac}}$ vecteur de dimension n_c des densités de flux molaires échangées entre la phase extra-granulaire et la phase macro-poreuse N_i^{mac} (Eq. 5.46) [mol.m^{-2}.s^{-1}]

$\mathbf{N^{mic}}$ vecteur de dimension n_c des densités de flux molaires échangées entre les phases macro et micro-poreuse N_i^{mic} (Eq. 5.50) [mol.m^{-2}.s^{-1}]

$\mathbf{N}^D$ vecteur de dimension n_c des densités de flux molaire due aux phénomènes de diffusion en phase gazeuse (Eq. 2.23) [mol.m^{-2}.s^{-1}]

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

$\mathbf{N}^S$	vecteur de dimension n_c des densités de flux molaire due à la diffusion de surface (Eq. 2.32) [mol.m^{-2}.s^{-1}]
n_c	nombre de constituant du mélange fluide (Eq. 1.14) [-]
n_s	quantité de matière adsorbée (Eq. 1.5) [mol]
N_i	densité de flux molaire du constituant i (Eq. 2.10) [mol.m^{-2}.s^{-1}], densité de flux molaire du constituant i échangée entre la phase extra-granulaire et les phases intra-particulaires (Tab. 7.2) [mol.m^{-2}.s^{-1}],
$\mathbf{N}_i$	densité de flux molaire du constituant i définie dans un repère fixe (Eq. 2.15) [mol.m^{-2}.s^{-1}]
n_i	quantité de matière du constituant i en phase extra-granulaire (Eq. 7.4) [mol]
N_i^c	densité de flux molaire du constituant i en phase micro-poreuse (Eq. 2.47) [mol.m^{-2}.s^{-1}]
$\mathbf{N}_i^D$	densité de flux molaire du constituant i due aux phénomènes de diffusion en phase gazeuse, définie dans un repère fixe (Eq. 2.15) [mol.m^{-2}.s^{-1}]
N_i^D	densité de flux molaire du constituant i due aux phénomènes de diffusion en phase gazeuse, définie dans un repère fixe mono-dimensionnel (Eq. 2.33) [mol.m^{-2}.s^{-1}]
N_i^{grain}	densité de flux molaire du constituant i échangée entre la phase extra-granulaire et les phases intra-particulaires (Eq. 2.4) [mol.m^{-2}.s^{-1}]
N_i^{mac}	densité de flux molaire du constituant i échangée entre la phase extra-granulaire et la phase macro-poreuse (Eq. 5.30) [mol.m^{-2}.s^{-1}]
N_i^{mic}	densité de flux molaire du constituant i échangée entre les phases macro et micro-poreuse (Eq. 2.46) [mol.m^{-2}.s^{-1}]
N_i^p	densité de flux molaire en constituant i en phase macro-poreuse (Eq. 2.46) [mol.m^{-2}.s^{-1}]
$\mathbf{N}_i^S$	densité de flux molaire du constituant i due à la diffusion de surface, définie dans un repère fixe (Eq. 2.15) [mol.m^{-2}.s^{-1}]
N_i^S	densité de flux molaire du constituant i due à la diffusion de surface, définie dans un repère fixe mono-dimensionnel (Eq. 2.33) [mol.m^{-2}.s^{-1}]
$\mathbf{N}_i^V$	densité de flux molaire du constituant i due à l'écoulement de Poiseuille, définie dans un repère fixe (Eq. 1.21) [mol.m^{-2}.s^{-1}]
$\mathbf{N}_t$	densité de flux molaire totale du fluide définie dans un repère fixe (Eq. 2.17) [mol.m^{-2}.s^{-1}]
N_t^{mac}	densité de flux molaire totale échangée entre la phase extra-granulaire et la phase macro-poreuse (Eq. 5.30) [mol.m^{-2}.s^{-1}]
n_t^p	quantité de matière totale nécessaire pour pressuriser la colonne (Eq. 7.9) [mol]
P	pression totale (Eq. 1.17) [Pa], pression totale en phase extra-granulaire (Eq. 3.4) [Pa]
p	pression partielle d'adsorbat en phase fluide (Fig. 1.4) [Pa]
$\mathbf{p}$	vecteur de dimension n_c des pressions partielles des constituants du mélange (Eq. 2.23) [Pa]
p_g	variable adimensionnelle de pression en phase extra-granulaire (Eq. 6.2) [-]
P_F	pression en fin d'étape (Eq. 6.9) [Pa]
P_H	pression haute (Fig. 4.1) [Pa]
P_I	pression en début d'étape (Eq. 6.9) [Pa]
P_L	pression basse (Fig. 4.1) [Pa]
p_s	pression partielle d'adsorbat en phase fluide à saturation (Fig. 1.4) [Pa]
Pe^m	nombre de Peclet matière (Eq. 6.3) [-]
Pe_i^{th}	nombre de Peclet thermique (Eq. 6.3) [-]
pur_i	pureté du constituant i en sortie de procédé (Eq. 7.19) [-]
q	concentration en phase adsorbée (Eq. 1.8) [mol.m^{-3}]

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

$\mathbf{q}$	vecteur de dimension n_c des concentrations en phase adsorbée (Eq. 2.32) [mol.m^{-3}]
$\bar{\mathbf{q}}$	vecteur de dimension n_c des concentrations moyennes en phase adsorbée $\bar{q}_i$ (Eq. 5.42) [mol.m^{-3}]
q^s	concentration en phase adsorbée à saturation (Eq. 1.10) [mol.m^{-3}]
$\mathbf{q^{sur}}$	vecteur de dimension n_c des concentrations en phase adsorbée à la surface du cristal q_i^{sur} (Eq. 5.42) [mol.m^{-3}]
q_i	concentration en constituant i en phase adsorbée (Eq. 1.14) [mol.m^{-3}]
$\bar{q}_i$	moyenne volumique sur la particule de la concentration en constituant i en phase adsorbée (Eq. 2.36) [mol.m^{-3}], moyenne volumique sur le cristal de la concentration en constituant i en phase adsorbée (Eq. 2.56) [mol.m^{-3}]
q_i^*	concentration en constituant i en phase adsorbée en équilibre avec la phase gazeuse (Eq. 2.37) [mol.m^{-3}]
q_i^{mac}	concentration en constituant i en phase adsorbée sur les parois des macropores (Eq. 2.46) [mol.m^{-3}]
Q_i^{max}	paramètre lié à la concentration en phase adsorbée à saturation (Eq. 7.14) [mol.m^{-3}]
q_i^s	concentration en constituant i en phase adsorbée à saturation (Eq. 1.14) [mol.m^{-3}]
q_i^{sur}	concentration en constituant i en phase adsorbée à la surface du cristal (Fig. 5.1) [mol.m^{-3}]
R	constante de gaz parfaits (Eq. 1.6) $R = 8{,}3144$ J.mol^{-1}.K^{-1}
r	rayon moyen des pores (Eq. 1.18) [m]
r_c	coordonnée radiale dans le cristal (Fig. 2.2) [m]
R_c	rayon moyen des cristaux d'adsorbant (Eq. 2.52) [m]
r_{AB}	distance séparant les molécules A et B (Fig. 1.3) [m]
r_{AB}^{eq}	distance séparant les molécules A et B à l'équilibre (Fig. 1.3) [m]
R_{ext}	rayon externe de la colonne (Eq. 3.12) [m]
R_{int}	rayon interne de la colonne (Eq. 3.6) [m]
R_p	rayon moyen des particules (Eq. 2.1) [m]
r_p	coordonnée radiale dans la particule (Fig. 2.1) [m]
Rdm_i	rendement en constituant i (Eq. 4.2) [-]
S	section interne de la colonne (Eq. 7.4) [m^2]
S_p	surface moyenne des grains d'adsorbant (p. 28) [m^2]
T	température (Eq. 1.6) [K]
t	temps (Eq. 2.4) [s]
T_{ext}	température externe (Eq. 3.11) [K]
T_f	température en phase extra-granulaire (Eq. 3.4) [K]
T_s	température intra-granulaire (Eq. 3.5) [K]
T_w	température des parois de la colonne (Eq. 3.6) [K]
Δt	durée d'une étape (Eq. 6.9) [s]
Δt^c	durée d'un cycle (Eq. 2.44) [s]
Δt^{prod}	durée de l'étape de production (Eq. 4.1) [s]
U_w	coefficient global de transfert de chaleur de la paroi (Eq. 3.11) [(W.m^{-2}.K^{-1}]
v	vitesse interstitielle du fluide (Eq. 2.2) [m.s^{-1}]
$\mathbf{v}$	vitesse moyenne du mélange fluide (Eq. 2.16) [m.s^{-1}]
$\mathbf{v}_i$	vitesse de l'espèce i (Eq. 2.16) [m.s^{-1}]
v_{max}	vitesse interstitielle maximale d'alimentation (Eq. 2.1) [m.s^{-1}]
v_{mf}	vitesse interstitielle minimale de fluidisation (Eq. 2.1) [m.s^{-1}]
V_p	volume moyen des grains d'adsorbant (p. 28) [m^3]
x_i	fraction molaire du constituant i en phase extra-granulaire (Eq. 1.1) [-], fraction molaire du constituant i en phase fluide (Eq. 1.21) [-]

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

$\hat{x}_i$	pureté du constituant i (Eq. 4.1) [-]
x_i^0	fraction molaire du constituant i à la limite du film, côté particule (Eq. 2.10) [-]
x_i^δ	fraction molaire du constituant i à la limite du film, côté phase extra-granulaire (Eq. 2.10) [-]
x_i^{s-p}	fraction molaire du constituant i à la surface du grain (Eq. 5.61) [-]
y_i	fraction molaire du constituant i en phase adsorbée (Eq. 1.1) [-], variable adimensionnelle de concentration du constituant i en phase extra-granulaire (Eq. 6.2) [-]
$\overline{y}_i^*$	variable adimensionnelle de concentration moyenne en constituant i d'une phase gazeuse en équilibre avec la phase adsorbée (Eq. 7.13) [-]
y_t	variable adimensionnelle de concentration totale en phase extra-granulaire (Eq. 6.2) [-]
z	coordonnée axiale du lit (Fig. 2.1) [m]

Lettres grecques

α	paramètre d'hétérogénéité (Eq. 1.11) [-]
α_{ij}	facteur de séparation des constituants i et j (Eq. 1.1) [-]
δ	épaisseur du film externe (Fig. 5.5) [m]
δ_{mac}	épaisseur du film lié à la diffusion en phase macro-poreuse (Eq. 5.64) [m]
ε	porosité extra-granulaire (Eq. 2.4) [-]
ε_c	micro-porosité des cristaux d'adsorbant (Eq. 2.46) [-]
ε_p	macro-porosité du grain (Eq. 1.22) [-]
ϵ	paramètre adimensionnel $\epsilon \equiv \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\varepsilon_p$ (Eq. 6.3) [-]
Φ_{fs}	flux thermique entre le grain et la phase extra-granulaire (Eq. 3.4) [W.m^{-3}]
Φ_{fw}	flux thermique entre la phase extra-granulaire et les parois de la colonne (Eq. 3.4) [W.m^{-3}]
λ_f	conductivité thermique du fluide (Eq. 3.1) [W.m^{-1}.K^{-1}]
λ_{ax}	coefficient de dispersion axiale d'énergie (Eq. 3.2) [W.m^{-1}.K^{-1}]
μ	viscosité de la phase fluide (Eq. 1.20) [kg.m^{-1}.s^{-1}]
μ^{ads}	potentiel chimique de l'adsorbat en phase adsorbée (Eq. 1.5) [J.mol^{-1}]
μ^{gaz}	potentiel chimique de l'adsorbat en phase gazeuse (Eq. 1.6) [J.mol^{-1}]
π	pression d'étalement (Eq. 1.5) [N.m^{-1}]
θ	taux de recouvrement (Eq. 2.27) [-]
θ_f	variable adimensionnelle de température en phase extra-granulaire (Eq. 6.2) [-]
θ_i	taux d'occupation des sites d'adsorption par le constituant i (Eq. 2.30) [-]
θ_s	variable adimensionnelle de température du solide (Eq. 6.2) [-]
θ_w	variable adimensionnelle de température des parois de la colonne (Eq. 6.2) [-]
ϑ	coordonnée adimensionnelle de temps (Eq. 6.2) [-]
ϑ_i	paramètre adimensionnelle de transfert de matière entre la phase extra-granulaire et le solide (Eq. 7.14) [-]
ϑ_0	paramètre adimensionnelle de temps de passage (Eq. 7.14) [-]
ρ	densité de l'adsorbant (Eq. 2.1) [kg.m^{-3}]
ρ_f	densité du fluide (Eq. 2.1) [kg.m^{-3}]
τ	facteur de tortuosité (Eq. 1.22) [-]
τ_0	temps de passage (Eq. 7.4) [s]
χ	coordonnée adimensionnelle du lit (Eq. 6.2) [-]
ω	variable adimensionnelle de vitesse interstitielle en phase extra-granulaire (Eq. 6.2) [-]

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Indices et exposants

0	relatif au flux gazeux d'alimentation
ads	relatif aux étapes d'adsorption
des	relatif aux étapes de désorption
dep	relatif aux étapes de dépressurisation
H	relatif au compartiment haute pression
H,*L*	relatif soit au compartiment haute pression, soit au compartiment basse pression
L	relatif au compartiment basse pression
press	relatif aux étapes de pressurisation
step	relatif à une étape du cycle (adsorption, désorption, pressurisation ou dépressurisation)

Nombres adimensionnels

Nu	nombre de Nusselt	$\mathrm{Nu} \equiv \frac{2k_{th}R_p}{\lambda_f}$
Pr	nombre de Prandtl	$\mathrm{Pr} \equiv \frac{C_f \mu}{\lambda_f}$
Re	nombre de Reynolds	$\mathrm{Re} \equiv \frac{2\rho_f \varepsilon v R_p}{\mu}$
Sc	nombre de Schmidt	$\mathrm{Sc} \equiv \frac{\mu}{\rho_f D^m}$
Sh	nombre de Sherwood	$\mathrm{Sh} \equiv \frac{2k^f R_p}{D^m}$

Abréviations

C.C.F.	Continuous Counter-current Flow
C.S.S.	Cyclic Steady State
D.G.M.	Dusty Gas Model
EV	électrovanne
I.A.S.	Ideal Adsorbed Solution
L.D.F.	Linear Driving Force
L.D.F.G.	Linear Driving Force dont la force motrice est exprimée en terme de concentration en phase gazeuse
L.D.F.S.	Linear Driving Force dont la force motrice est exprimée en terme de concentration en phase adsorbée
P.S.A.	Pressure Swing Adsorption
RDM	régulateur de débits massiques

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Introduction générale

Si la séparation de matières premières intéresse les hommes depuis l'antiquité, le traitement des déchets et des effluents est un problème plus récent. Cela devient une nécessité pour l'industrie moderne, afin de préserver l'environnement et de respecter des normes de plus en plus exigeantes.

Le procédé de séparation de référence est le procédé de distillation. C'est en effet un procédé simple et quasiment universel. Il présente cependant un inconvénient de taille : il consomme beaucoup d'énergie. Il existe des techniques alternatives telles que les procédés d'adsorption. Ces procédés permettent de diminuer les coûts énergétiques, en particulier pour séparer des constituants présentant des points d'ébullition voisins.

Contrairement aux procédés de distillation, le dimensionnement optimal des procédés d'adsorption est très délicat, ce qui explique leur développement tardif. En effet, les performances des procédés d'adsorption dépendent de nombreux paramètres dont les effets sont couplés et donc complexes à visualiser, rendant difficile toute approche intuitive. De plus, le phénomène de saturation du lit d'adsorbant exige une régénération périodique des colonnes d'adsorption. Le caractère cyclique des procédés d'adsorption pose des problèmes de simulation. En effet, le procédé fonctionnant en permanence en régime transitoire, sa simulation doit donc être dynamique.

Le procédé d'*adsorption modulée en pression* ou *P.S.A.* (« Pressure Swing Adsorption ») est un procédé cyclique de séparation de gaz par adsorption sur lits fixes. Il fut développé par Skarstrom en 1960 pour le séchage de l'air. Il est à présent employer afin de produire de l'azote et de l'oxygène pur à partir de l'air, de séparer les hydrocarbures branchés des hydrocarbures linéaires, ou pour séparer le méthane du dioxyde de carbone.

La modélisation et la simulation des procédés P.S.A. font l'objet d'une littérature très fournie. L'objectif est d'obtenir un simulateur fiable et suffisamment rapide pour pouvoir optimiser ces procédés, voire les contrôler. Certains modèles proposés dans la littérature sont rapides, mais s'appuient sur des hypothèses très restrictives comme par exemple le fonctionnement isotherme du procédé ou l'hypothèse d'équilibre en tout point du système. Ces différents modèles sont présentés dans la première partie du présent document : l'étude bibliographique.

Durant cette étude, nous avons tenté de simplifier les modèles afin d'en accélérer la résolution, en cherchant à maintenir une bonne fiabilité et un large domaine d'application. Nous avons abordé le problème en suivant deux approches :

- La première approche consiste à simplifier les modèles intra-particulaire. C'est une approche courante dans le domaine, et bien que nous employons le même type d'hypothèses que celles utilisée dans la littérature, nous nous différencions en mettant l'accent sur l'influence de différents paramètres sur la structure du modèle. En effet, le choix des variables d'état et la répartition spatiale des résistances au transfert de matière dans le grain ne sont pas anodins : ils peuvent compliquer ou simplifier le modèle.
- La seconde approche est basée sur l'approximation du procédé cyclique par un système continu équivalent. Cette technique permet de réduire considérablement les temps de calcul.

Ces deux approches sont décrites dans la seconde partie de ce document, traitant de notre contribution à la modélisation des procédés d'adsorption modulée en pression.

Dans la troisième et dernière partie de ce document, nous traitons de l'étude expérimentale que nous avons menée, en détaillant la conception du pilote et en confrontant les modèles aux résultats expérimentaux obtenus à l'aide d'un mélange de CO_2 / CH_4 / N_2 sur un lit de zéolithe 5A.

Ce travail été mené au sein du Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés (LAGEP), sous la direction de C. Jallut et M. Tayakout-Fayolle, et a fait l'objet de plusieurs conventions de collaboration avec l'Institut Français du Pétrole. Il s'inscrit dans un projet développé au LAGEP et visant à mettre au point des lois de commande des procédés d'adsorption modulée en pression. Cette thèse, qui constitue la première étape de ce projet, a pour objectifs la modélisation et la simulation des procédés P.S.A., ainsi que la conception et la mise en route d'un pilote de laboratoire.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Première partie

Étude bibliographique

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Introduction à l'étude bibliographique

Le phénomène d'*adsorption* est un phénomène de dépôt de molécules en phase fluide (l'*adsorbat*) sur une surface solide (l'*adsorbant*). Tous les constituants d'un mélange ne s'adsorbent pas à la même vitesse et dans les mêmes proportions. Cela entraîne un phénomène de *séparation*. Depuis le début des années soixante, les procédés de séparation par adsorption sont devenus des opérations industrielles courantes. Ils sont conçus autour d'un ou plusieurs lits fixes de solide adsorbant, aussi appelés *colonnes d'adsorption*. Ce sont des cylindres remplis de particules de solide adsorbant. Un mélange fluide s'écoule le long de ce lit dans lequel les différents constituants sont séparés.

Afin d'illustrer ce phénomène de séparation par adsorption, prenons l'exemple d'un mélange binaire A/B, où A est le constituant s'adsorbant le plus facilement ou le plus rapidement. Lors de l'écoulement du mélange le long du lit, le solide s'enrichit en constituant A. On obtient donc en sortie de colonne un fluide concentré en constituant B.

On recense de nombreux autres procédés de séparation, tels que les procédés de distillation ou d'absorption. Les procédés d'adsorption se distinguent cependant par leur fonctionnement cyclique : le solide ne pouvant accumuler indéfiniment de la matière, le phénomène de saturation de l'adsorbant impose la régénération périodique du lit par désorption.

Le procédé d'adsorption modulée en pression ou P.S.A. est un procédé pour lequel la pression varie au cours de chaque cycle, l'adsorption étant plus facile à haute pression, et la désorption plus facile à basse pression. Le procédé P.S.A. consiste alors en une succession d'étapes d'*adsorption* à haute pression et d'étapes de régénération par *désorption* à basse pression. Entre une étape d'adsorption et une étape de désorption, on intercale une étape intermédiaire de *pressurisation* permettant de passer de la pression basse (P_L) à la pression haute (P_H). De même, une étape intermédiaire de *dépressurisation* permet de passer de P_H à P_L entre une étape d'adsorption et une étape de désorption.

Cette partie est consacrée à la modélisation des procédés d'adsorption, et plus particulièrement des procédés d'adsorption modulée en pression. Elle se décompose

en quatre chapitres. Nous partons de l'échelle de la particule d'adsorbant dans le chapitre 1, avant d'envisager la modélisation d'une colonne d'adsorption dans les chapitres 2 et 3. Nous verrons enfin dans le chapitre 4 les différents modèles de procédé P.S.A. proposés dans la littérature.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Chapitre 1

Adsorption dans un solide poreux

Les propriétés d'adsorption des matériaux poreux reposent sur l'attraction exercée par la surface du solide sur toute molécule située dans la structure poreuse du matériau.

Dans ce chapitre, nous nous plaçons à l'échelle de l'adsorbant. Ceci nous permet de décrire les différents phénomènes mis en jeux lorsqu'une molécule d'adsorbat se déplace puis s'adsorbe dans le solide adsorbant. Nous présentons tout d'abord les principaux solides adsorbants, puis les phénomènes d'adsorption et de transfert de matière dans un milieu poreux adsorbant.

1.1 Les solides adsorbants

Pour être efficace, un solide adsorbant doit présenter une grande surface interne, accessible aux composés à éliminer. En effet, c'est la surface interne qui détermine la capacité d'adsorption. C'est pourquoi les adsorbants sont généralement des matériaux poreux. Par la suite, nous présentons les solides adsorbants les plus courants, en nous intéressant à leur structure poreuse ainsi qu'à leur sélectivité.

Principaux adsorbants : Il existe une grande variété de solides adsorbants, chacun possédant des particularités aussi bien chimiques que structurelles. Ils peuvent être de nature carbonée ou inorganique. En voici quelques exemples [Ruthven (1984)] :

– *le gel de silice* : c'est un adsorbant de composition chimique $SiO_2 \cdot nH_2O$, présentant une distribution assez large de dimensions de pores et dont la surface interne est relativement polaire ;

- *le charbon actif* : c'est un adsorbant composé de micro-cristaux de graphite associés selon des directions aléatoires ; il est obtenu par décomposition thermique de différents matériaux carbonés, suivi d'une étape d'activation ; il présente une distribution assez large de dimensions de pores ; la taille des pores et leur distribution sont déterminées par les conditions de production ; l'ordre de grandeur de la porosité est de 0,3 $cm^3.g^{-1}$; la surface interne est essentiellement non-polaire ;
- *les tamis moléculaires carbonés* : ce sont des solides carbonés possédant une distribution très fine de taille de pores ;
- *les zéolithes* (le terme de zéolithe, pris au sens large, comprend à la fois les cristaux micro-poreux d'aluminosilicates et leurs analogues structurels tels que les borosilicates et les aluminophosphates) : la taille des pores est déterminée par la structure cristalline et non par le type de préparation ; ceci leur confère une régularité de la structure poreuse, contrairement aux autres solides micro-poreux qui possèdent une distribution de taille des pores ; les zéolithes associent donc une grande surface spécifique et une dimension de pore uniforme, ce qui leur procure des propriétés telles qu'une sélectivité stérique d'adsorption.

Lorsque les cristaux d'adsorbant sont de dimension trop faible, on les agglomère – éventuellement en utilisant un liant – afin d'éviter de trop fortes pertes de charges dans la colonne. C'est en particulier le cas des zéolithes.

Porosité : Certaines particules d'adsorbant ne présentent qu'un seul niveau de porosité, elles sont dites *monodisperses*. Le lit présente alors deux niveaux de porosité (voir figure 1.1) :

- la porosité du lit due à l'espace libre entre les particules ;
- la porosité des particules.

D'autres particules d'adsorbant aggloméré présentent deux niveaux de porosité, elles sont dites *bidisperses*. C'est le cas des zéolithes. Le lit présente alors trois niveaux de porosité (voir figure 1.2) :

- la porosité extra-granulaire ;
- la porosité des particules due à l'espace libre entre les cristaux (*macro-porosité*) ;
- la porosité des cristaux (*micro-porosité*).

Sélectivité : Le choix du solide adsorbant est conditionné par sa sélectivité. Cette dernière peut être la conséquence de différences d'équilibre de sorption des différents adsorbats – on parle alors de *séparation thermodynamique* –, ou de la différence de cinétique de transfert de matière – on parle alors de *séparation cinétique*.

On utilise généralement comme critère de sélectivité le *facteur de séparation* :

$$\alpha_{ij} \equiv \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \tag{1.1}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

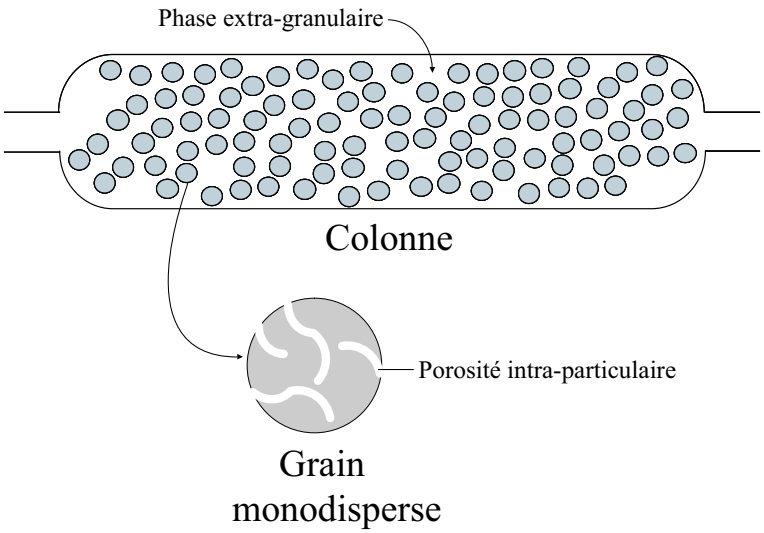


FIG. 1.1 – *Lit d'adsorbant constitué de particules monodisperses.*

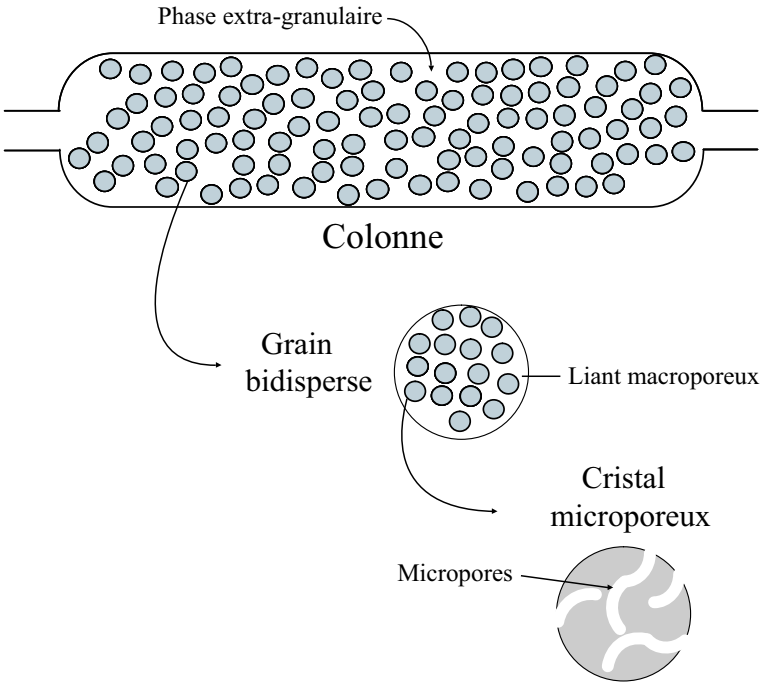


FIG. 1.2 – *Lit d'adsorbant constitué de particules bidisperses.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

avec y_i la fraction molaire du constituant i en phase adsorbée, et x_i celle en phase extra-granulaire.

Dans le cas d'une séparation thermodynamique, si les isothermes d'adsorption sont linéaires (voir p.14), le facteur de séparation s'écrit :

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \tag{1.2}$$

où K_i est la constante de Henry du constituant i.

Si les isothermes sont de type Langmuir (voir p.16), on a [Ruthven (1984), p.107] :

$$\alpha_{ij} = \frac{b_i}{b_j} \tag{1.3}$$

avec b_i la constante d'équilibre de Langmuir du constituant i.

Dans le cas général, les aspects thermodynamique et cinétique étant tout deux significatifs, le facteur de sélectivité s'écrit alors [Jain et al. (2003) ; Ruthven et al. (1994), p.52] :

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j}\sqrt{\frac{D_i^e}{D_j^e}} \quad \text{ou} \quad \alpha_{ij} = \frac{b_i}{b_j}\sqrt{\frac{D_i^e}{D_j^e}} \tag{1.4}$$

avec D_i^e la diffusivité intra-particulaire effective du constituant i.

Conclusion : Le choix de l'adsorbant est conditionné par sa sélectivité. Comme nous venons de le voir, cette dernière peut dépendre aussi bien des équilibres d'adsorption que de la cinétique de transfert de matière intra-particulaire. Nous nous intéressons donc maintenant à ces deux phénomènes.

1.2 Phénomène d'adsorption

Le phénomène d'adsorption résulte de forces d'interaction agissant entre les molécules d'adsorbant et les molécules d'adsorbat.

Nous allons aborder dans un premier temps l'aspect physique du phénomène d'adsorption. Pour cela, nous nous plaçons à l'échelle moléculaire. Nous nous intéresserons ensuite aux équilibres d'adsorption, à leur classification et aux lois cinétiques et/ou thermodynamiques couramment employées pour représenter les équilibres d'adsorption.

1.2.1 Interactions physico-chimiques au niveau moléculaire

Les procédés de séparation par adsorption sont basés sur le phénomène d'*adsorption physique* faisant intervenir des forces inter-moléculaires relativement faibles entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. C'est un phénomène faiblement énergétique, non spécifique, rapide et réversible. En phase gazeuse ce

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

phénomène est toujours exothermique, et l'est généralement en phase liquide. Il se distingue du phénomène de *chimisorption* faisant intervenir des liaisons chimiques – phénomène fortement énergétique, très spécifique, lent et irréversible. Par la suite on nommera adsorption le phénomène d'adsorption physique.

Le phénomène d'adsorption d'un gaz, correspondant à l'équilibre phase adsorbée/gaz, diffère du phénomène de condensation, basé sur l'équilibre liquide/vapeur, du fait de la présence du solide adsorbant qui impose un champ de potentiel à la phase adsorbée [Talu et Myers (1988)]. L'adsorption est la conséquence de différentes interactions entre la molécule d'adsorbat et les molécules d'adsorbant : les interactions de van der Waals, et éventuellement les interactions électrostatiques.

Quelque soit la nature de l'adsorbant, des forces inter-moléculaires d'attraction s'exercent entre les molécules d'adsorbat et les molécules d'adsorbant. On parle de forces de dispersion ou de forces de van der Waals. Elles sont dues aux interactions dipolaires induites et permanentes entre molécules. Ces forces agissent sur des distances inter-moléculaires relativement grandes. Les potentiels d'interactions correspondant sont en $\frac{1}{r_{AB}^6}$, où r_{AB} est la distance séparant les centres des deux molécules A et B en interaction.

A courte distance, lorsque la molécule d'adsorbat s'approche de la surface d'adsorbant, les nuages électroniques des molécules d'adsorbat et d'adsorbant interagissent. Cela provoque une force de répulsion. Le potentiel correspondant est généralement calculé à l'aide d'une relation semi-empirique fonction de $\frac{1}{r_{AB}^{12}}$ [Ruthven (1984), p.31]

La somme de ces potentiels conduit à l'expression des potentiels de Lennard-Jones. La distance séparant les deux molécules à l'équilibre r_{AB}^{eq} est obtenue lorsque la dérivée du potentiel par rapport à la distance est nulle (figure 1.3).

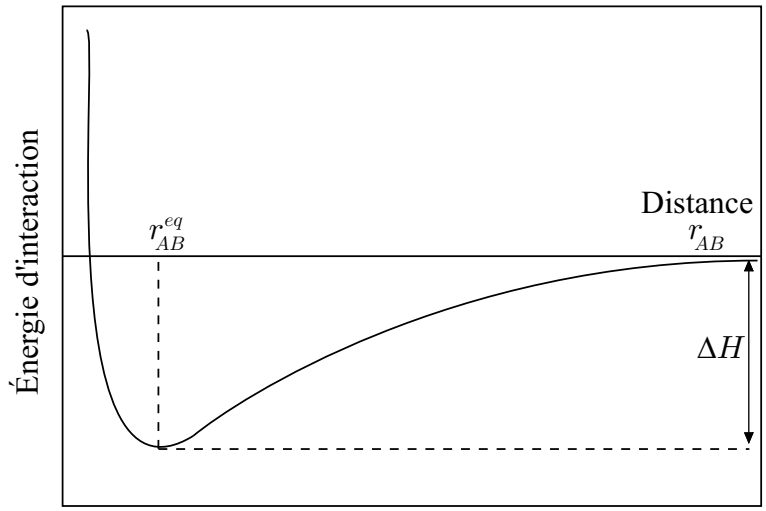


FIG. 1.3 – *Diagramme énergétique de l'adsorption physique.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Contrairement aux interactions décrites ci-dessus et qui s'exercent quelque soit la nature de l'adsorbant, d'autres interactions ne sont significatives que lorsque l'adsorbant possède une structure ionique (cas de zéolithes). Ce sont les *interactions électrostatiques*.

La théorie moléculaire dont nous venons de donner un bref aperçu se situe à une échelle trop petite pour être employée dans les modèles de lits fixes d'adsorbants. Nous changeons donc d'échelle et nous intéressons aux équilibres d'adsorption vus à l'échelle du grain d'adsorbant.

1.2.2 Équilibres d'adsorption : isothermes d'adsorption, classification de Brunauer

Pour caractériser l'adsorption, nous utilisons des lois décrivant la quantité de matière adsorbée en fonction de la concentration des corps en phase fluide et de la température de l'adsorbant. On appelle *isotherme d'adsorption* la loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en phase fluide à température constante.

Brunauer a classé les différentes isothermes en cinq types, en fonction de leur allure (figure 1.4) :

- Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption mono-couche. Ils sont généralement obtenus dans des adsorbants micro-poreux, dans lesquels le dépôt d'une mono-couche d'adsorbat suffit à saturer les micropores.
- Les isothermes de type II sont représentatives de l'adsorption multi-couches dans des adsorbants présentant une structure poreuse dispersée. La condensation capillaire dans les pores survient avant le phénomène de saturation.
- Les isothermes de type III correspondent au même type de systèmes que les isothermes de type II, à ceci près que les interactions adsorbat / adsorbant sont moins fortes, et que les interactions entre adsorbats sont plus fortes.
- Les isothermes de type IV suggèrent la formation de deux couches, soit sur une surface plane, soit sur les parois de pores de diamètre élevé par rapport au diamètre moléculaire.
- Les isothermes de type V correspondent au même type de systèmes que les isothermes de type I, à la différence près que les phénomènes d'attraction entre adsorbats sont alors plus importants.

Il existe de nombreuses relations décrivant les isothermes d'adsorption provenant de modèles thermodynamiques ou cinétiques [Ruthven (1984) ; Crittenden et Thomas (1998) ; Talu et Myers (1988)], mais il est courant d'utiliser les relations découlant des modèles les plus simples et d'étendre leur utilisation à des cas plus complexes. Les modèles décrits par la suite sont donc les plus simples et les plus couramment employés dans la littérature concernant la modélisation des procédés d'adsorption. On distinguera les systèmes *mono-constituants* (constitués d'un seul adsorbat) des systèmes *multi-constituants* (constitués de plusieurs adsorbats). Dans ce dernier cas, les interactions entre les molécules adsorbées de nature différente influe sur les équilibres d'adsorption.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

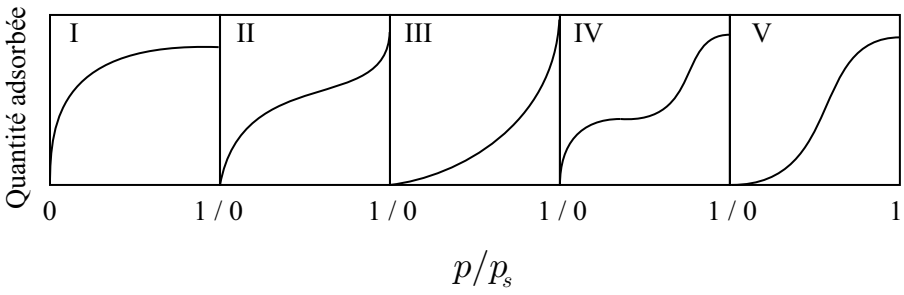


FIG. 1.4 – *Classification de Brunauer des isothermes, d'après Ruthven (1984). (p : pression partielle d'adsorbat en phase fluide, p_s : pression partielle d'adsorbat à saturation).*

1.2.3 Équilibres d'adsorption mono-constituant

i. Approche thermodynamique de l'équilibre d'adsorption

L'approche thermodynamique du phénomène d'adsorption est basée sur la thermodynamique d'équilibre des phases, en considérant la couche adsorbée comme une phase distincte au sens thermodynamique. Dans la littérature, on considère parfois la couche de surface, constituée de la phase adsorbée et de l'adsorbant, comme une unique phase possédant les propriétés d'une solution [Ruthven (1984), p.62]. Mais on considère le plus souvent – point de vue de Gibbs – que l'adsorbant est inerte. Ses propriétés thermodynamiques et géométriques sont alors indépendantes de la température et de la pression. Les seules molécules adsorbées forment une phase distincte, et l'adsorbant a pour seul effet d'imposer un champ de forces d'interaction [Ruthven (1984), p.62].

La phase adsorbée est généralement considérée comme une phase bidimensionnelle. Cette approximation revient à considérer que les interactions latérales entre molécules en phase adsorbée correspondent aux interactions entre molécules confinées dans une unique couche parallèle à la surface d'adsorbant. Cette hypothèse est satisfaisante pour des taux de recouvrement n'excédant pas la formation d'une mono-couche, mais elle peut être mise à mal lors d'une adsorption multi-couche [Myers et Prausnitz (1965)].

Puisque l'adsorption est un phénomène surfacique, on remplace la notion de volume de la phase adsorbée par la notion de surface d'adsorbant occupée $\mathcal{A}$. De même, la notion tridimensionnelle de pression volumique admet un analogue bidimensionnel : la pression d'étalement π, définie comme le rapport de la variation d'énergie interne de la phase adsorbée sur la variation de la surface d'adsorbant occupée.

L'isotherme d'adsorption de Gibbs découle de la relation suivante [Ruthven (1984), p.67] :

$$\mathcal{A}\mathrm{d}\pi = n_s \mathrm{d}\mu^{ads} \tag{1.5}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

avec n_s la quantité de matière adsorbée et μ^{ads} le potentiel chimique de l'adsorbat en phase adsorbée.

En considérant l'équilibre entre la phase adsorbée et une phase gazeuse respectant l'équation d'état des gaz parfaits, la relation précédente donne :

$$\begin{aligned} \mathcal{A}\mathrm{d}\pi &= n_s \mathrm{d}\mu^{gaz} \\ \mathcal{A}\mathrm{d}\pi &= n_s RT \frac{\mathrm{d}p}{p} \\ \mathcal{A}\left(\frac{\partial \pi}{\partial p}\right)_T &= \frac{RT}{p} n_s \end{aligned} \tag{1.6}$$

avec μ^{gaz} le potentiel chimique de l'adsorbat en phase gazeuse, p la pression d'adsorbat en phase gazeuse, n_s la quantité de matière adsorbée, R la constante des gaz parfaits et T la température du système.

On montre qu'en couplant une loi d'équilibre, reliant la concentration en phase fluide et la concentration en phase adsorbée, et l'isotherme de Gibbs, reliant la pression d'étalement à la concentration en phase adsorbée, on obtient une relation analogue à une équation d'état bidimensionnelle.

En appliquant la démarche inverse, on obtient une loi d'équilibre en supposant qu'a priori la phase bidimensionnelle respecte une équation d'état, et en employant l'isotherme de Gibbs [Eq. (1.6)].

ii. Loi de Henry

Lors de l'adsorption sur une surface uniforme à faible concentration, les molécules d'adsorbat sont isolées de leurs voisines. La phase adsorbée se comporte alors comme un gaz bidimensionnel, tandis qu'à forte concentration, elle se comporte comme un liquide [Talu et Myers (1988)].

En considérant que la phase adsorbée suit l'équation d'état bidimensionnelle analogue à celle des gaz parfaits, on a :

$$\pi \mathcal{A} = n_s RT \tag{1.7}$$

Ceci, couplé avec l'isotherme de Gibbs [Eq. (1.6)], donne :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \pi}{\partial p}\right)_T &= \frac{\pi}{p} \\ \pi &= K' p \\ q \equiv \frac{n_s}{\mathcal{A}} &= \frac{K' p}{RT} \end{aligned} \tag{1.8}$$

La relation d'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide est alors linéaire. Par analogie avec les systèmes gaz/liquide, on parle de loi de Henry.

$$q = Kc \tag{1.9}$$

avec q la concentration en phase adsorbée, c la concentration en phase fluide, et K la constante de Henry.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

iii. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est basée sur le modèle d'adsorption le plus simple représentant la formation d'une couche unique – il représente de façon satisfaisante les isothermes de type I. Ce modèle a été initialement développé pour représenter les phénomènes de chimisorption sur des sites d'adsorption localisés. S'il fut tout d'abord mis en place sur la base de considérations cinétiques (égalité des vitesses d'adsorption et de désorption), il possède néanmoins une signification thermodynamique [Ruthven (1984), p.68] : il peut en effet se déduire de l'équation de Gibbs couplée à une équation d'état bidimensionnelle du type : $\pi(\mathcal{A} - \beta) = n_s RT$.

Les hypothèses du modèle de Langmuir sont les suivantes :

- les molécules sont adsorbées sur un nombre fini de sites localisés ;
- une seule molécule peut s'adsorber par site ;
- tous les sites sont énergétiquement équivalents ;
- les interactions entre les molécules adsorbées et leur voisines sont négligées.

Dans le cas de l'adsorption mono-constituant, l'isotherme d'adsorption de Langmuir s'écrit :

$$\frac{q}{q^s} = \frac{bp}{1 + bp} \tag{1.10}$$

où q est la concentration en phase adsorbée, q^s la concentration de la phase adsorbée à saturation, p la pression partielle d'adsorbat en phase fluide, et b la constante d'équilibre de Langmuir.

iv. Autres lois usuelles

Selon Talu et Myers (1988), dans le cas limite d'une pression tendant vers zéro, l'isotherme d'adsorption d'un gaz pur doit être équivalente à la loi de Henry. La pente à l'origine de l'isotherme d'adsorption d'un gaz pur – paramètre caractérisant les interactions entre une molécule et la surface – doit donc être définie et positive. Si cette condition est remplie par l'isotherme de Langmuir, nous allons voir que certaines lois utilisées dans la littérature ne la respectent pas.

Isotherme de Freundlich

$$q = Kp^{\alpha} \tag{1.11}$$

Cette isotherme présente une singularité lorsque $\alpha < 1$: sa pente à l'origine est infinie [Talu et Myers (1988)].

Isotherme de Sips

$$\frac{q}{q^s} = \frac{bp^{\alpha}}{1 + bp^{\alpha}} \tag{1.12}$$

De même que pour l'isotherme de Freundlich, cette isotherme a une pente à l'origine infinie lorsque $\alpha < 1$ [Talu et Myers (1988)].

Isotherme de Toth

$$\frac{q}{q^s} = \frac{p}{(b + p^\alpha)^{1/\alpha}} \tag{1.13}$$

La pente à l'origine de cette isotherme est définie et positive, mais sa dérivée seconde présente une singularité à l'origine lorsque $\alpha < 1$:

$$\lim_{p \to 0} \frac{\mathrm{d}^2 q}{\mathrm{d}p^2} = -\infty$$

1.2.4 Équilibre d'adsorption multi-constituant

On peut classer en différents groupes les méthodes employées pour exprimer des lois d'équilibre d'adsorption multi-constituant [Sircar et Myers (1973)].

i. Extension des isothermes des cas mono aux cas multi-constituant

L'extension aux cas multi-constituant des relations obtenues pour des gaz purs permet de déduire les paramètres d'équilibre multi-constituant des isothermes des gaz purs. Si cette approche est courante dans la littérature (elle donne des équations analytiques d'équilibre), il convient de respecter certaines propriétés afin de conserver une certaine validité thermodynamique.

Selon Talu et Myers (1988), il doit y avoir continuité entre les isothermes d'un mélange de n_c constituants et celles d'un mélange de $(n_c - 1)$ constituants : lorsque la fraction molaire d'un adsorbat tend vers zéro, les isothermes du mélange de n_c constituants doivent être équivalentes aux isothermes du mélange de $(n_c - 1)$ adsorbats.

Ainsi, le modèle de Langmuir peut être étendu au cas multi-constituant, en restant valide thermodynamiquement :

$$\frac{q_i}{q_i^s} = \frac{b_i p_i}{1 + \sum_{j=1}^{n_c} b_j p_j} \tag{1.14}$$

Da Silva et Rodrigues (2001) proposent une extension de l'isotherme de Toth au cas multi-constituant :

$$q_i = \frac{q_i^s b_i c_i^*}{\left[1 + \sum_{j=1}^{n_c} \left(b_j c_j^*\right)^\alpha\right]^{\frac{1}{\alpha}}} \tag{1.15}$$

Cependant, lorsque le paramètre d'hétérogénéité α est inférieur à l'unité, on a :

$$\left.\frac{\partial q_i}{\partial c_j^*}\right|_{j \neq i} = -\frac{q_i^s b_i c_i^* \left(b_j c_j^*\right)^\alpha}{c_j^* \left[1 + \sum_{m=1}^{n_c} \left(b_m c_m^*\right)^\alpha\right]^{\frac{1+\alpha}{\alpha}}} \qquad \Rightarrow \qquad \lim_{c_j^* \to 0} \left.\frac{\partial q_i}{\partial c_j^*}\right|_{j \neq i} = +\infty \tag{1.16}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

On trouve couramment dans la littérature des isothermes de Sips étendus au cas multi-constituant : on parle de modèle de *Langmuir-Freundlich étendu*. Ce type d'isothermes présente le même problème que les isothermes de Toth étendues au cas multi-constituant.

ii. Méthodes thermodynamiques

Les méthodes thermodynamiques d'extension des isothermes d'adsorption des gaz purs à un mélange sont indépendantes du type de données d'équilibre des gaz purs (lois cinétiques, thermodynamiques ou données expérimentales).

Certaines méthodes sont basées sur la loi de Raoult [Sircar et Myers (1973)]. Le postulat de base est que la phase adsorbée forme une solution idéale. On parle de théorie I.A.S. (Ideal Adsorbed Solution). Cette hypothèse peut toutefois être levée en considérant des coefficients d'activité permettant de représenter une phase adsorbée non-idéale [Talu et Zwiebel (1986) ; Tondeur et al. (2004)].

Les isothermes ainsi obtenues ne présentent pas toutes une expression analytique, et doivent alors être résolues numériquement.

1.3 Phénomènes de transfert de matière dans un solide poreux adsorbant

Nous venons de voir le phénomène d'adsorption. Cependant, les données concernant les équilibres d'adsorption ne suffisent pas à choisir un solide adsorbant pour une séparation donnée. En effet, les molécules d'adsorbat ne se contentent pas de s'adsorber dans le solide : elles s'y déplacent aussi, ne serait-ce que pour atteindre un site d'adsorption libre.

L'objectif de cette partie est donc de décrire les différents phénomènes impliqués dans le transfert de matière en milieu poreux adsorbant. Le transfert de matière peut se faire selon différents mécanismes suivant certaines propriétés physiques et géométriques du système, telles que la dimension des pores ou la concentration d'adsorbat.

1.3.1 Phénomènes de transfert de matière dans les macropores et les mésopores

On recense quatre principaux mécanismes de transfert de matière dans les macropores. Trois mécanismes sont des phénomènes de diffusion : la diffusion moléculaire, la diffusion de Knudsen et la diffusion de surface (figure 1.5). Le quatrième est un mécanisme convectif : l'écoulement de Poiseuille.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

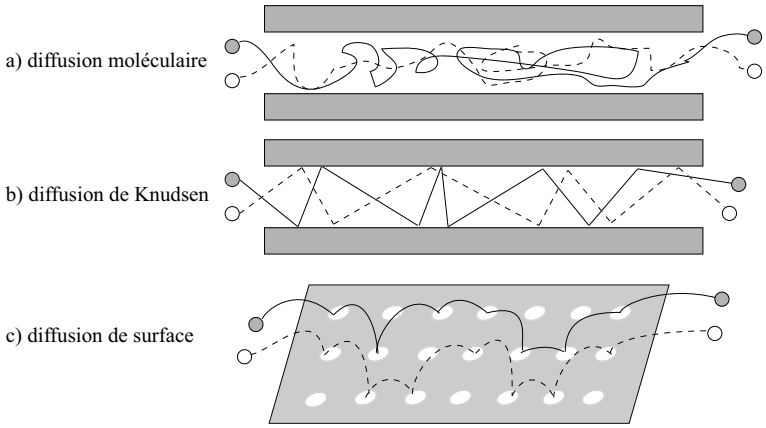


FIG. 1.5 – *Modèle de transfert de matière dans les macropores : (a) diffusion moléculaire, (b) diffusion de Knudsen et (c) diffusion de surface. D'après Krishna (1993).*

i. Diffusion moléculaire

Lorsque le diamètre des pores est très supérieur à la taille des molécules, ou lorsque la pression est élevée, le libre parcourt moyen, i.e. la distance moyenne parcourue entre deux collisions moléculaires, est faible par rapport au diamètre des pores. Ainsi, la résistance au transfert de matière due aux collisions intermoléculaires est prépondérante. Le transfert de matière ne se fait alors que par diffusion moléculaire (figure 1.5.a).

Pour un mélange gazeux binaire A/B, l'équation de Chapman-Enskog, basée sur la théorie cinétique des gaz, donne :

$$D^m_{AB} = C\,T^{3/2}\frac{\sqrt{\frac{M_A+M_B}{M_A M_B}}}{P\,\sigma^2_{AB}\Omega_D} \tag{1.17}$$

avec

- D^m_{AB} : diffusivité moléculaire du binaire A/B (selon le formalisme de Fick) [$\mathrm{cm^2.s^{-1}}$]
- $C = 1{,}8583 \times 10^{-3}$ d'après Bird et al. (2002), et $C = 1{,}58 \times 10^{-3}$ d'après Ruthven (1984).
- T : température absolue [K]
- P : pression totale [atm]
- $\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$: diamètre de collision (Lennard-Jones) (valeurs tabulées dans Bird et al. (2002), ou $\sigma_i = 1{,}18 v^{1/3}_{m,i}$ avec $v_{m,i}$ le volume molaire en $\mathrm{mL.mol^{-1}}$) [Å]
- Ω_D : paramètre de Lennard-Jones [-], fonction de $k_B T/\varepsilon_{AB}$, avec $\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B}$, ε_A et ε_B étant des paramètres de Lennard-Jones dont les valeurs sont tabulées dans Bird et al. (2002)

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

- M_i : masse molaire du composant i [g.mol^{-1}]

Cette diffusivité moléculaire est généralement employée dans des modèles basés sur la loi de Fick comme dans ceux basés sur la théorie de Maxwell-Stefan.

ii. Diffusion de Knudsen

Lorsque le diamètre moyen des pores est du même ordre de grandeur que la taille des molécules, ou lorsque la pression est faible, le libre parcourt moyen est supérieur au diamètre moyen des pores. Les collisions entre les molécules et les parois des pores sont alors plus fréquentes que les collisions inter-moléculaires. On parle alors de diffusion de Knudsen (figure 1.5.b).

La diffusivité de Knudsen est estimée à l'aide de l'expression suivante [Kärger et Ruthven (1992), p.99] :

$$D_{Ki} = 97\, r \sqrt{\frac{T}{M_i}} \tag{1.18}$$

avec

- D_{Ki} : diffusivité de Knudsen du constituant i (selon le formalisme de Fick) [m^2.s^{-1}]
- r : rayon moyen des pores [m]
- R : constante des gaz parfaits = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}
- T : température [K]
- M_i : masse molaire du constituant i [g.mol^{-1}]

Ce mécanisme ne dépendant pas des collisions inter-moléculaires, la diffusivité de Knudsen varie peu avec la température. C'est aussi la raison pour laquelle D_{Ki} est indépendante de P dans la gamme de pression dans laquelle la diffusion de Knudsen est significative.

Tout comme la diffusion moléculaire, la diffusivité de Knudsen est inversement proportionnelle à la racine carré de la masse molaire.

iii. Diffusion de surface

La diffusion moléculaire ainsi que celle de Knudsen sont toutes deux des phénomènes de transport de matière en phase gazeuse. Aux effets de ces deux phénomènes, il convient parfois d'ajouter l'influence du phénomène de diffusion dans la phase adsorbée à la surface du solide : on parle de diffusion de surface [Ruthven (1984), p.137 ; Krishna et Wesselingh (1997)]. C'est un phénomène activé de sauts d'un « site d'adsorption » – région de faible énergie – à un site voisin (figure 1.5.c).

Bien que la mobilité de la phase adsorbée soit faible par rapport à celle de la phase gazeuse, la concentration y est beaucoup plus élevée. Pour cette raison, la contribution de la diffusion de surface au flux de matière devient importante lorsque l'épaisseur de la phase adsorbée est grande par rapport au rayon du pore,

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

i.e. lorsque le diamètre moyen des pores est faible et que la température est proche de la température d'ébullition de l'espèce étudiée.

La diffusion de surface est souvent considérée comme un mécanisme activé [Ruthven (1984), p.138]. Les variations de diffusivité de surface liées aux variations de température sont alors représentées par la relation suivante :

$$D^s = D^{s*} \mathrm{e}^{-E/RT} \tag{1.19}$$

avec

- D^s : diffusivité de surface [$\mathrm{m}^2.\mathrm{s}^{-1}$]
- D^{s*} : facteur pré-exponentiel [$\mathrm{m}^2.\mathrm{s}^{-1}$]
- E : énergie d'activation [$\mathrm{J.mol}^{-1}$]
- R : constante des gaz parfaits = 8,314 $\mathrm{J.mol}^{-1}.\mathrm{K}^{-1}$
- T : température [K]

iv. Écoulement de Poiseuille

Tout gradient de pression dans la particule entraîne un écoulement réputé laminaire à travers les macropores [Ruthven (1984), p.140].

Ce flux convectif s'exprime à l'aide de l'équation de Poiseuille, qui peut s'écrire formellement comme la loi de diffusion de Fick, en utilisant la diffusivité équivalente suivante [Ruthven (1984), p.140 ; Kärger et Ruthven (1992), p.100] :

$$D^v = \frac{P r^2}{8\,\mu} \tag{1.20}$$

avec

- D^v : diffusivité équivalente [$\mathrm{m}^2.\mathrm{s}^{-1}$]
- P : pression totale [Pa]
- r : rayon moyen des pores [m]
- μ : viscosité [Pa.s]

D'autres auteurs utilisent la loi de Darcy pour exprimer la densité de flux convectif $\mathbf{N}_i^V$ [Sotirchos (1989) ; Serbezov et Sotirchos (1997)] :

$$\mathbf{N}_i^V = -\frac{x_i B_0 P}{\mu RT} \nabla P \tag{1.21}$$

avec B_0 la perméabilité d'un pore [m^2], et x_i la fraction molaire en constituant i.

En prenant $B_0 = \frac{r^2}{8}$, les équations (1.20) et (1.21) sont équivalentes dans le cas de pores cylindriques [Sotirchos (1989) ; Krishna et Wesselingh (1997)]. En tenant compte de la géométrie des pores [Serbezov et Sotirchos (1998)], on obtient :

$$B_0 = \frac{\varepsilon_p r^2}{\tau 8} \tag{1.22}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

avec ε_p la macro-porosité du grain et τ le facteur de tortuosité.

La viscosité μ du mélange gazeux peut être estimée à l'aide de la formule semi-empirique de Wilke [Bird et al. (2002), p.27 ; Serbezov et Sotirchos (1998)] :

$$\mu = \sum_{i=1}^{n_c} \frac{x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^{n_c} x_j \Phi_{i,j}} \tag{1.23}$$

où le paramètre adimensionnel $\Phi_{i,j}$ s'exprime :

$$\Phi_{i,j} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{1/4}\right]^2$$

1.3.2 Phénomènes de diffusion intra-cristalline

Considérons une molécule d'adsorbat située dans un milieu micro-poreux tel que des cristaux de zéolithe. Quelle que soit sa position dans le cristal, la molécule ne peut échapper au champ de force exercé par la surface du solide adsorbant. Or, dans les macropores ou les mésopores, seule la phase adsorbée est soumise à ce type de forces. C'est pourquoi certains auteurs [Kärger et Ruthven (1992) ; Krishna et Wesselingh (1997)] assimilent la totalité de la matière contenue dans les micropores à une unique phase « adsorbée ».

Afin de se déplacer dans cette phase unique, la molécule d'adsorbat procède à des sauts d'une région de basse énergie – site d'adsorption – à une autre. La molécule doit franchir une barrière énergétique à chaque saut : c'est donc un phénomène activé. Ce mécanisme tridimensionnel est analogue au mécanisme bidimensionnel de diffusion de surface. Si l'on parle parfois de diffusion dans les micropores ou intra-cristalline, ce phénomène n'est généralement pas différencié de celui de diffusion de surface. Ainsi l'appellation « diffusion de surface » est employée dans la littérature pour décrire tout phénomène diffusif en phase adsorbée, et entre autre pour la diffusion intra-cristalline.

Tout comme dans le cas bidimensionnel de diffusion de surface, la dépendance de la diffusivité intra-cristalline vis-à-vis de la température est représentée par la relation suivante [Jolimaitre (1999)] :

$$D^c = D^{c*} \mathrm{e}^{-E/RT} \tag{1.24}$$

avec

- D^c : diffusivité intra-cristalline [$\mathrm{m^2.s^{-1}}$]
- D^{c*} : facteur pré-exponentiel [$\mathrm{m^2.s^{-1}}$]
- E : énergie d'activation [$\mathrm{J.mol^{-1}}$]
- R : constante des gaz parfaits = 8,314 $\mathrm{J.mol^{-1}.K^{-1}}$
- T : température [K]

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, après une brève description des principaux solides adsorbant, nous nous sommes penchés sur les différents phénomènes intervenant en présence de molécules d'adsorbat dans un milieu poreux adsorbant. Se pose à présent le problème de prise en compte de ces phénomènes lors de la modélisation d'un lit d'adsorbant. Cela fait l'objet des prochains chapitres.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Chapitre 2

Adsorption sur lit fixe : modèles isothermes et isobares

Nous avons vu dans le chapitre précédent les différents phénomènes survenant dans un solide poreux adsorbant. Nous allons à présent changer d'échelle pour nous placer au niveau d'une colonne d'adsorption. C'est en effet l'élément central de tous les procédés de séparation par adsorption sur lit fixe.

La modélisation dynamique d'une colonne d'adsorption consiste à décrire mathématiquement l'ensemble des phénomènes se produisant dans le lit, en établissant les bilans pour chaque phase le long du lit. Dans ce chapitre, nous nous limitons aux systèmes isothermes dans lesquels les pertes de charge sont négligeables, si bien que les bilans de matière suffisent à décrire le système. Les phénomènes de transfert d'énergie et de quantité de mouvement sont traités à part dans le chapitre 3.

Les modèles de colonnes d'adsorption, et plus particulièrement les modèles intra-particulaires, font l'objet de très nombreuses études. La littérature dans ce domaine ressemble à une bibliothèque de modèles dans laquelle chacun doit choisir le modèle le plus adapté à son cas de figure.

La fiabilité n'est pas le seul critère de choix d'un modèle. Pour être efficace, ce dernier doit aussi être facile et rapide à simuler. Les modèles les plus rigoureux et les plus précis sont généralement les plus complexes et les plus difficiles à résoudre. C'est pourquoi on trouve dans la littérature différentes simplifications qui accélèrent la résolution numérique du modèle, mais en réduisent aussi le champ d'application. Il s'agit donc de trouver un compromis entre rapidité et flexibilité.

L'objectif de cette partie n'est pas de dresser une liste exhaustive des modèles existants – un ouvrage complet serait nécessaire à une telle entreprise –, mais

plutôt de décrire les modèles les plus représentatifs des différentes approches rencontrées dans la littérature, ainsi que les avantages et les inconvénients de chacun.

Ce chapitre s'appuie sur une description multi-échelle de la colonne. On rencontre différentes phases dans le lit d'adsorbant, présentant des longueurs caractéristiques très différentes. On considère deux types de colonnes : celles remplies de grains monodisperses, i.e. des grains ne présentant qu'une seule structure poreuse, et celles remplies de grains bidisperses, i.e. des grains présentant deux structures poreuses (voir chapitre 1, p.8).

Dans le cas d'une particule monodisperse (voir figure 2.1), on dénombre trois phases : la phase extra-granulaire, la phase gazeuse intra-granulaire et la phase adsorbée. A ces trois phases correspondent deux coordonnées spatiales : celle associée au lit, z, et celle associée au grain, r_p.

Dans le cas d'une particule bidisperse (voir figure 2.2), on dénombre également trois phases : la phase extra-granulaire, la phase gazeuse macro-poreuse et la phase adsorbée dans le cristal. A ces phases correspondent cette fois trois coordonnées spatiales : celle associée au lit, z, celle associée au grain, r_p, et celle associée au cristal micro-poreux, r_c.

Remarque : Certains auteurs [Ruckenstein et al. (1971)] considèrent deux phases intra-granulaires supplémentaires dans les adsorbants bidisperses : une phase adsorbée à la surface des macropores, et une phase gazeuse dans les micropores.

Nous décrivons dans un premier temps la phase extra-granulaire – indépendemment du choix de l'adsorbant – puis les phases intra-granulaires dans le cas de grains monodisperses, et enfin les modèles de grains bidisperses.

2.1 Modélisation de la phase extra-granulaire

Afin d'établir les bilans en phase extra-granulaire, il convient de représenter l'écoulement de cette phase dans un lit fixe. Malgré leur nombre, la quasi-totalité des modèles de colonnes d'adsorption admettent que l'écoulement dans la colonne est de type piston, avec ou sans dispersion axiale.

En suivant cette logique, nous nous intéressons dans un premier temps à l'écoulement dans un lit fixe, puis aux bilans en phase extra-granulaire.

2.1.1 Écoulement dans un lit fixe

Avant de voir comment modéliser un écoulement piston dispersif dans un lit fixe, nous devons nous assurer que ce lit est bien fixe et non fluidisé : le fluide ne doit pas dépasser une certaine vitesse appelée *vitesse limite de fluide*.

i. Vitesse limite de fluide

Une vitesse de fluide excessive dans le lit peut entraîner un phénomène d'attrition dû au mouvement des particules. C'est pourquoi, selon Jain et al. (2003),

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

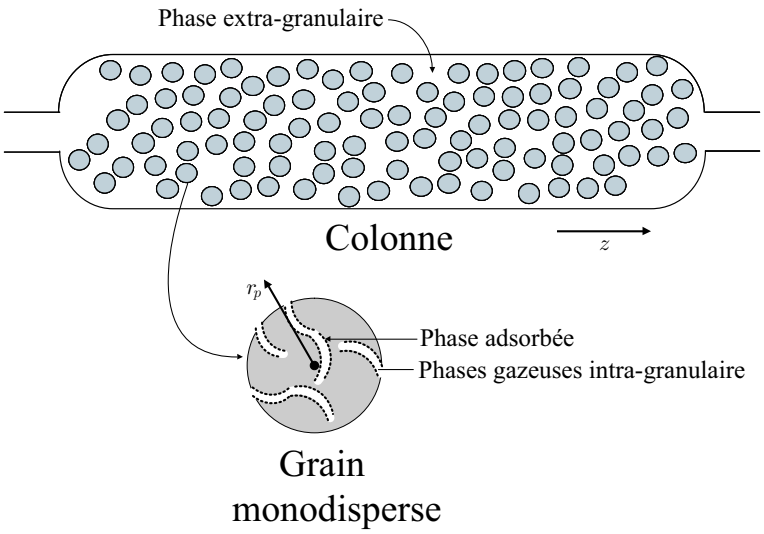


FIG. 2.1 – *Les différentes phases présentes dans un lit d'adsorbant monodisperse.*

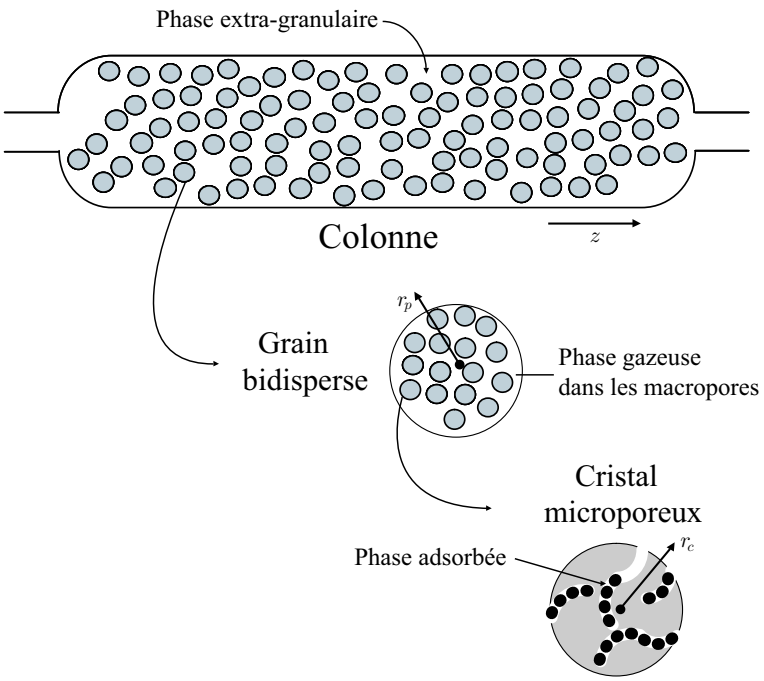


FIG. 2.2 – *Les différentes phases présentes dans un lit d'adsorbant bidisperse.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

le diamètre du lit doit être choisi de manière à ce que la vitesse du fluide v soit inférieure ou égale à 70% de la vitesse minimale de fluidisation v_{mf}, i.e. la vitesse limite d'injection du gaz pour laquelle les particules sont en suspension. Ruthven [Ruthven (1984) (p.208)], quant à lui, préconise de ne pas dépasser 80% de la vitesse minimale de fluidisation, soit :

$$v_{max} = 0{,}8\, v_{mf} \approx 6.10^{-4} g \frac{(2R_p)^2}{\mu}(\rho - \rho_f) \tag{2.1}$$

où v_{max} est la vitesse interstitielle maximale en $\mathrm{m.s^{-1}}$, v_{mf} la vitesse interstitielle minimale de fluidisation en $\mathrm{m.s^{-1}}$, g l'accélération gravitationnelle terrestre ($g = 9{,}81\,\mathrm{m.s^{-2}}$), R_p le rayon moyen des grains en m, μ la viscosité du fluide en $\mathrm{g.cm^{-1}.s^{-1}}$, ρ la masse volumique de l'adsorbant en $\mathrm{kg.m^{-3}}$, et ρ_f la masse volumique du fluide en $\mathrm{kg.m^{-3}}$.

Pour de l'azote à 293 K ($\mu = 1{,}754 \times 10^{-4}\,\mathrm{g.cm^{-1}.s^{-1}}$), en considérant des grains d'adsorbant de rayon $R_p = 1\,\mathrm{mm}$ et de masse volumique $\rho = 1100\,\mathrm{kg.m^{-3}}$, on obtient une vitesse interstitielle maximale v_{max} de l'ordre de 0,15 $\mathrm{m.s^{-1}}$.

ii. Dispersion axiale

Le comportement d'un écoulement de fluide dans un milieu poreux présente un écart avec le comportement d'un écoulement convectif pur. Cet écart est le résultat des effets combinés du mouvement brownien – diffusion moléculaire – et des variations locales de la vitesse interstitielle provoquées par les obstacles rencontrés par le fluide en écoulement. On parle de phénomène de *dispersion*.

Le déplacement global d'un élément de fluide est le résultat d'une série de déplacements dus aux effets combinés de la vitesse interstitielle moyenne et des phénomènes aléatoires décrits ci-dessus. En supposant que chaque déplacement aléatoire est indépendant du précédent, on peut représenter le phénomène de dispersion à l'aide d'une loi de type diffusion. On en déduit le modèle d'écoulement piston à dispersion axiale : il repose sur la superposition d'un écoulement piston convectif et d'une dispersion obéissant formellement à la loi de Fick. Dans ce modèle, l'ensemble des phénomènes dispersifs est représenté par un unique paramètre : le coefficient effectif de dispersion axiale $D_{ax,i}$.

D'après ce modèle, la densité de flux axial F_i dans le lit est donnée par :

$$F_i = v c_i - D_{ax,i}\, c_t \frac{\partial x_i}{\partial z} \tag{2.2}$$

où v est la vitesse interstitielle du fluide, c_i la concentration du constituant i en phase fluide, c_t la concentration totale de la phase fluide et x_i la fraction molaire du constituant i en phase fluide.

Remarque : Le flux dispersif est exprimé en fonction du gradient de fraction molaire [Choong et al. (1998)] et non pas en fonction du gradient de concentration comme l'écrivent certains auteurs. Cette formulation permet d'avoir un flux dispersif nul sur l'ensemble du fluide ; le phénomène de dispersion n'a d'influence que

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

sur l'écoulement des espèces les unes par rapport aux autres, et non sur l'écoulement de l'ensemble du fluide.

En pratique, il convient de minimiser le phénomène de dispersion : il est indésirable puisqu'il réduit l'efficacité de la séparation.

Alors que le phénomène de dispersion radiale est généralement négligé, le coefficient effectif de dispersion axiale $D_{ax,i}$ est généralement estimé à l'aide de corrélations [Edwards et Richardson (1968)] :

$$D_{ax,i} = \overbrace{0{,}73\, D_i^m}^{\substack{\text{diffusion}\\ \text{moléculaire}}} + \frac{\overbrace{vR_p}^{\substack{\text{présence}\\ \text{d'obstacles}}}}{1 + \frac{9{,}7 D_i^m}{2vR_p}} \qquad \begin{cases} 0{,}008 < \mathrm{Re} < 50 \\ 0{,}0188 < R_p < 0{,}3 \text{ cm} \end{cases} \tag{2.3}$$

où D_i^m est la diffusivité moléculaire du constituant i en $\mathrm{m^2.s^{-1}}$, v la vitesse interstitielle du fluide en $\mathrm{m.s^{-1}}$ et R_p le rayon moyen des grains en m.

On utilise un unique coefficient de dispersion axiale D_{ax} dans le cas d'un mélange binaire, et dans les cas où la vitesse est suffisamment élevée pour que les effets de la diffusion moléculaire soient négligeables.

Pour un mélange binaire N_2/CO_2 à 298,2 K et 1 atm ($D^m = 1{,}65\times10^{-5}\,\mathrm{m^2.s^{-1}}$) s'écoulant avec une vitesse interstitielle de $v = 0{,}1\,\mathrm{m.s^{-1}}$ dans un lit de particules de rayon $R_p = 1\,\mathrm{mm}$, on obtient un coefficient de dispersion axiale D_{ax} de l'ordre de $7 \times 10^{-5}\,\mathrm{m^2.s^{-1}}$.

2.1.2 Bilan de matière en phase extra-granulaire

Les bilans de matière en phase extra-granulaire ne se différencient les uns des autres qu'en ce qui concerne la dispersion axiale. Certains auteurs négligent le terme de dispersion axiale, d'autres l'expriment de manière simplifiée en supposant la concentration totale en phase extra-granulaire c_t uniforme dans la colonne. L'expression la plus générale du bilan de matière, obtenu en exprimant le terme de dispersion axiale en fonction des fractions molaires, conformément à la méthode de Choong et al. (1998), est la suivante :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}\left(v c_i - D_{ax} c_t \frac{\partial x_i}{\partial z}\right) - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\,\varepsilon_p\, a_s^p\, N_i^{grain} \tag{2.4}$$

avec

- $\frac{\partial c_i}{\partial t}$: terme d'accumulation
- $-\frac{\partial (v c_i)}{\partial z}$: terme convectif
- $\frac{\partial}{\partial z}\left(D_{ax} c_t \frac{\partial x_i}{\partial z}\right)$: terme dispersif
- $-\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\,\varepsilon_p\, a_s^p\, N_i^{grain}$: terme d'échange entre la phase extra-granulaire et les phases intra-particulaires.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Remarques :

- si les particules d'adsorbant sont sphériques, alors $a_s^p \equiv \frac{S_p}{V_p} = \frac{3}{R_p}$
- si la dispersion axiale est négligeable, alors $D_{ax} = 0$
- si la pression et la température du fluide sont uniformes dans le long de la colonne, alors $D_{ax} c_t \frac{\partial x_i}{\partial z} = D_{ax} \frac{\partial c_i}{\partial z}$
- si la quantité d'adsorbat est très faible (dilution dans un inerte), alors la variation de vitesse due à l'adsorption des produits est négligeable, et $\frac{\partial v c_i}{\partial z} = v \frac{\partial c_i}{\partial z}$

On utilise les conditions limites de Danckwerts modifiées par Choong et al. (1998). La première condition limite découle de l'égalité des flux de part et d'autre de l'entrée de la colonne. En ne considérant les termes liés à la dispersion axiale que du côté intérieur de la colonne, on obtient :

$$D_{ax}\ c_t(z=0^+)\frac{\partial x_i}{\partial z}\bigg|_{z=0^+} = v(z=0^+)c_i(z=0^+) - v(z=0^-)c_i(z=0^-) \quad (2.5)$$

La seconde condition limite est obtenue en considérant qu'en sortie du lit le fluide n'est plus en contact avec le solide adsorbant, donc qu'il n'y a plus de séparation : on suppose que la composition ne varie plus selon z.

$$\frac{\partial x_i}{\partial z}\bigg|_{z=L^-} = 0 \quad (2.6)$$

Le bilan matière global, permettant d'exprimer la vitesse du fluide, s'écrit :

$$\frac{\partial c_t}{\partial t} = -\frac{\partial (v c_t)}{\partial z} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \sum_{i=1}^{n_c} \varepsilon_p\, a_s^p\, N_i^{grain} \quad (2.7)$$

Ce dernier bilan admet la condition limite suivante en entrée de colonne :

$$v(z=0^+)c_t(z=0^+) = v(z=0^-)c_t(z=0^-) \quad (2.8)$$

2.2 Modélisation des phases intra-granulaires : hypothèse d'équilibre local

Le point le plus étudié dans la littérature concerne la description des phénomènes de transport dans le solide adsorbant. En effet, la description rigoureuse de ces phénomènes conduit à une multiplication des coordonnées spatiales – une échelle pour le lit, une autre pour le grain et éventuellement une troisième pour le cristal –, et entraîne des temps de résolution élevés.

L'hypothèse permettant de simplifier au maximum le modèle consiste à négliger les résistances au transfert de matière, en supposant qu'un équilibre local instantané s'établit en tout point de la colonne. Shendalman et Mitchell (1972) ont

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

développé un modèle basé sur la théorie d'équilibre pour l'adsorption de traces, en supposant un écoulement de type piston pur et des lois d'équilibre linéaires. Chan et al. (1981) ont étendu ce modèle afin d'inclure l'adsorption du gaz vecteur, mais en employant encore l'hypothèse selon laquelle les espèces les plus fortement adsorbées ne sont présentes que sous forme de traces. Cette restriction a depuis été levée et on trouve toute une littérature sur la théorie d'équilibre générale [Kayser et Knaebel (1989), Subramanian et al. (1999), Rege et al. (2001), Serbezov et Sotirchos (2003), Zhang et al. (2004)]. Malgré toutes les améliorations apportées, ce modèle n'est applicable qu'aux séparations de type thermodynamique. On a alors :

$$\begin{cases} \varepsilon_p \, a_s^p \, N_i^{grain} = (1-\varepsilon_p) \frac{\partial q_i}{\partial t} \\ \\ q_i = \mathrm{f}_i(c_1, \ldots, c_{n_c}) \end{cases} \tag{2.9}$$

f_i étant la fonction donnant l'isotherme d'équilibre d'adsorption du constituant i.

2.3 Transfert de matière entre les phases extra et intra-granulaires : modèle du film

Le modèle de transfert de matière entre la phase extra-granulaire et une phase intra-granulaire généralement employé est le « modèle du film ». Dans ce modèle, la résistance au transfert de matière est concentrée dans un film de faible épaisseur, adjacent à la surface des particules, dans lequel l'unique phénomène de transport est la diffusion.

Afin d'exprimer mathématiquement ce modèle, un certain nombre d'hypothèses sont utilisées [Taylor et Krishna (1993)] :

- le bilan de matière est exprimé en régime permanent, en ne considérant que le flux de matière normal à l'interface ;
- de plus, les expressions couramment utilisées font appel à des hypothèses sur les flux de matière : soit le flux total est supposé nul (phénomène uniquement diffusif), soit le constituant A diffuse à travers un film stagnant formé de molécules de constituant B, soit les rapports des flux des différents constituants sont connus.

Le modèle basé sur un flux total nul est le plus répandu. On a alors, dans le cas d'un mélange binaire A/B :

$$N_A = -N_B = c_t k^f (x_A^0 - x_A^\delta) \tag{2.10}$$

avec N_i la densité de flux molaire du constituant i, c_t la concentration totale dans le film, et x_A^0 et x_A^δ les fractions molaires du constituant A de part et d'autre du film.

Le coefficient de transfert de matière k^f (en $\mathrm{m.s^{-1}}$) est le rapport du coefficient de diffusion dans le film sur son épaisseur. Il est calculé à l'aide de corrélations

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

comme par exemple celle de Wakao et Funazkri (1978) :

$$\mathrm{Sh} = 2{,}0 + 1{,}1\mathrm{Sc}^{1/3}\mathrm{Re}^{0,6} \qquad (3 < \mathrm{Re} < 10^4) \tag{2.11}$$

avec

- $\mathrm{Sh} \equiv \dfrac{2k^f R_p}{D^m}$: nombre de Sherwood
- $\mathrm{Sc} \equiv \dfrac{\mu}{\rho_f D^m}$: nombre de Schmidt
- $\mathrm{Re} \equiv \dfrac{2\rho_f \varepsilon v R_p}{\mu}$: nombre de Reynolds

2.4 Modélisation des phases intra-granulaires : cas d'un adsorbant monodisperse

Dans des conditions isothermes, le modèle intra-granulaire ne se compose que de bilans de matière. Nous établissons donc ces derniers dans les phases intra-granulaires, et nous présentons les conditions aux limites qui y sont associées.

Le bilan de matière en constituant i dans une particule sphérique d'adsorbant monodisperse s'écrit [Todd et Webley (2002), Serbezov et Sotirchos (2001)] :

$$(1-\varepsilon_p)\frac{\partial q_i}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial c_i^s}{\partial t} = -\frac{\varepsilon_p}{r_p^2}\frac{\partial}{\partial r_p}\left(r_p^2 N_i\right) \tag{2.12}$$

où c_i^s est la concentration en constituant i du fluide contenu dans le volume poreux du solide et N_i la densité de flux molaire [mol.m^{-2}.s^{-1}].

Conditions aux limites : La première des conditions aux limites associées au bilan intra-particulaire ci-dessus découle de la symétrie sphérique de la particule [Serbezov et Sotirchos (2001), Chahbani et Tondeur (2000)]. Elle s'écrit :

$$(\forall t,\, r_p = 0)\,, \quad (N_i)_{r_p=0} = 0 \tag{2.13}$$

Remarque : En employant cette condition, nous supposons implicitement que les conditions à la surface de la particule respectent une symétrie sphérique. Cela signifie donc que les variables intensives de la phase extra-granulaire sont uniformes au voisinage de la surface de la particule. Cela revient à considérer que la particule est ponctuelle dans le repère associé à la colonne.

La seconde condition aux limites est obtenue en supposant que l'interface entre la phase extra-granulaire et la phase intra-granulaire est à l'équilibre :

$$(\forall t,\, r_p = R_p)\,, \quad c_i^s = c_i \tag{2.14}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Interconnexion entre les phases extra-granulaire et intra-granulaire : La continuité des flux nous permet d'interconnecter la phase extra-granulaire à la phase intra-granulaire. La densité de flux de matière entre la phase extra-granulaire et les phases intra-particulaires N_i^{grain} apparaissant dans le bilan de matière en phase extra-granulaire [Eq. (2.4)] est donné par :

$$N_i^{grain} = -(N_i)_{r_p=R_p}$$

Divers modèles permettant d'exprimer la densité de flux N_i sont détaillés par la suite. Nous étudions les différents modèles de transfert de matière en tentant de répondre aux trois interrogations suivantes :

- Quels sont les mécanismes mis en jeu ?
- Comment les modéliser de la manière la plus exacte possible ?
- Comment simplifier les modèles détaillés afin de les rendre plus faciles à manipuler ?

.

2.4.1 Modèles détaillés de transfert de matière intra-particulaire

Nous avons vu précédemment (chapitre 1 , p.17) qu'en milieu poreux, on recense quatre principaux mécanismes de transfert de matière : trois phénomènes de diffusion – la diffusion moléculaire, la diffusion de Knudsen, la diffusion de surface (figure 1.5) – et l'écoulement de Poiseuille. On considère généralement que les mécanismes de diffusion moléculaire et de diffusion de Knudsen sont des phénomènes en série. La diffusion de surface et l'écoulement convectif sont quant à eux considérés comme des mécanismes agissant parallèlement l'un par rapport à l'autre et par rapport aux mécanismes de diffusions moléculaire et de Knudsen (figure 2.3). D'après cette hypothèse, la densité de flux ($\mathbf{N}_i$) d'un constituant i dans un pore, définie dans un repère fixe, s'obtient en sommant trois vecteurs de densité de flux : l'un dû aux phénomènes de diffusion en phase gazeuse ($\mathbf{N}_i^D$), un autre représentant la diffusion de surface ($\mathbf{N}_i^S$) et un dernier lié à l'écoulement de Poiseuille ($\mathbf{N}_i^V$). On a donc [Sotirchos (1989) ; Serbezov et Sotirchos (1997)] :

$$\mathbf{N}_i = \mathbf{N}_i^D + \mathbf{N}_i^S + \mathbf{N}_i^V \tag{2.15}$$

Par la suite, nous détaillons différents modèles basés sur le formalisme de Fick et permettant de représenter les divers phénomènes de transport :

– la diffusion moléculaire (i.) ;
– l'action combinée des diffusions de Knudsen et moléculaire (ii.) ;
– la diffusion de surface (iii.) ;
– l'action combinée des diffusions de surface, de Knudsen et moléculaire (iv.).

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

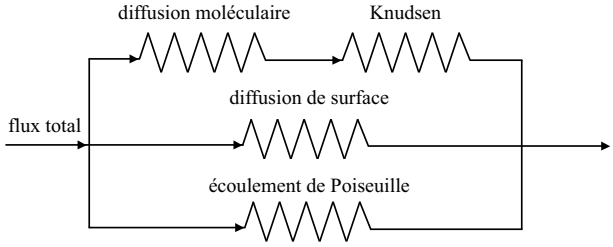


FIG. 2.3 – *Modèle électrique équivalent au transfert de matière en milieu poreux. D'après Krishna (1993).*

i. Diffusion moléculaire selon l'approche de Fick

La loi de diffusion de Fick suppose l'existence d'une relation linéaire entre la densité de flux molaire diffusif $\mathbf{J}_i$ de l'espèce i et le gradient de composition ∇x_i :

$$\mathbf{J}_i \equiv c_i(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) = -c_t D_i^m \nabla x_i \tag{2.16}$$

La densité de flux $\mathbf{J}_i$ [mol.m^{-2}.s^{-1}] est définie dans un repère mobile évoluant à la vitesse moyenne $\mathbf{v}$ du fluide, en m.s^{-1}. $\mathbf{v}_i$ est la vitesse de l'espèce i [m.s^{-1}].

La densité de flux molaire $\mathbf{N}_i$ définie dans un repère fixe est alors donnée par :

$$\mathbf{N}_i \equiv c_i \mathbf{v}_i = \mathbf{J}_i + x_i \mathbf{N}_t = -c_t D_i^m \nabla x_i + x_i \mathbf{N}_t \tag{2.17}$$

avec $\mathbf{N}_t$ la densité de flux molaire totale du fluide définie dans un repère fixe.

Les diffusivités moléculaires d'un mélange gazeux binaire peuvent être estimées à partir de la relation de Chapman-Enskog [Eq. (1.17)]. Afin d'employer la loi de Fick dans le cas d'un mélange gazeux multi-constituant, certains auteurs estiment les diffusivités moléculaires à l'aide de l'approximation de Wilke [Serbezov et Sotirchos (1997) ; Ruthven (1984), p.135 ; Bird et al. (1960), p.571] :

$$\frac{D_1^m}{1 - x_1} = \left(\sum_{j=2}^{n_c} \frac{x_j}{D_{1j}^m} \right)^{-1} \tag{2.18}$$

Cependant l'équation (2.16) n'est rigoureusement applicable qu'aux mélanges binaires ou à des espèces diluées dans un mélange multi-constituant, en l'absence de champ de force électrostatique ou centrifuge. Il est donc parfois nécessaire de disposer d'une description plus rigoureuse du phénomène de diffusion.

La théorie de Maxwell-Stefan permet une formulation plus générale de la relation constitutive du phénomène de diffusion [Krishna et Wesselingh (1997)]. Cependant, si la théorie de Maxwell-Stefan représente de façon plus rigoureuse que la loi de Fick les phénomènes de diffusion multi-constituant, elle est pourtant moins répandue. Son utilisation est en effet plus complexe car les densités de flux sont exprimées implicitement.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

ii. Action combinée de la diffusion moléculaire et de la diffusion de Knudsen

Fréquemment, la diffusion moléculaire et la diffusion de Knudsen sont toutes deux significatives. Les contributions de ces deux phénomènes sont aisément prises en compte en employant la loi de Fick [Eq. (2.16)]. Elles sont généralement regroupées dans un coefficient de diffusion global : la *diffusivité effective*, D_i^e.

Expression des diffusivités : Dans le cas d'un mélange binaire A/B, les diffusivités effectives sont calculées à l'aide de la relation suivante [Ruthven (1984), p.136 ; Kärger et Ruthven (1992), p.100] :

$$\frac{1}{D_A} = \frac{1}{D_{K,A}} + \frac{1}{D_{AB}^m}\left[1 - \left(1 + \frac{N_B}{N_A}\right) x_A\right] \tag{2.19}$$

avec N_A et N_B les densités de flux molaires de composés A et B. Dans le cas particulier d'une contre-diffusion équimolaire ($N_A = -N_B$), la relation précédente [Eq. (2.19)] se réduit à :

$$\frac{1}{D_A} = \frac{1}{D_{K,A}} + \frac{1}{D_{AB}^m} \tag{2.20}$$

Dans le cas où x_A est faible, la relation (2.20) donne une bonne approximation de la diffusivité effective.

Dans le cas d'un mélange multi-constituant, on utilise généralement la relation suivante :

$$\frac{1}{D_i} = \frac{1}{D_{Ki}} + \frac{1}{D_i^m} \tag{2.21}$$

Influence de la géométrie : Il convient d'apporter à cette diffusivité effective une correction liée à la géométrie des pores. En effet, l'orientation aléatoire des pores allonge la distance à parcourir par diffusion et réduit le gradient de concentration dans la direction du flux. De plus, le diamètre des pores peut varier. Ces deux paramètres sont pris en compte dans le *facteur de tortuosité* τ [Epstein (1989)].

$$D_i^e = \frac{\varepsilon_p D_i}{\tau} \tag{2.22}$$

Remarque : Les densités de flux calculées en utilisant les expressions des diffusivités effectives ci-dessus sont des densités de flux superficielles, définies par unité de surface de particule ; dans la suite de ce travail, on conservera cette convention. Si elles sont définies par unité de surface de macropores – densités de flux interstitielles – , il convient d'éliminer le facteur porosité ε_p dans l'expression précédente [Eq.(2.22)].

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Expression des flux : En ne considérant que les phénomènes de diffusion moléculaire et de diffusion de Knudsen, on obtient l'équation suivante, écrite sous forme matricielle [Serbezov et Sotirchos (1997)] :

$$\mathbf{N}^D = -\frac{1}{RT}\mathbf{D}^e \nabla \mathbf{p} \tag{2.23}$$

avec

- $\mathbf{p}$: vecteur de dimension n_c des pressions partielles de chacun des constituants du mélange
- $\mathbf{D}^e$: matrice diagonale des diffusivités effectives dans les macropores. Le fait que $\mathbf{D}^e$ soit diagonale indique qu'il n'y a pas de couplage entre les flux des différentes espèces diffusant.

En ajoutant au modèle précédent l'écoulement convectif lié au gradient de pression totale, exprimé sous la forme de la loi de Darcy, on obtient l'équation suivante [Serbezov et Sotirchos (1997)] :

$$\mathbf{N} = -\frac{1}{RT}\left(\frac{B_0}{\mu}\mathbf{p}\mathbf{e}^T + \mathbf{D}^e\right)\nabla \mathbf{p} \tag{2.24}$$

où $\mathbf{e}$ est un vecteur de dimension n_c dont chaque élément est égal à 1, et ∇ l'opérateur différentiel nabla.

Le « Dusty Gas Model » : Nous venons de voir comment prendre en compte simultanément les divers types de diffusion en utilisant la loi de Fick. On peut aussi utiliser la théorie de Maxwell-Stefan, en utilisant le modèle dit de « Dusty Gas » pour décrire les phénomènes combinés de diffusion moléculaire et de diffusion de Knudsen.

Lorsque des molécules diffusent dans des pores de faible dimension, les collisions entre les molécules et les parois des pores sont plus fréquentes que les collisions inter-moléculaires. Le « Dusty Gas Model » (D.G.M.) permet de tenir compte de ces interactions entre les molécules et les parois de manière similaire aux interactions inter-moléculaires.

Le D.G.M. est basé sur la représentation des parois des pores par de gigantesques molécules (Dust) uniformément réparties dans l'espace. La théorie de Maxwell-Stefan s'applique alors au mélange de $(n_c + 1)$ constituants, le dernier étant ces pseudo-molécules représentant les parois des pores [Jackson (1977) ; Krishna et Wesselingh (1997)].

iii. Diffusion de surface

La notion de « diffusion de surface » englobe l'ensemble des phénomènes de diffusion en phase adsorbée (voir p.21). Elle est indifféremment associée au phénomène de diffusion en phase adsorbée à la surface d'un macropore, ou au phénomène de diffusion intra-cristalline.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Ce phénomène est généralement décrit en utilisant les lois de diffusion classiques. On emploie fréquemment la loi de Fick en considérant la diffusivité comme un paramètre à estimer. Yang et al. (1991) proposent un modèle basé sur les principes de thermodynamique irréversible en utilisant le formalisme d'Onsager. Krishna (1990) généralise la théorie de Maxwell-Stefan en travaillant par analogie avec le « Dusty Gas Model ».

On considère parfois [Da Silva et Rodrigues (2001)] le coefficient de diffusion de surface comme un paramètre indépendant de la composition, ce qui peut mener à des incohérences. Prenons l'exemple d'une phase adsorbée saturée en espèce B – diffusant lentement – soumise à sa surface à un échelon de concentration de l'espèce A – diffusant plus rapidement. Considérer les diffusivités constantes implique qu'une molécule de A peut s'adsorber sans qu'aucune molécule de B n'ait eu le temps de se désorber : la concentration en phase adsorbée est alors supérieure à la concentration de saturation, ce qui, physiquement, est absurde. D'où la nécessité de prendre en compte l'influence des concentrations sur les diffusivités de surface.

Certains modèles permettent de tenir compte de l'influence de la composition sur la diffusion de surface. Ainsi, dans le cas mono-constituant, on exprime la diffusivité effective en milieu micro-poreux en comparant la loi de diffusion de Fick avec la loi dite de « Darken », issue de la thermodynamique irréversible [Ruthven (1984), p.127 ; Jolimaitre (1999)] :

$$N = -L_c q \frac{\partial \mu^{ads}}{\partial r_c} \tag{2.25}$$

où L_c est le coefficient phénoménologique d'Onsager ou mobilité [mol.m^2.J^{-1}.s^{-1}], q la concentration en phase adsorbée, μ^{ads} le potentiel chimique de l'adsorbat en phase adsorbée [J.mol^{-1}].

Jolimaitre (1999) obtient l'expression suivante de la diffusion intra-cristalline :

$$D^s = L_c RT \frac{\partial \ln p}{\partial \ln q} = D_0^s \frac{\partial \ln p}{\partial \ln q} \tag{2.26}$$

qui, pour des isothermes de type Langmuir, devient :

$$D^s = \frac{D_0^s}{1-\theta} \tag{2.27}$$

où p est la pression d'adsorbat en phase gazeuse en équilibre avec la phase adsorbée, D_0^s le coefficient d'auto-diffusion, i.e. la diffusivité de surface pour un taux de recouvrement nul, et $\theta = \frac{q}{q^s}$ le taux de recouvrement.

Chen et Yang (1991) proposent quant à eux un modèle cinétique donnant une expression de la diffusivité d'une seule espèce en faisant intervenir un paramètre de « blocage ». Chen et Yang (1992) appliquent ce modèle à un système binaire, en utilisant la loi de Fick généralisée :

$$\mathbf{J}_A = -D_{AA}^s \nabla q_A - D_{AB}^s \nabla q_B \tag{2.28}$$

$$\mathbf{J}_B = -D_{BA}^s \nabla q_A - D_{BB}^s \nabla q_B \tag{2.29}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Chen et al. (1993) proposent d'étendre la loi de Fick généralisée aux systèmes multi-constituants, et obtiennent des expressions des diffusivités équivalentes à celles obtenues précédemment pour un mélange binaire [Chen et Yang (1992)] :

$$D^s_{ii} = D^s_{i0} \frac{\left[1 - \sum_{m=1}^{n_c} (1 - \omega_{im})\, \theta_m\right]_{m \neq i}}{1 - \sum_{m=1}^{n_c} (1 - \omega_{im})\, \theta_m} \qquad D^s_{ij} = D^s_{i0} \frac{\left[(1 - \omega_{ij})\, \theta_j\right]_{j \neq i}}{1 - \sum_{m=1}^{n_c} (1 - \omega_{im})\, \theta_m} \tag{2.30}$$

On note D^s_{i0} la diffusivité de surface du constituant i pour un taux de recouvrement nul, $\theta_i = \frac{q_i}{q^s}$ le taux de recouvrement du constituant i, et ω_{ij} paramètre de « blocage » :

$$\omega_{ij} = \frac{\text{probabilité de rencontrer une molécule } j}{\text{probabilité de rencontrer un site vacant}} = e^{-(\varepsilon_{iV} - \varepsilon_{ij})/RT}$$

avec ε_{iV} l'énergie effective de liaison entre le constituant i et les sites vacants et ε_{ij} les énergies effectives de liaison entre les constituants i et j.

iv. Action combinée de la diffusion moléculaire, de la diffusion de Knudsen et de la diffusion de surface

En toute rigueur, en considérant les trois phénomènes de transfert de matière diffusifs et en négligeant l'écoulement de Poiseuille, on devrait employer la relation (2.15) : $\mathbf{N}_i = \mathbf{N}_i^D + \mathbf{N}_i^S$.

Cependant, en utilisant la loi de Fick, le modèle peut se simplifier [Ruthven (1984), p.138]. On a vu que la diffusion de surface n'est significative que dans des conditions pour lesquelles le phénomène prédominant de transport en phase gazeuse est la diffusion de Knudsen. Cela permet d'exprimer une diffusivité effective D_i^e prenant en compte les différents phénomènes de diffusion, en supposant qu'il y a équilibre entre la phase gazeuse intra-particulaire et la phase adsorbée et que les isothermes d'adsorption sont linéaires :

$$D_i^e = D_{Ki} + \left(\frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p}\right) K_i\, D_i^s \tag{2.31}$$

avec K_i la constante de Henry du constituant i, et D_i^s la diffusivité du constituant i en phase adsorbée.
On peut alors employer les expressions des flux obtenues en ne considérant que la diffusion moléculaire et la diffusion de Knudsen [Eqs. (2.23) et (2.24)].

Les équations (2.23) et (2.24) supposent soit que la diffusion de surface est négligeable, soit qu'elle peut être prise en compte dans l'expression de la diffusivité effective comme dans l'équation (2.31), ce qui sous-entend aussi que les isothermes d'adsorption sont linéaires. Lorsque ces conditions ne sont pas remplies, il convient d'utiliser la relation suivante pour l'expression des densités de flux diffusif [Chahbani et Tondeur (2000)] :

$$\mathbf{N}^D + \mathbf{N}^S = -\frac{1}{RT}\mathbf{D}^f \nabla \mathbf{p} - \mathbf{D}^s \nabla \mathbf{q} \tag{2.32}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

avec

- $\mathbf{q}$: vecteur de dimension n_c des concentrations de chacun des constituants en phase adsorbée
- $\mathbf{D}^f$: matrice diagonale des diffusivités dans la phase gazeuse contenue dans le volume poreux du solide
- $\mathbf{D}^s$: matrice diagonale des diffusivités de surface

En négligeant l'écoulement de Poiseuille, Chahbani et Tondeur (2000) proposent l'expression suivante des densités de flux molaire, basée sur la loi de Fick :

$$N_i^D + N_i^S = -D_i^f \frac{\partial c_i^s}{\partial r_p} - D_i^s \frac{\partial q_i}{\partial r_p} \tag{2.33}$$

avec D_i^f et c_i^s respectivement la diffusivité et la concentration du constituant i dans la phase fluide contenue dans le volume poreux du solide, D_i^s et q_i respectivement la diffusivité et la concentration du constituant i en phase adsorbée, et r_p la coordonnée radiale liée au grain d'adsorbant.

Ce modèle est couramment simplifié de deux manières [Chahbani et Tondeur (2000)] :

– lorsque la diffusion en phase adsorbée est limitante, on parle de modèle de *diffusion solide* :

$$N_i = -D_i^s \frac{\partial q_i}{\partial r_p} \tag{2.34}$$

– lorsque la diffusion en phase gazeuse intra-particulaire est limitante, on parle de modèle de *diffusion dans les pores* :

$$N_i = -D_i^f \frac{\partial c_i^s}{\partial r_p} \tag{2.35}$$

De plus, on suppose généralement que l'équilibre des phases s'établit instantanément en tout point de la particule [Chahbani et Tondeur (2000)], si bien que l'on a à tout instant, et pour tout point de la particule

$$\forall r_p,\ q_i = \mathrm{f}_i(c_1^s, \ldots, c_{n_c}^s)$$

f_i étant la fonction donnant l'isotherme d'équilibre d'adsorption du constituant i.

2.4.2 Modèles simplifiés de transfert de matière intra-particulaire

Les modèles détaillés de transfert de matière intra-particulaires présentés précédemment – qu'ils soient basés sur la loi de diffusion de Fick ou sur celle de Maxwell-Stefan – n'admettent généralement pas de solutions analytiques. C'est pourquoi il est nécessaire de résoudre numériquement le système. Cette résolution numérique des bilans de matière intra-particulaires nécessite une discrétisation

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

conduisant à un système d'équations différentielles ordinaires de grande dimension.

Le moyen le plus efficace de simplifier et d'accélérer la simulation d'un tel système consiste donc à approximer chaque particule par un système à paramètres localisés équivalent, c'est à dire représenté par une équation différentielle ordinaire. Une telle simplification des modèles intra-particulaires est possible sans toutefois négliger les résistances au transfert de matière ; c'est le cas du modèle simplifié le plus répandu dans la littérature : le modèle dit de «Linear Driving Force» (L.D.F.). Cette approximation du transfert de matière entre la phase intra-particulaire et le fluide environnant permet d'éliminer les coordonnées spatiales liées aux particules. Le modèle de L.D.F. repose sur une expression simplifiée du flux molaire dans le solide adsorbant : on suppose que N_i^{grain} est proportionnel à la différence entre la concentration à la surface externe du solide – à l'équilibre avec le fluide au contact de cette dernière – et la concentration moyenne dans le solide.

En approximant la particule par un système à paramètres localisés équivalent – principe de la « Linear Driving Force » – le bilan de matière intra-granulaire s'écrit :

$$\varepsilon_p \, a_s^p \, N_i^{grain} = (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \tag{2.36}$$

Mises à part quelques exceptions [Serbezov et Sotirchos (2001) ; Mendes et al. (1995)], tous les modèles L.D.F. dérivent d'une loi de diffusion de type Fick avec des diffusivités constantes (indépendantes de la composition).

On différencie deux types de modèles L.D.F. :

- la formulation la plus commune s'exprime en termes de concentrations en phase adsorbée : la force motrice est alors la différence entre la concentration moyenne en phase adsorbée ($\bar{q}_i$) et la concentration d'une phase adsorbée en équilibre avec la phase fluide environnante (q_i^*) ; Chahbani et Tondeur (2000) s'y réfèrent en parlant de L.D.F.S. (modèle L.D.F. dont la force motrice est exprimée en terme de concentration en phase adsorbée) :

$$N_i^{grain} = k_i^{LDFS}(q_i^* - \bar{q}_i) \tag{2.37}$$

- l'autre s'exprime en termes de concentrations en phase fluide : la force motrice est alors la différence entre la concentration de la phase fluide environnante (c_i) et la concentration moyenne d'une phase fluide en équilibre avec la phase adsorbée ($\bar{c}_i^*$) ; Chahbani et Tondeur (2000) s'y réfèrent en parlant de L.D.F.G. (modèle L.D.F. dont la force motrice est exprimée en terme de concentration en phase gazeuse) :

$$N_i^{grain} = k_i^{LDFG}(c_i - \bar{c}_i^*) \tag{2.38}$$

Depuis la publication de Glueckauf et Coates (1947), l'approximation L.D.F. a donné lieu à un grand nombre d'études présentant différentes approches. Nous allons voir les principales méthodes conduisant à des modèles de type L.D.F. : en comparant les solutions analytiques du bilan intra-granulaire au modèle L.D.F.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

ou en se basant sur un profil de concentration. Nous présentons aussi différentes modifications permettant d'étendre le domaine de validité de l'approximation, en particulier aux systèmes présentant une fréquence élevée de variation de l'état du fluide environnant le grain d'adsorbant.

i. Comparaison entre le modèle L.D.F. et les solutions analytiques du bilan de matière

Initialement, Glueckauf (1955) a déduit l'expression de la L.D.F.S. de la solution analytique, obtenue sous certaines conditions, du bilan de matière intra-particulaire basé sur l'équation de diffusion. Par la suite, cette méthode consistant à comparer l'expression de la L.D.F. avec les solutions du bilan de matière a été largement employée [Ruthven (1984), p.242 ; Kim (1989, 1996) ; Nakao et Suzuki (1983) ; Alpay et Scott (1992)].

Approche de Glueckauf : Glueckauf et Coates (1947) ont utilisé comme bilan de matière intra-particulaire la relation simplifiée suivante :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{\Omega\, D^s}{R_p^2}(q^* - \bar{q}) \tag{2.39}$$

en fixant à $\Omega = 14$ la constante empirique. Cette relation fut ensuite obtenue théoriquement par Glueckauf (1955) en résolvant le bilan de matière intra-particulaire dans une particule sphérique plongée dans un fluide subissant des variations de concentration. Il obtint la relation suivante :

$$\frac{R_p^2}{D^s}\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \pi^2(q^* - \bar{q}) + \left(1 - \frac{\pi^2}{15}\right)\frac{R_p^2}{D^s}\frac{\partial q^*}{\partial t} - \left(\frac{1}{15} - \frac{2\pi^2}{315}\right)\left(\frac{R_p^2}{D^s}\right)^2 \frac{\partial^2 q^*}{\partial t^2} + \dots \tag{2.40}$$

En considérant que le système est suffisamment proche de l'équilibre pour remplacer $\frac{\partial q^*}{\partial t}$ par $\frac{\partial \bar{q}}{\partial t}$ dans l'équation (2.40), et en négligeant les dérivées à partir du deuxième ordre, on a :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{15\, D^s}{R_p^2}(q^* - \bar{q}) \tag{2.41}$$

En faisant l'hypothèse d'équilibre entre la phase gazeuse intra-particulaire et la phase adsorbée, et en supposant que les isothermes d'adsorption sont linéaires, Kim (1989, 1996) a montré qu'en adimensionalisant convenablement le bilan de matière, le système basé sur le modèle de diffusion solide [Eq. (2.34)] ainsi que le système basé sur le modèle de diffusion dans les pores [Eq. (2.35)] mènent tous deux à des équations formellement équivalentes à celle résolue par Glueckauf (1955).

$$\begin{cases} \varepsilon_p \frac{\partial c_i^s}{\partial t} + (1-\varepsilon_p)\frac{\partial q_i}{\partial t} = \varepsilon_p \frac{1}{r_p^2}\frac{\partial}{\partial r_p}\left(D_i^f r_p^2 \frac{\partial c_i^s}{\partial r_p}\right) \\ \varepsilon_p \frac{\partial c_i^s}{\partial t} + (1-\varepsilon_p)\frac{\partial q_i}{\partial t} = (1-\varepsilon_p)\frac{1}{r_p^2}\frac{\partial}{\partial r_p}\left(D_i^s r_p^2 \frac{\partial q_i}{\partial r_p}\right) \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \frac{\partial c_i^s}{\partial \vartheta_1} = \frac{1}{r_p^2}\frac{\partial}{\partial r_p}\left(r_p^2 \frac{\partial c_i^s}{\partial r_p}\right) \\ \frac{\partial q_i}{\partial \vartheta_2} = \frac{1}{r_p^2}\frac{\partial}{\partial r_p}\left(r_p^2 \frac{\partial q_i}{\partial r_p}\right) \end{cases}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

avec

$$\vartheta_1 = \frac{\varepsilon_p D_i^f t}{[\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p)K_i]} \qquad \vartheta_2 = \frac{(1-\varepsilon_p)D_i^f t}{\left[(1-\varepsilon_p) + \frac{\varepsilon_p}{K_i}\right]}$$

Kim (1989) propose une approximation numérique plus précise que Glueckauf (1955), et obtient l'expression suivante :

$$\begin{cases} \frac{\partial \bar{c}_i^s}{\partial \tau} = 15(c_i^* - \bar{c}_i^s) + 0{,}0286\frac{\partial^2 c_i^*}{\partial \tau^2} + 0{,}0032\frac{\partial^3 c_i^*}{\partial \tau^3} + \dots \\ \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial \tau} = 15(q_i^* - \bar{q}_i) + 0{,}0286\frac{\partial^2 q_i^*}{\partial \tau^2} + 0{,}0032\frac{\partial^3 q_i^*}{\partial \tau^3} + \dots \end{cases} \tag{2.42}$$

Nous pouvons conclure des relations obtenues par Glueckauf (1955) [Eq. (2.40)] et Kim (1989) [Eq. (2.42)], que l'équation de L.D.F.S. de Glueckauf et Coates (1947) [Eq. (2.41)] n'est que l'approximation du premier ordre de la solution du bilan de matière intra-granulaire.

Extension de l'approximation de L.D.F., prise en compte de la résistance du film externe : Considérons une colonne d'adsorption constituée de particules monodisperses et sphériques. Supposons que la résistance au transfert de matière à la surface des particules puisse être représentée par le modèle du film et que l'équilibre d'adsorption puisse être représenté par la loi de Henry. Dans ces conditions, la comparaison des deux premiers moments obtenus en utilisant l'expression du flux basé sur le modèle de diffusion solide [Eq. (2.34)] avec ceux obtenus en faisant l'hypothèse de la L.D.F.S. donne [Ruthven (1984), p.242] :

$$\frac{1}{a_s^p\, K_i\, k_i^{LDFS}} = \frac{1}{a_s^p\, k_i^{LDFG}} = \frac{R_p}{3k_i^f} + \frac{R_p^2}{15K_i\, D_i^s} \tag{2.43}$$

Ce qui permet de déterminer un coefficient de transfert global k_i^{LDFS} ou k_i^{LDFG} suivant la version du modèle L.D.F. choisie.

Influence de la période sur l'expression de la L.D.F. : Plusieurs études ont montré que l'approximation de L.D.F.S. ne donne des résultats satisfaisants que pour des systèmes soumis à des variations de concentration à la surface des particules suffisamment lentes. Les dérivées de q_i^* doivent donc être faibles. Dans le cas d'un système cyclique de période Δt^c, Nakao et Suzuki (1983) ont montré que ce modèle n'est pas applicable lorsque $\frac{D_i^s \Delta t^c}{R_p^2} < 0{,}1$. Les équations (2.40) et (2.42) montrent que lorsque les variations de q_i^* sont fortes, l'approximation de la L.D.F. consistant à négliger les dérivées temporelles de q_i^* à partir du deuxième ordre ne semble plus vérifiée. C'est pourquoi certains auteurs se sont penchés sur l'influence d'une variation cyclique de la concentration à la surface des particules.

Afin de tenir compte de l'influence du temps de cycle tout en conservant la structure simple du modèle de L.D.F., certains auteurs ont tentés d'obtenir une expression du coefficient k_i^{LDFS} en fonction du temps de cycle [Nakao et Suzuki

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

(1983) ; Alpay et Scott (1992) ; Carta (1993b)]. Nakao et Suzuki (1983) ont résolu numériquement le bilan de matière intra-particulaire dans le cas d'une particule subissant une alternance d'étapes d'adsorption et de désorption, en maintenant durant chaque étape la concentration à la surface de la particule constante, et en ont déduit une corrélation empirique liant k_i^{LDFS} à la période du cycle Δt^c. Alpay et Scott (1992) ont résolu analytiquement – par décomposition en séries de Fourier – le problème traité numériquement par Nakao et Suzuki (1983). De plus, en utilisant le modèle de pénétration – qui n'est applicable que pour de faibles Δt^c – Alpay et Scott (1992) ont obtenu une expression du coefficient de transfert de matière :

$$a_s^p \, k_i^{LDFS} = \frac{5{,}14}{\sqrt{\frac{R_p^2 \Delta t^c}{D^s}}} \tag{2.44}$$

Scott (1994) a étendu le travail de Alpay et Scott (1992) aux particules non-sphériques ; pour des cylindres de longueur très supérieure à leur rayon, il trouve :

$$a_s^p \, k_i^{LDFS} = \frac{3{,}43}{\sqrt{\frac{R_{cylindre}^2 \Delta t^c}{D^s}}} \tag{2.45}$$

Carta (1993b) a utilisé une méthode alternative à l'utilisation de séries de Fourier employée par Alpay et Scott (1992). Il a développé un modèle simplifié en résolvant le bilan de matière à l'aide de la transformée de Laplace. Son modèle converge vers le modèle de Alpay et Scott (1992) obtenu à l'aide de la théorie de pénétration, et avec celui que ces derniers ont obtenu avec les séries de Fourier pour de plus grands temps de cycle.

Ces approches permettent de représenter correctement le comportement de la particule à l'état périodiquement stationnaire, mais n'est pas fiable lors de la mise en régime. Par ailleurs, rappelons que dans une colonne d'adsorption, la concentration à la surface de la particule varie à la fois dans le temps et selon sa position dans le lit. Le modèle L.D.F. modifié de Nakao et Suzuki (1983) ne peut donc représenter fidèlement les vitesses de diffusion intra-particulaires. Raghavan et al. (1986) ont testé ce modèle pour simuler un procédé P.S.A. avec de faibles temps de cycles. Ils en ont conclu que ce modèle n'était pas adapté à la modélisation de ce type de systèmes.

Plutôt que d'ajuster le coefficient de transfert de matière, Buzanowski et Yang (1989) ajoutent un terme correctif Γ à la relation classique de la L.D.F.S. :

$$a_s^p \, N_i^{grain} = \frac{15 D_i^s}{R_p^2}(q_i^* - \bar{q}_i) + \Gamma$$

Buzanowski et Yang (1991) ont exprimé Γ en fonction du temps de cycle. Cependant ce travail est basé sur une hypothèse non réaliste : ils ont supposé que la concentration en phase adsorbée pouvait être représentée par un profil cubique, ce qui est mathématiquement incompatible avec le respect du bilan de matière [Kikkinides et Yang (1993)].

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Toutefois, l'approche consistant à formuler une hypothèse concernant les profils de concentrations en phase adsorbée est classique lorsque l'on cherche des modèles simplifiés.

ii. Expressions des flux basées sur des profils de concentration

Liaw et al. (1979) ont initié cette nouvelle méthode de simplification en avançant l'hypothèse que les profils de concentration en phase adsorbée sont paraboliques. Ils ont montré que cette hypothèse, associée à la loi de diffusion de Fick [Eq. (2.34)], conduit à l'expression classique de la L.D.F.S. [Eq. (2.37)].

Dès lors, de nombreuses hypothèses ont été avancées concernant les profils de concentrations intra-particulaires utilisés dans le bilan de matière afin d'obtenir des expressions de type L.D.F. [Do et Rice (1986) ; Kikkinides et Yang (1993) ; Serbezov et Sotirchos (2001)]. Cependant certains emploient des profils de concentration non-réalistes : Kikkinides et Yang (1993) ont montré que pour respecter le bilan de matière, les polynômes employés pour représenter les profils ne devaient présenter que des termes correspondant aux exposants paires de r_p.

Yang et Doong (1985) ont obtenu un modèle similaire basé sur la phase gazeuse en supposant un profil parabolique de concentration en phase intra-granulaire gazeuse : c'est le modèle de L.D.F.G.

Yao et Tien (1992a,b) ont relié les approximations polynomiales du profil de concentration intra-particulaire à la méthode des collocations orthogonales. Ils ont montré que l'hypothèse de profil parabolique conduisant à l'expression de la L.D.F. correspondait à la solution du bilan de matière intra-particulaire obtenue en n'utilisant qu'un unique point de collocation. Plus généralement, ils ont montré qu'un profil polynomial de degré n correspondait à la solution du bilan de matière obtenue avec $(n-1)$ points de collocation.

iii. Expressions simplifiées des flux basées sur la théorie de Maxwell-Stefan

Afin de pouvoir représenter les différents phénomènes de transfert de matière, et en particulier l'écoulement convectif de Poiseuille, Mendes et al. (1995) ont proposé une approximation semi-empirique de L.D.F. basée sur le « Dusty Gas Model » (voir p.34). Cependant, ils n'ont appliqué leur modèle qu'à des mélanges binaires.

Serbezov et Sotirchos (2001) ont, quant à eux, proposé diverses approximations de L.D.F. généralisées, basées sur différents modèles de transfert – la loi de diffusion de Fick, la loi de diffusion de Fick associée à un écoulement convectif, ou le D.G.M. – sans imposer de restriction sur le nombre de constituants.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

2.5 Modélisation des phases intra-granulaire : cas d'un adsorbant bidisperse

2.5.1 Modèles détaillés de transfert de matière intra-particulaire

Dans les adsorbants bidisperses tel que les zéolithes, les molécules d'adsorbat doivent traverser un milieu macro-poreux avant d'atteindre les cristaux micro-poreux où elles s'adsorbent.

Les phénomènes de transfert de matière mis en jeux dans chacune des deux structures poreuses du grain de zéolithe – la première macro-poreuse, et la seconde micro-poreuse – sont les mêmes que dans une particule monodisperse. On peut donc appliquer les modèles de transfert de matière décrits dans le paragraphe 2.4.1 dans le cas d'adsorbant monodisperse.

D'après Ruckenstein et al. (1971), le bilan de matière dans le milieu macro-poreux s'écrit dans le cas général :

$$(1-\varepsilon_p)\frac{\partial q_i^{mac}}{\partial t}+\varepsilon_p\frac{\partial c_i^{mac}}{\partial t}=-\frac{\varepsilon_p}{r_p^2}\frac{\partial}{\partial r_p}\left(r_p^2\,N_i^p\right)-(1-\varepsilon_p)\,\varepsilon_c\,a_s^c\,N_i^{mic} \tag{2.46}$$

avec q_i^{mac} la concentration en constituant i dans la phase adsorbée sur les parois des macropores, c_i^{mac} la concentration en constituant i de la phase gazeuse contenue dans le volume macro-poreux, N_i^p la densité de flux molaire dans les macropores, a_s^c la surface spécifique des cristaux, ε_c la micro-porosité des cristaux, et N_i^{mic} la densité de flux molaire échangée avec les cristaux micro-poreux.

Le bilan de matière dans les micropores s'écrit quant à lui :

$$(1-\varepsilon_c)\frac{\partial q_i}{\partial t}+\varepsilon_c\frac{\partial c_i^{mic}}{\partial t}=-\frac{\varepsilon_c}{r_c^2}\frac{\partial}{\partial r_c}\left(r_c^2\,N_i^c\right) \tag{2.47}$$

avec q_i la concentration en constituant i en phase adsorbée dans le cristal, c_i^{mic} la concentration en constituant i de la phase gazeuse contenue dans le volume micro-poreux, N_i^c la densité de flux molaire dans les micropores.

Remarques :

- on néglige généralement les quantités adsorbées sur les parois des micropores, si bien que $q_i^{mac}=0$;
- d'après Kärger et Ruthven (1992), toute molécule située dans un milieu micro-poreux est soumise au champ de force exercé par le solide adsorbant. Elle peut donc être considérée comme adsorbée. Il n'y a alors pas de phase gazeuse contenue dans le cristal micro-poreux.

Les bilans s'écrivent alors :

$$\begin{cases} \varepsilon_p\frac{\partial c_i^{mac}}{\partial t}=-\frac{\varepsilon_p}{r_p^2}\frac{\partial}{\partial r_p}\left(r_p^2\,N_i^p\right)-(1-\varepsilon_p)\,a_s^c\,N_i^{mic} \\ \\ \frac{\partial q_i}{\partial t}=-\frac{1}{r_c^2}\frac{\partial}{\partial r_c}\left(r_c^2\,N_i^c\right) \end{cases} \tag{2.48}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Conditions aux limites : Que ce soit dans le liant macro-poreux ou dans le cristal micro-poreux, la première des conditions aux limites associées au bilan de matière découle de la symétrie sphérique de la phase considérée. Cela donne :

– dans le liant macro-poreux :

$$(\forall t,\, r_p = 0)\,, \quad (N_i^p)_{r_p=0} = 0 \tag{2.49}$$

– dans le cristal micro-poreux :

$$(\forall t,\, r_c = 0)\,, \quad (N_i^c)_{r_c=0} = 0 \tag{2.50}$$

En employant ces conditions de symétrie, nous faisons implicitement l'hypothèse d'une symétrie sphérique des conditions à la surface de la phase considérée. Cela signifie donc dans le cas de la phase macro-poreuse que les variables intensives de la phase extra-granulaire sont uniformes au voisinage de la surface du grain. Cela revient à considérer que le grain est ponctuel dans le repère associé à la colonne. De même, dans le cas de la phase micro-poreuse, cela revient à considérer que le cristal est ponctuel dans le repère associé au grain.

Les autres conditions aux limites sont obtenues en supposant qu'il y a équilibre aux interfaces :

– entre la phase macro-poreuse et la phase extra-granulaire ; on obtient :

$$(\forall t,\, r_p = R_p)\,, \quad c_i^{mac} = c_i \tag{2.51}$$

– entre la phase micro-poreuse et la phase macro-poreuse ; on obtient :

$$(\forall t,\, r_c = R_c)\,, \quad c_i^{mic} = c_i^{mac} \tag{2.52}$$

Lorsque l'on considère que toute molécule située dans le cristal micro-poreux est adsorbée et donc qu'il n'y a pas de phase gazeuse contenue dans le cristal, la condition obtenue en supposant que l'interface entre la phase micro-poreuse et la phase macro-poreuse est à l'équilibre [Eq. (2.52)] s'écrit :

$$(\forall t,\, r_c = R_c)\,, \quad q_i = \mathrm{f}_i(c_1^{mac}, \ldots, c_{n_c}^{mac}) \tag{2.53}$$

f_i étant la fonction donnant l'isotherme d'équilibre d'adsorption du constituant i.

Interconnexion entre les différentes phases : La densité de flux de matière entre la phase extra-granulaire et les phases intra-particulaires apparaissant dans le bilan de matière en phase extra-granulaire [Eq. (2.4)] est donné par :

$$\begin{aligned} N_i^{grain} &= N_i^{mac} = -(N_i^p)_{r_p=R_p} \\ N_i^{mic} &= -(N_i^c)_{r_c=R_c} \end{aligned} \tag{2.54}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

2.5.2 Modèles simplifiés de transfert de matière intra-particulaire

Les inconvénients liés à la résolution numérique du système d'équations obtenu en modélisant rigoureusement le transfert de matière intra-granulaire sont accentués dans le cas d'adsorbants bidisperses tels que les zéolithes. En effet, les grains et les cristaux sont tous deux des systèmes à paramètres répartis [Ruckenstein et al. (1971)].

On trouve dans la littérature différentes méthodes pour simplifier le modèle de transfert de matière intra-granulaire. Certains auteurs [Wakao et Smith (1962) ; Kim (1990)] tentent d'obtenir une diffusivité effective sur l'ensemble du grain, tenant compte à la fois du transfert en milieu macro-poreux et dans les cristaux. Un seul bilan de matière global permet alors de décrire l'état de l'ensemble du grain. Jolimaitre (1999) modélise le transfert de matière dans le liant macroporeux à l'aide d'un film situé à la surface des cristaux, tout en conservant une loi de diffusion de type Maxwell-Stefan dans les cristaux. Da Silva et Rodrigues (2001) utilisent quant à eux deux approximations de type L.D.F. : l'une au niveau des macropores, l'autre au niveau des micropores.

Le modèle le plus simple est celui de L.D.F. global. Par exemple, dans le cas d'un système dont les courbes d'équilibre suivent la loi de Henry, et dont les particules sont bidisperses et sphériques, on a [Ruthven (1984), p.242 ; Raghavan et Ruthven (1985)] :

$$\frac{1}{a_s^p\, K_i\, k_i^{LDFS}} = \frac{1}{a_s^p\, k_i^{LDFG}} = \frac{R_p}{3k_i^f} + \frac{R_p^2}{15\varepsilon_p D_i^{mac}} + \frac{R_c^2}{15K_i\, D_i^c} \tag{2.55}$$

On considère en fait que la phase fluide contenue dans les macropores se trouve dans les mêmes conditions que la phase fluide extra-granulaire. On peut alors prendre $\varepsilon = \varepsilon + (1-\varepsilon)\varepsilon_p$ dans les bilans de matière en phase extra-granulaire [Eqs. (2.4) et (2.7)], et traiter le système bidisperse comme un système monodisperse dont la résistance au transfert de matière globale est donnée par l'équation (2.55).

Le bilan de matière intra-granulaire s'écrit alors :

$$\varepsilon_p\, a_s^p\, N_i^{grain} = (1-\varepsilon_p)\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \tag{2.56}$$

D'autres modèles de type L.D.F. sont développés pour décrire le transfert de matière dans des milieux bidisperses, en modélisant la phase macro-poreuse et la phase micro-poreuse à l'aide de deux systèmes à paramètres répartis. Mendes et al. (1996) ont étendus leur modèle de L.D.F. basé sur le D.G.M. au cas bidisperse. Carta (1993a) et Kim (1997) ont développé des modèles de L.D.F. bidisperses permettant de prendre en compte l'influence du temps de cycle sur le transfert de matière.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Les bilans de matière s'écrivent alors :

$$\begin{cases} \varepsilon_p \, a_s^p \, N_i^{mac} = \varepsilon_p \frac{\partial \bar{c}_i^{mac}}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \, a_s^c \, N_i^{mic} \\ a_s^c \, N_i^{mic} = \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \end{cases} \tag{2.57}$$

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les principaux modèles de colonne d'adsorption de la littérature. Nous nous sommes toutefois limités aux modèles isothermes dans lesquels les pertes de charge sont négligées. Nous allons voir dans le prochain chapitre comment tenir compte des phénomènes de transfert d'énergie et de quantité de mouvement.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Chapitre 3

Adsorption sur lit fixe : modèles non-isothermes avec pertes de charge

Nous avons vu dans le chapitre 2 comment modéliser une colonne d'adsorption dans des conditions isothermes, en négligeant les pertes de charge. Cependant, si de telles conditions peuvent être envisagées à l'échelle du laboratoire, elles ne sont pas réalistes à l'échelle industrielle.

C'est pourquoi dans ce chapitre nous allons voir comment tenir compte de l'aspect non-isotherme des colonnes d'adsorption en établissant les bilans d'énergie sur les différentes phases du lit. Nous présentons ensuite diverses relations simplifiées permettant de calculer les pertes de charge dans un lit fixe.

3.1 Colonne d'adsorption non-isotherme

Nombreux sont les modèles de la littérature dans lesquels les conditions de fonctionnement sont supposées isothermes, notamment dans le cadre de la modélisation d'un procédé P.S.A. Cela permet en effet de s'affranchir des bilans d'énergie. Toutefois, du fait de l'influence de la température sur les phénomènes d'écoulement et d'adsorption, cette hypothèse est rarement vérifiée en pratique.

Dans cette partie nous verrons brièvement comment estimer les coefficients de transfert d'énergie, en faisant une analogie avec le transfert de matière. Nous verrons ensuite comment sont établis les bilans d'énergie dans une colonne d'adsorption.

3.1.1 Transfert et conduction axiale d'énergie

Les mécanismes de transport convectif de matière et d'énergie sont analogues, si l'on néglige les phénomènes de rayonnement. On traduit cette analogie par l'égalité des nombres sans dimension caractéristiques des phénomènes de transfert entre le fluide et les particules [Ruthven (1984), p.216] :

$$\mathrm{Nu} \equiv \frac{2k_{th}R_p}{\lambda_f} = \mathrm{Sh} \equiv \frac{2k^f R_p}{D^m} \qquad \mathrm{Pr} \equiv \frac{C_{Pf}\mu}{\rho_f \lambda_f} = \mathrm{Sc} \equiv \frac{\mu}{\rho_f D^m} \tag{3.1}$$

$$k_{th} = C_{Pf} k^f \qquad \lambda_f = C_{Pf} D^m$$

où C_{Pf} est la capacité calorifique volumique du fluide à pression constante [J.m^{-3}.K^{-1}], λ_f la conductivité thermique du fluide [W.m^{-1}.K^{-1}] et k_{th} le coefficient de transfert d'énergie entre la phase extra-granulaire et le solide [W.m^{-2}.K^{-1}].

Toujours selon Ruthven (1984), cette analogie nous permet aussi d'exprimer une dispersion thermique axiale effective λ_{ax}, analogue au coefficient effectif de dispersion axiale de matière D_{ax} (voir chapitre 2, p.26) :

$$\lambda_{ax} = C_{Pf} D_{ax} \tag{3.2}$$

L'analogie des deux transferts appliquée à la corrélation de Wakao et Funazkri (1978) [Eq. (2.11)] conduit à la relation suivante :

$$\mathrm{Nu} = 2{,}0 + 1{,}1\,\mathrm{Pr}^{1/3}\mathrm{Re}^{0{,}6} \tag{3.3}$$

3.1.2 Bilans d'énergie

i. Bilan d'énergie de la phase extra-granulaire

Dans le cas d'un modèle plus détaillé tenant compte des résistances au transfert de chaleur, en considérant que les capacités calorifiques sont constantes dans la gamme de température atteinte dans la colonne, le bilan d'énergie s'écrit :

$$\sum_{i=1}^{n_c} c_i C_{p,i} \frac{\partial T_f}{\partial t} - \frac{\partial P}{\partial t} = -v \sum_{i=1}^{n_c} c_i C_{p,i} \frac{\partial T_f}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda_{ax} \frac{\partial T_f}{\partial z}\right) - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\,\varepsilon_p\,\Phi_{fs} - \frac{\Phi_{fw}}{\varepsilon} \tag{3.4}$$

avec

- $\sum_{i=1}^{n_c} c_i C_{p,i} \frac{\partial T_f}{\partial t} - \frac{\partial P}{\partial t}$: termes d'accumulation d'énergie
- $-v \sum_{i=1}^{n_c} c_i C_{p,i} \frac{\partial T_f}{\partial z}$: terme convectif
- $\frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda_{ax} \frac{\partial T_f}{\partial z}\right)$: terme dispersif
- $-\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\,\varepsilon_p\,\Phi_{fs}$: terme de transfert de chaleur entre la phase extra-granulaire et le solide

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

- $-\frac{\Phi_{fw}}{\varepsilon}$: terme de transfert de chaleur entre la phase extra-granulaire et la paroi de la colonne

Les flux d'énergie s'expriment généralement ainsi :

$$\Phi_{fs} = \frac{3k_{th}}{R_p}(T_f - T_s) \tag{3.5}$$

$$\Phi_{fw} = \frac{2k_w}{R_{int}}(T_f - T_w) \tag{3.6}$$

De même que pour le bilan de matière en phase extra-granulaire (voir paragraphe 2.1.2, p.27), on utilise les conditions limites de Danckwerts :

$$\lambda_{ax} \left.\frac{\partial T_f}{\partial z}\right|_{z=0^+} = v(z=0^-) \sum_{i=1}^{n_c} c_i(z=0^-) C_{p,i} \left(T_f(z=0^+) - T_f(z=0^-)\right) \tag{3.7}$$

$$\left.\frac{\partial T_f}{\partial z}\right|_{z=L^-} = 0 \tag{3.8}$$

ii. Bilans d'énergie des phases intra-particulaires

En négligeant la résistance au transfert de chaleur entre la phase fluide contenue dans les macropores – si elle existe – et le solide ($T_{mac} = T_s$), en négligeant le terme de conduction thermique dans le solide, et en supposant que la densité des cristaux reste constante dans la gamme de température et de pression considérée, le bilan d'énergie sur l'ensemble de la particule d'adsorbant s'écrit :

$$\left[\varepsilon_p \sum_{i=1}^{n_c} c_i^{mac} C_{p,i} + (1-\varepsilon_p)\left(\rho C_s + \sum_{i=1}^{n_c} \bar{q}_i C_{p,i}^{ads}\right)\right] \frac{\partial T_s}{\partial t} = (1-\varepsilon_p) \sum_{i=1}^{n_c} (-\Delta H_i) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + \varepsilon_p \, \Phi_{fs} \tag{3.9}$$

Remarques :

- on néglige le transfert de chaleur direct entre la phase intra-granulaire et la paroi ;
- on néglige parfois les termes $\left[\varepsilon_p \sum_{i=1}^{n_c} c_i^{mac} C_{p,i} + (1-\varepsilon_p)\left(\sum_{i=1}^{n_c} \bar{q}_i C_{p,i}^{ads}\right)\right]$ devant $(1-\varepsilon_p)\rho C_s$;
- si l'adsorbant est monodisperse, on remplace c_i^{mac} par c_i^s ;
- si l'on considère que la phase contenue dans les macropores est à l'équilibre thermique avec la phase fluide extra-granulaire, il convient alors de prendre ε_p égal à 0 dans l'équation ci-dessus, et de remplacer ε par $\varepsilon + (1-\varepsilon)\varepsilon_p$ dans l'équation (3.4).

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

iii. Équilibre local

Lorsqu'ils ne se placent pas dans des conditions isothermes (hypothèse fréquente, notamment dans le cadre de la modélisation d'un procédé P.S.A.), nombreux sont les auteurs qui supposent qu'un équilibre thermique local instantané s'établit entre la phase extra-granulaire et l'adsorbant en tout point du lit. Il est beaucoup plus fréquent d'appliquer l'hypothèse d'équilibre local à la partie énergétique du modèle qu'aux bilans de matière – le transfert d'énergie est en effet souvent rapide par rapport au transfert de matière.

L'ensemble de l'aspect énergétique de la colonne est alors décrit à l'aide d'un unique bilan, en faisant l'hypothèse d'équilibre thermique local [Cruz et al. (2003), Rege et al. (2001)] :

$$\left\{\varepsilon\sum_{i=1}^{n_c} c_i C_{p,i} + (1-\varepsilon)\left[\varepsilon_p\sum_{i=1}^{n_c} c_i^{mac} C_{p,i} + (1-\varepsilon_p)\left(\rho C_s + \sum_{i=1}^{n_c}\bar{q}_i C_{p,i}^{ads}\right)\right]\right\}\frac{\partial T}{\partial t}$$
$$-\varepsilon\frac{\partial P}{\partial t} = \varepsilon\frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda_{ax}\frac{\partial T}{\partial z}\right) - \varepsilon v\sum_{i=1}^{n_c} c_i C_{p,i}\frac{\partial T}{\partial z} + (1-\varepsilon)(1-\varepsilon_p)\sum_{i=1}^{n_c}(-\Delta H_i)\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} - \Phi_{fw} \tag{3.10}$$

Remarque : on retrouve dans cette équation les termes des bilans d'énergie relatifs à chacune des phases [Eqs. (3.4) et (3.9)], à l'exception évidemment des termes d'échange entre les différentes phases.

Les conditions aux limites sont les mêmes que pour le bilan en phase extra-granulaire [Eqs. (3.7) et (3.8)], en remplaçant T_f par T.

iv. Bilan d'énergie sur la paroi de la colonne

Dans le cas de colonne de faible dimension, la masse d'adsorbant contenu dans une colonne est faible. Il faut alors prendre en compte de l'inertie thermique de la paroi [Da Silva et al. (1999)]. Ce bilan s'écrit :

$$\frac{\partial T_w}{\partial t} = \frac{S_{int}}{V_w\, C_w} k_w (T_f - T_w) - \frac{S_{log}}{V_w\, C_w} U_w (T_w - T_{ext}) \tag{3.11}$$

où S_{int} est la surface interne de la colonne, V_w le volume de paroi, C_w la capacité calorifique des parois de la colonne ($\mathrm{J.m^{-3}.K^{-1}}$), k_w le coefficient de transfert de chaleur entre la paroi et le gaz ($\mathrm{W.m^{-2}.K^{-1}}$), U_w le coefficient global de transfert de chaleur de la paroi ($\mathrm{W.m^{-2}.K^{-1}}$). La surface logarithmique S_{log} de la paroi est calculée à partir du rayon moyen logarithmique R_{log} :

$$R_{log} \equiv \frac{(R_{ext} - R_{int})}{\ln(\frac{R_{ext}}{R_{int}})} \tag{3.12}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

3.2 Prise en compte des pertes de charge

Dans un fluide en écoulement, les forces de friction visqueuses – entre le fluide et les particules, entre le fluide et la paroi, et entre les différents filets de fluide – dissipent de l'énergie mécanique en énergie thermique. Cela se traduit par un phénomène de variation de pression.

Chahbani (1996) et Chahbani et Tondeur (2001) ont montré l'influence des pertes de charge sur le comportement dynamique d'une colonne d'adsorption de dimension industrielle ($L = 5\,\mathrm{m}$). L'influence des pertes de charge diffèrent selon le mode opératoire employé :

- soit on fixe la pression de sortie ainsi que le débit *volumique* d'alimentation, le nombre de moles introduites varie alors dans le temps avec la pression à l'entrée de la colonne ; négliger les pertes de charge conduit alors à sous-estimer les quantités de matière introduites, et donc à sur-estimer le temps de perçage ;
- soit on impose la pression de sortie ainsi que le débit *molaire* d'alimentation, la pression moyenne est alors supérieure à la pression de sortie (employée dans le cas isobare) et on observe une diminution de la vitesse interstitielle moyenne ; négliger les pertes de charge conduit alors à sous-estimer le temps de perçage.

De plus, les pertes de charge défavorisent la régénération de la colonne par désorption : la quantité de gaz inerte nécessaire à la régénération de la colonne est supérieure en tenant compte des pertes de charge que dans le cas isobare.

Ces pertes de charge sont estimées en résolvant le bilan de quantité de mouvement dans le lit, bien que la complexité des lois d'écoulements ne permettent pas d'établir une relation analytique rigoureuse. On utilise donc des corrélations empiriques ou semi-empiriques pour déterminer les pertes de charge. Macdonald et al. (1979) ont comparé différents modèles et corrélations :

- *équation d'Ahmed et Sunada (A-S)*

$$-\frac{\Delta P}{L\,\mu\,\varepsilon\,v} = \alpha + \beta\frac{\rho_f\ \varepsilon}{\mu}$$

- *équation d'Ergun*

$$-\frac{\Delta P}{L\,\mu\,(\varepsilon\,v)^2}\,d_{eq} = B + A\frac{(1-\varepsilon)\mu}{\rho_f\ \varepsilon\,v\,d_{eq}}$$

  avec $d_{eq} \equiv 6\frac{V_p}{S_p}$ et A et B des constantes.

Ces deux équations sont équivalentes si l'on prend $\alpha = A\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_{eq}^2}$ et $\beta = B\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3 d_{eq}}$.

En utilisant le coefficient de frottement f

$$f \equiv \left(\frac{2R_p}{L}\right)\frac{\Delta P}{\rho_f\ (\varepsilon v)^2} \tag{3.13}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

on peut exprimer l'équation d'Ergun ainsi [Ruthven (1984), p.207] :

$$f = \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3}\right)\left[\frac{A(1-\varepsilon)}{\mathrm{Re}} + B\right] \tag{3.14}$$

avec Re le nombre de Reynolds basé sur le diamètre équivalent de la particule et sur la vitesse en fût vide, et

- $A = 150$ et $B = 1{,}75$ d'après Ergun
- $A = 180$ et $B = 1{,}8$ pour des particules lisses d'après Macdonald et al. (1979)
- $A = 180$ et $B = 4{,}0$ pour des particules rugueuses d'après Macdonald et al. (1979)

Certains auteurs utilisent la loi de Darcy [Choong et al. (2002)] :

$$\frac{\Delta P}{L} = -180\frac{\mu(1-\varepsilon)^2}{d_{eq}^2\varepsilon^2}v \tag{3.15}$$

On peut aussi utiliser la corrélation de Chilton-Colburn [Ruthven (1984), p.207] :

$$\mathrm{Re} < 40 \qquad f = \frac{805}{\mathrm{Re}} \tag{3.16}$$

$$\mathrm{Re} > 40 \qquad f = \frac{38}{\mathrm{Re}^{0,15}} \tag{3.17}$$

3.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit comment les variations de température et de pression dans une colonne d'adsorption sont prises en compte dans la littérature. Ce chapitre complète et conclut notre étude bibliographique concernant la modélisation des lits fixes d'adsorbant. Le prochain chapitre traite des procédés d'adsorption modulée en pression, de leur principe et des différents modèles P.S.A. proposés dans la littérature.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Chapitre 4

Procédés d'adsorption modulée en pression : principe, modélisation et simulation

Après avoir présenté différents modèles de colonnes d'adsorption proposés dans la littérature dans les deux précédents chapitres, nous centrons notre intérêt sur le procédé de séparation par adsorption modulée en pression ou P.S.A. (« Pressure Swing Adsorption »).

Les procédés d'adsorption modulée en pression fonctionnent de manière cyclique afin de régénérer périodiquement le solide adsorbant. Ils sont caractérisés par une dynamique rapide oscillatoire, imposée par chaque cycle, mais aussi par une dynamique lente de mise en régime. En effet, après un certain nombre de cycles, le procédé converge vers un *régime périodique établi* (« Cyclic Steady State » ou C.S.S.) : l'état du système au début de deux cycles consécutifs est alors le même.

Dans ce chapitre, après avoir exposé le principe et les différents cycles possibles des procédés P.S.A., nous verrons comment modéliser le cycle de base : le cycle de Skarstrom. Nous verrons ensuite comment simuler un tel procédé et nous aborderons succinctement différentes techniques permettant d'accélérer la convergence vers le régime établi.

4.1 Principe des procédés d'adsorption modulée en pression

Comme nous venons de le voir, les procédés P.S.A. sont cycliques. Nous allons voir à présent comment se déroule chaque cycle.

4.1.1 Les cycles de procédés d'adsorption modulée en pression

Tout procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.) est constitué d'au moins deux colonnes de séparation, garnies d'adsorbant.

Du fait de la saturation du lit d'adsorbant, il est nécessaire de régénérer chaque colonne. C'est pourquoi les procédés P.S.A. fonctionnent de manière cyclique. Au cours d'un cycle, l'une des colonnes est régénérée tandis que le mélange fluide est séparé sur un autre lit d'adsorbant. Pour cela, les pressions dans les colonnes évoluent durant le cycle : lors de l'adsorption la pression est maintenue à valeur élevée (P_H), tandis que lors de la régénération de la colonne, on impose une pression faible (P_L) afin de favoriser la désorption.

Afin de simplifier la description des différentes étapes des cycles P.S.A., nous emploierons les conventions suivantes : on notera A l'ensemble des espèces les plus adsorbées – pour des raisons thermodynamiques ou cinétiques – et B l'ensemble composé par les autres adsorbats. On appellera extrémité d'alimentation l'extrémité de la colonne par laquelle entre le gaz durant l'étape d'adsorption. Enfin, on nommera extrémité de production l'extrémité de la colonne par laquelle sort le gaz durant l'étape d'adsorption.

i. Cycle de Skarstrom

Le cycle de base, mis au point par Skarstrom, comprend quatre étapes élémentaires : la pressurisation, l'adsorption à haute pression, la dépressurisation, et la désorption à contre-courant. Le cycle appliqué à une colonne donnée est schématisé figure 4.1.

Lors de la pressurisation, on introduit par l'extrémité d'alimentation de la colonne une quantité de mélange A/B à séparer, en maintenant fermée l'extrémité de production jusqu'à atteindre la haute pression P_H, à laquelle se déroule l'étape d'adsorption.

Durant l'étape d'adsorption à haute pression P_H, l'extrémité de production est ouverte, afin de permettre à un courant gazeux de traverser la colonne. On obtient en sortie un gaz enrichi en constituant B, l'espèce A se trouvant partiellement piégée dans l'adsorbant.

L'étape de dépressurisation permet le passage de l'étape d'adsorption – à haute pression P_H – à l'étape de désorption – à basse pression P_L. L'extrémité d'ali-

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

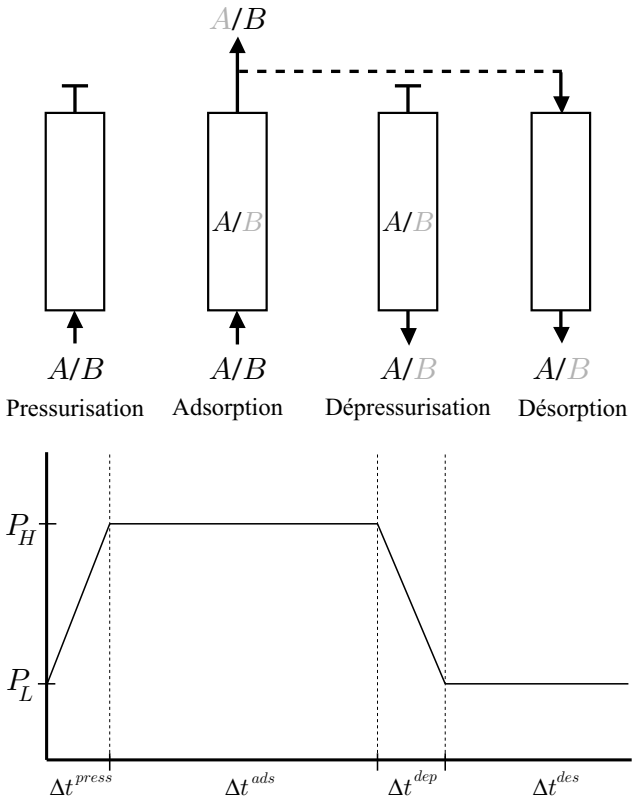


FIG. 4.1 – *Cycle de Skarstrom : écoulement des gaz et variations de pression dans la colonne. Les lettres grises désignent une espèce en faible concentration.*

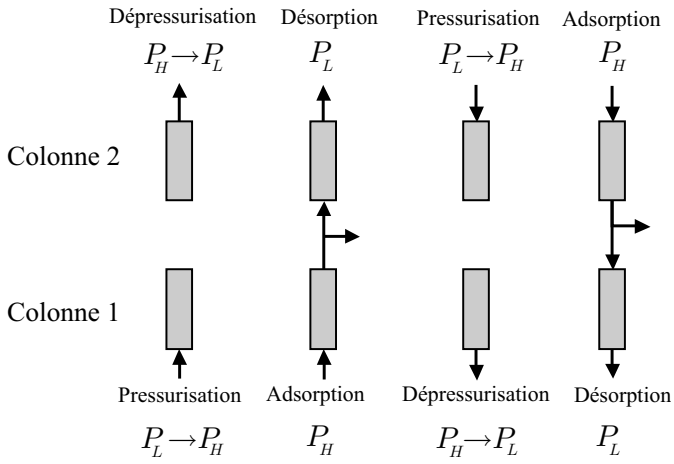


FIG. 4.2 – *Cycle de Skarstrom : fonctionnement de deux colonnes en parallèle.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

mentation est ouverte, celle de production est fermée. Le gaz s'échappe alors de la colonne en faisant chuter la pression.

Enfin, lors de l'étape de désorption à contre-courant, un gaz appauvri en A traverse la colonne, dans le sens opposé à celui de l'étape d'adsorption. On régénère alors la colonne, en éliminant la phase adsorbée. Le gaz de sortie est donc enrichi en A.

Remarque : Comme nous l'avons précisé précédemment, tout procédé P.S.A. est composé d'au moins deux colonnes. En décalant les deux colonnes d'un demi cycle, cela permet d'introduire continûment le flux gazeux à traiter au système (figure 4.2). Ainsi, faire fonctionner plusieurs colonnes en parallèle permet d'obtenir un procédé quasi-continu. Ceci permet par ailleurs d'employer comme gaz désorbant une fraction du flux de sortie d'une autre colonne, qui est alors en étape d'adsorption. Ce flux de recyclage évite l'emploi une source externe de gaz inerte pour régénérer les colonnes.

ii. Autres cycles P.S.A.

Les procédés P.S.A. peuvent être divisés en fonction de la nature de la sélectivité employée – thermodynamique ou cinétique –, et selon le type de composant que l'on souhaite récupérer – le produit raffiné ou le produit extrait. A chacune des quatre combinaisons de cette classification est associé un cycle [Ruthven et al. (1994)].

Chaque cycle de P.S.A. est composé des étapes élémentaires décrites dans le tableau 4.1. On rappelle que A désigne les espèces les plus faciles à adsorber, tandis que B désigne les espèces s'adsorbant plus difficilement.

Cycles de production de l'espèce B la moins adsorbée pour des séparations thermodynamiques : C'est dans ce but que les premiers procédés P.S.A. ont été développés ; le cycle de Skarstrom s'y prête bien. Il peut toutefois être amélioré en introduisant une étape d'équilibrage des pressions. Au lieu de basculer directement de l'étape d'adsorption à haute pression à l'étape de dépressurisation, on baisse la pression dans la colonne tout en augmentant celle de la colonne à basse pression en connectant les deux lits. Ceci permet d'économiser une partie de l'énergie nécessaire à comprimer le gaz. On peut remplacer l'étape de désorption à contre-courant par une étape de désorption sous vide. On utilise alors une pression modérée lors de l'adsorption, ce qui entraîne une économie d'énergie.

Cycles de production de l'espèce la plus adsorbée pour des séparations thermodynamiques. Les opérations permettant de récupérer les constituants les plus fortement adsorbés sont :

– la dépressurisation à co-courant permettant d'éliminer le constituant B de la colonne, sans évacuer de produit A ;

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

	Description	Intérêt, conséquences
Pressurisation	Colonne pressurisée en introduisant le mélange gazeux à séparer par l'extrémité d'alimentation	Phase gazeuse enrichie en produit B dans la zone proche de l'extrémité de production de la colonne
	Colonne pressurisée en introduisant du B par l'extrémité de production	Redresse le front de concentration, ce qui facilite la séparation (augmentation de la pureté et du rendement en B)
Adsorption à haute pression	Adsorption à pression constante	Récupération de B à haute pression
	Pression libre de diminuer à mesure que B sort	Très bon rendement en B, mais produit obtenu à basse pression
Dépressurisation	Dépressurisation à contre-courant jusqu'à la pression de désorption	Utilisée lorsque seul B doit être obtenu très pur ; évite de polluer l'extrémité de production avec du A
	Dépressurisation à co-courant jusqu'à une pression intermédiaire, suivie d'une dépressurisation à contre-courant	Utilisée lorsque l'on désire récupérer les produits A et B purs ; améliore la pureté de A et augmente aussi parfois le rendement en B
Désorption à faible pression	Désorption à contre-courant à l'aide d'un courant gazeux de B	Améliore la pureté du produit B aux dépens de son rendement ; descendre à une pression inférieure à la pression atmosphérique diminue les pertes en B, mais augmente le coût énergétique
	Désorption à contre-courant à l'aide d'un courant gazeux issu d'une source de fluide extérieure	Augmente le rendement tout en maintenant une grande pureté dans le cas de certaines séparations cinétiques
Équilibrage des pressions	Les colonnes à haute et basse pression sont reliées	Conserve l'énergie mécanique
Rinçage	Purge du lit à haute pression et à co-courant après l'étape d'adsorption à l'aide de A	Améliore la pureté du produit A lorsque B s'adsorbe aussi en grande quantité

TAB. 4.1 – *Différentes étapes possibles d'un procédé P.S.A., d'après Ruthven et al. (1994).*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

– la désorption sous vide durant laquelle le produit extrait A est obtenu en sortie.

L'utilisation du vide lors de la désorption n'est pas nécessaire, à moins que l'on ait affaire à une espèce fortement adsorbée présentant une isotherme d'adsorption de type I selon la classification de Brunauer (voir chapitre 1, § 1.2.2).

Cycles de production de l'espèce s'adsorbant la plus lentement lors de séparations cinétiques. Dans de tels systèmes, le choix du temps de contact est crucial : il doit être suffisamment court pour éviter que le système n'atteigne l'équilibre, tout en étant suffisamment long pour permettre une adsorption significative.

Le cycle de Skarstrom est envisageable, mais il présente un inconvénient majeur : l'espèce B présente dans le flux de recyclage s'adsorbe lors de l'étape de désorption, diminuant ainsi la capacité d'adsorption du produit A.

Afin d'éviter un tel phénomène, on utilise soit une étape de désorption sous vide ne nécessitant pas de flux de recyclage, soit une étape de « self-purging » durant laquelle on laisse les adsorbats diffuser jusqu'à l'extrémité ouverte de la colonne, sans utiliser de courant gazeux.

Cycles de production de l'espèce s'adsorbant la plus rapidement lors de séparations cinétiques. Pour de telles séparations, on utilise les mêmes cycles que ceux de production de A pour des séparations thermodynamiques.

4.1.2 Régime établi et performances d'un procédé P.S.A.

Bien que le procédé P.S.A. – comme tout procédé d'adsorption – fonctionne en régime transitoire, il converge au bout d'un certain nombre de cycles vers un régime périodique établi (C.S.S.). Ce n'est qu'après avoir atteint le C.S.S. que l'on peut évaluer les performances du système. Pour cela on utilise les critères d'évaluation suivants :

– la *pureté* du produit i désiré :

$$\hat{x}_i \equiv \frac{\int_0^{\Delta t^{prod}} x_i(t)\mathrm{d}t}{\Delta t^{prod}} \tag{4.1}$$

avec Δt^{prod} la durée de l'étape durant laquelle le produit i est obtenu en sortie de colonne (étape de production), et x_i la fraction molaire du constituant i en sortie de colonne durant cette étape de production ;

– le *rendement* en produit i désiré :

$$Rdm_i \equiv \frac{\left(\begin{array}{l}\text{quantité de } i \text{ obtenue durant l'étape de production} \\ - \text{ quantité de } i \text{ éliminée lors des autres étapes}\end{array}\right)}{\text{quantité de } i \text{ introduite}} \tag{4.2}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Il est toutefois extrêmement difficile de déterminer le C.S.S. a priori, et donc d'optimiser le système, du fait du nombre et de la complexité des phénomènes mis en jeu. De plus, les études pratiques engendrent des coûts élevés. C'est pourquoi il est nécessaire de simuler le procédé. Cela permet en effet de dimensionner le système, mais aussi d'élaborer de nouveaux adsorbants en obtenant les paramètres d'un solide idéal pour une séparation donnée.

4.2 Modélisation des quatre étapes du cycle de Skarstrom

Afin d'estimer l'état du système une fois le C.S.S. atteint, la méthode de simulation la plus couramment employée consiste à simuler les étapes les unes après les autres, en employant les conditions finales de l'une comme conditions initiales de la suivante.

4.2.1 Étapes d'adsorption et de désorption à contre-courant

Le modèle d'une colonne durant une étape d'adsorption ou de désorption dépend des hypothèses effectuées concernant les pertes de charge, le caractère isotherme ou non-isotherme du système. Ce modèle est basé sur un modèle de lit fixe d'adsorbant (voir chapitres 2 et 3), dans lequel on suppose que la pression reste constante dans le temps, et auquel on impose des conditions aux limites propres à chaque type d'étape.

Les conditions aux limites dites de Danckwerts, modifiées par Choong et al. (1998), apparaissent les plus pertinentes. Dans le cas des étapes d'adsorption, elles s'écrivent :

$$\begin{cases} D_{ax}\ c_t(z=0^+)\frac{\partial x_i}{\partial z}\Big|_{z=0^+} = v(z=0^+)c_i(z=0^+) - v_0^{ads}\ c_{i,0}^{ads} \\ v_0^{ads}\ c_{t,0}^{ads} = v(z=0^+)c_t(z=0^+) \\ \lambda_{ax}\ \frac{\partial T_f}{\partial z}\Big|_{z=0^+} = v_0^{ads} \sum_{i=1}^{n_c} c_{i,0}^{ads}\, C_{p,i} \left(T_f(z=0^+) - T_{f,0}^{ads}\right) \\ \frac{\partial x_i}{\partial z}\Big|_{z=L^-} = 0 \\ \frac{\partial T_f}{\partial z}\Big|_{z=L^-} = 0 \end{cases} \tag{4.3}$$

L'indice 0 signifie que la grandeur est une grandeur d'alimentation. L'exposant *ads* signifie que la grandeur est associée aux étapes d'adsorption. v_0^{ads}, $c_{i,0}^{ads}$, $c_{t,0}^{ads}$ et $T_{f,0}^{ads}$ sont donc respectivement la vitesse, les concentrations et la température d'alimentation de la colonne durant les étapes d'adsorption.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

En prenant garde au fait que les conditions aux limites sont inversées, puisque l'écoulement du gaz se fait à contre-courant, les conditions aux limites relatives aux étapes de désorption à contre-courant s'écrivent :

$$\begin{cases} D_{ax}\ c_t(z=L^-)\frac{\partial x_i}{\partial z}\big|_{z=L^-} = v(z=L^-)c_i(z=L^-) - v_0^{des}\ c_{i,0}^{des} \\ v_0^{des}\ c_{t,0}^{des} = v(z=L^-)c_t(z=L^-) \\ \lambda_{ax}\ \frac{\partial T_f}{\partial z}\Big|_{z=L^-} = v_0^{des} \sum_{i=1}^{n_c} c_{i,0}^{des}\ C_{p,i}\left(T_f(z=L^-) - T_{f,0}^{des}\right) \\ \frac{\partial x_i}{\partial z}\big|_{z=0^+} = 0 \\ \frac{\partial T_f}{\partial z}\Big|_{z=0^+} = 0 \end{cases} \tag{4.4}$$

L'exposant *des* signifie que la grandeur est associée aux étapes de désorption.

4.2.2 Étapes de pressurisation à co-courant

Hypothèse du « Frozen Solid » : Afin de simplifier la modélisation des étapes à pression variable (pressurisation et dépressurisation), l'hypothèse dite de « Frozen Solid » est couramment employée. On considère alors que l'étape est trop rapide pour qu'il y ait échange entre la phase extra-granulaire et la phase adsorbée : les concentrations en phase adsorbée restent donc constantes.

L'approximation de « Frozen Solid » doit être couplée à une hypothèse concernant la phase extra-granulaire :

- dans le cas de la séparation de traces, Raghavan et al. (1985) considèrent que les concentrations en phase extra-granulaire sont uniformes en fin d'étape de pressurisation et égales aux concentrations du gaz d'alimentation ;
- dans le cas de la séparation d'adsorbats concentrés, Hassan et al. (1986) considèrent que la phase extra-granulaire présente en fin d'étape de désorption à pression constante est comprimée à l'extrémité de la colonne au cours de la pressurisation, et que le reste de la colonne se remplit de gaz d'alimentation ; la phase extra-granulaire présente en fin d'étape de pressurisation est alors divisée en deux zones : la première, d'une longueur de $L \times (1 - P_L/P_H)$, est à la composition du gaz d'alimentation, tandis que la seconde, qui s'étend sur une longueur de $(L \times P_L/P_H)$, est à la composition moyenne de la phase extra-granulaire présente en fin d'étape de désorption.

Modèles dynamiques : Par contre, si l'on veut modéliser plus finement l'étape de pressurisation, plusieurs possibilités s'offrent à nous. On peut utiliser un modèle dynamique de colonne d'adsorption, soit en imposant un profil temporel de pression (linéaire, polynomial, exponentiel), soit en imposant une vitesse constante en entrée de colonne jusqu'à atteindre la pression finale dans la colonne, ou encore

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

en imposant un échelon de pression en entrée de colonne, le front de pression se propageant le long de la colonne grâce au bilan de quantité de mouvement.

Les conditions aux limites de Danckwerts modifiées par Choong et al. (1998) s'écrivent alors :

$$\begin{cases} D_{ax}\ c_t(z=0^+)\left.\frac{\partial x_i}{\partial z}\right|_{z=0^+} = v(z=0^+)c_i(z=0^+) - v_0^{press}\ c_{i,0}^{press} \\ v_0^{press}\ c_{t,0}^{press} = v(z=0^+)c_t(z=0^+) \\ \lambda_{ax}\ \left.\frac{\partial T_f}{\partial z}\right|_{z=0^+} = v_0^{press} \sum_{i=1}^{n_c} c_{i,0}^{press}\ C_{p,i}\left(T_f(z=0^+) - T_{f,0}^{press}\right) \\ \left.\frac{\partial x_i}{\partial z}\right|_{z=L^-} = 0 \\ \left.\frac{\partial T_f}{\partial z}\right|_{z=L^-} = 0 \end{cases} \tag{4.5}$$

Auxquelles il faut ajouter la contrainte de vitesse nulle à l'extrémité de la colonne :

$$v(z=L^-) = 0 \tag{4.6}$$

L'exposant *press* signifie que la grandeur est associée aux étapes de pressurisation.

4.2.3 Étapes de dépressurisation à contre-courant

Hypothèse du « Frozen Solid » : Tout comme pour l'étape de pressurisation, l'approximation de « Frozen Solid » est couramment employée pour modéliser l'étape de dépressurisation. Afin de représenter les variations de la phase extra-granulaire, Hassan et al. (1986) considèrent que les fractions molaires en tout point de la phase extra-granulaire restent constantes durant l'étape de dépressurisation, tandis que la pression chute instantanément de P_H à P_L.

Modèles dynamiques : En ce qui concerne l'utilisation de modèles dynamiques, on peut :

- soit imposer un profil temporel de pression (linéaire, polynomial, exponentiel) ;
- soit imposer un échelon de pression en sortie de colonne, le front de pression se propageant le long de la colonne grâce au bilan de quantité de mouvement.

Les conditions aux limites de Danckwerts s'écrivent alors :

$$\left.\frac{\partial x_i}{\partial z}\right|_{z=L^-} = 0 \qquad v(z=L^-) = 0 \qquad \left.\frac{\partial T_f}{\partial z}\right|_{z=L^-} = 0$$
$$\left.\frac{\partial x_i}{\partial z}\right|_{z=0^+} = 0 \qquad \left.\frac{\partial T_f}{\partial z}\right|_{z=0^+} = 0 \tag{4.7}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

4.3 Simulation d'un procédé P.S.A.

Les différents modèles présentés précédemment permettent d'estimer l'état du système à chaque instant. Cet état est caractérisé par un vecteur, nommé vecteur d'état **X**. Ce vecteur se compose des concentrations en chaque constituant dans chaque phase et en tout point des colonnes, et éventuellement des températures et de la pression en tout point des colonnes, etc...

On simule le procédé en résolvant un système algébro-différentiel afin d'estimer le vecteur d'état à chaque instant. Ce système d'équations ne pouvant pas être résolu analytiquement, il faut employer des méthodes numériques de résolution. Nous verrons donc dans un premier temps les différentes méthodes employées dans la littérature.

Nous verrons ensuite quand stopper la simulation, en employant un critère de convergence. En effet, les procédés P.S.A. convergent vers un régime établi, il est donc inutile et coûteux en temps de calcul de simuler le procédé après convergence.

4.3.1 Méthodes numériques

On trouve dans la littérature concernant les procédés d'adsorption sur lit fixe trois méthodes numériques de résolution du système :

- la méthode des caractéristiques, employée pour la résolution des équations aux dérivées partielles hyperboliques et non-linéaires [Ruthven et al. (1994), appendix A] ; cette méthode n'est employée que pour des systèmes présentant des équilibres locaux ;
- la méthode des différences finies ;
- la méthode des collocations orthogonales.

Alors que la méthode des différences finies est une méthode « d'approximation d'équations », la méthode des collocations orthogonales est une méthode « d'approximation de solutions » (figure 4.3).

Raghavan et al. (1985) ont comparé l'efficacité de la méthode des collocations orthogonales avec celle de la méthode des différences finies. Pour cela, ils simulent un procédé P.S.A. avec chacune des deux méthodes. Ils n'emploient que quinze points de collocations, alors qu'ils ont dû diviser l'espace en trente intervalles pour les différences finies, pour une précision comparable. Ils en concluent que la méthode des collocations est plus efficace que celle des différences finies dans leur cas.

4.3.2 Critère de convergence

De nombreux systèmes convergent exponentiellement vers le C.S.S., et donc ne peuvent jamais l'atteindre théoriquement [Choong et al. (2002) ; Smith et Westerberg (1992)], d'où l'importance de définir un critère d'arrêt efficace.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

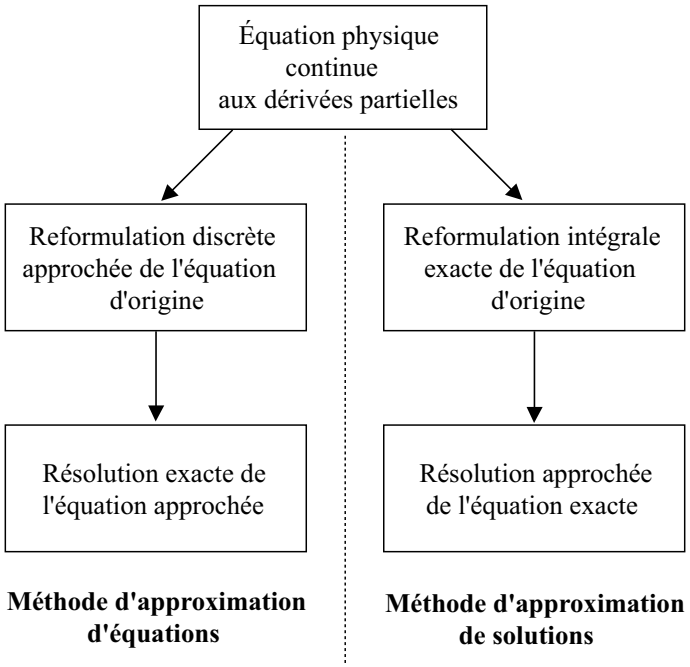


FIG. 4.3 – *Les deux familles de résolution des E.D.P., d'après Le Pourhiet (1988).*

Kvamsdal et Hertzberg (1997) et Smith et Westerberg (1992) proposent un critère de convergence basé sur le vecteur d'écart entre le vecteur d'état $\mathbf{X}$ au début d'un cycle et le vecteur d'état en début du cycle précédent.

$$\mathbf{e} = \mathbf{X}^{(n)} - \mathbf{X}^{(n-1)} \tag{4.8}$$

$$\mathbf{e}^T\mathbf{e} \leq eps \tag{4.9}$$

Choong et al. (2002) proposent un autre critère de convergence, basé sur la pureté d'un constituant en sortie de colonne :

$$|\hat{x}_i^{(n)} - \hat{x}_i^{(n-1)}| \leq eps \tag{4.10}$$

Ils proposent de plus une méthode permettant d'optimiser la valeur de *eps*, en fonction de la précision souhaitée. En effet, si cette valeur est trop faible, on est amené à simuler de nombreux cycles après que l'on ait obtenu une estimation du C.C.S. à cette précision.

$$eps = 0{,}49 \times 10^{-acc} \tag{4.11}$$

avec *acc* le nombre de chiffres significatifs désirés pour la pureté.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

4.4 Accélération de la convergence vers le C.S.S.

Comme nous l'avons vu précédemment (§ 4.1.2), on évalue généralement les performances d'un procédé P.S.A. une fois atteint le régime établi. La méthode la plus courante de détermination du C.S.S. est appelée *méthode de substitution successive* (S.S.M.) ou *méthode directe*. Elle consiste à simuler un grand nombre de cycles, en utilisant comme conditions initiales de chaque cycle les conditions finales du cycle précédent. Mais puisque la plupart des systèmes P.S.A. doivent effectuer de nombreux cycles avant d'atteindre le C.S.S., il est intéressant d'utiliser des méthodes permettant de converger sans avoir à simuler l'ensemble des cycles.

On trouve dans la littérature différentes méthodes de convergence rapide basées sur l'utilisation d'algorithmes d'accélération de convergence, ne nécessitant la simulation que d'un faible nombre de cycles [Ding et LeVan (2001) ; Smith et Westerberg (1992) ; Kvamsdal et Hertzberg (1997) ; Choong et al. (2002)].

Selon une toute autre approche, Suzuki (1985) a proposé une méthode d'estimation rapide du C.S.S., basée sur la représentation simplifiée du système P.S.A. par un système continu à écoulement à contre-courant équivalent (« Continuous Counter-current Flow » ou C.C.F.). Cette approximation est décrite dans le chapitre 7 et son domaine d'utilisation y est étendu.

4.5 Conclusion

Du fait de la saturation des lits d'adsorbant, tout procédé d'adsorption est cyclique ou discontinu, afin de pouvoir régénérer les colonnes. C'est pourquoi ces procédés, et en particulier les procédés d'adsorption modulée en pression, fonctionnent en régime transitoire. Toutefois, les procédés P.S.A. tendent vers un régime cyclique (C.S.S.).

L'étude bibliographique sur les procédés P.S.A. a mis en évidence une problématique générale : l'estimation rapide et fiable de l'état du système une fois que ce dernier a convergé. En effet, les performances du procédé sont calculées après convergence vers le régime cyclique. D'où l'intérêt de disposer d'un modèle permettant de calculer rapidement l'état du système en régime établi, afin de dimensionner et optimiser le procédé. Par ailleurs, un modèle disposant d'une bonne représentation de la dynamique du système peut servir à commander le procédé.

Dans cette première partie, après avoir rapidement vu les différents phénomènes survenant dans un grain d'adsorbant, nous avons fait un tour d'horizon des modèles de colonne, et plus particulièrement des modèles de transfert de matière intra-particulaire. Ces dernier peuvent grandement se simplifier, réduisant ainsi le modèle de colonne.

Les procédés P.S.A. ont fait l'objet d'une description détaillée. Nous avons ensuite vu les principaux modèles proposés dans la littérature. Ces derniers conduisent à des systèmes d'équations complexes à résoudre et coûteux en temps de calcul.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Le choix du modèle doit bien sûr être adapté à l'usage qu'on souhaite en faire, sachant que plus le modèle est complexe, plus sa résolution numérique est lente.

Mis à part les modèles basés sur l'hypothèse d'équilibre local, dont l'emploi est limité aux seules séparations de type thermodynamique, nous n'avons pas trouver de modèle dynamique fiable et suffisamment rapide pour contrôler un tel procédé. Nous avons donc chercher à simplifier les modèles de manière pertinente afin d'en accélérer la résolution, sans trop en altérer la fiabilité. Cela fait l'objet de la seconde partie de ce document.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Deuxième partie

Contribution à la modélisation des procédés P.S.A.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Problématique de la modélisation des procédés P.S.A.

Les procédés d'adsorption fonctionnent tous en régime transitoire afin de pouvoir régénérer les lits d'adsorbant. Cependant, les procédés cycliques tels que les procédés d'adsorption modulée en pression convergent vers un régime cyclique établi : le C.S.S. ou « Cyclic Steady State ».

Les performances des procédés P.S.A. sont établies une fois le C.S.S. atteint. Or, ces performances sont contrôlées par les nombreux paramètres du procédé, tels que la longueur des colonnes, la vitesse du fluide, le rapport de pression, la proportion de recyclage, ... , ainsi que par les paramètres cinétiques et d'équilibre du système considéré. Les effets de ces différents paramètres étant couplés et donc complexes à visualiser, un dimensionnement optimal du système s'avère impossible par une approche intuitive. La modélisation est alors nécessaire afin d'estimer l'état du système après convergence, et ainsi dimensionner le procédé, voire le contrôler.

Cependant, l'obstacle principal au dimensionnement et au contrôle de ces procédés réside dans la complexité du modèle mathématique à résoudre, donc dans les temps de calcul élevés. Les procédés P.S.A. sont en effet des systèmes multi-échelles, composés de divers systèmes à paramètres distribués – phases extra-granulaire et intra-granulaire(s) –, et fonctionnant en régime transitoire.

Approche multi-échelle

Les procédés d'adsorption sont conçus autour de lits fixes d'adsorbant. Le modèle de colonne est donc lui aussi au cœur des modèles de procédés d'adsorption modulée en pression. En fait, comme nous pouvons le voir figure 4.4, le modèle général d'un procédé P.S.A. est basé sur le sous-modèle de colonne en lui imposant des conditions aux limites ainsi que la durée de chacune des étapes.

Penchons-nous à présent sur le modèle de colonne d'adsorption. Il peut se décomposer en divers sous-modèles correspondant à une échelle donnée : un mo-

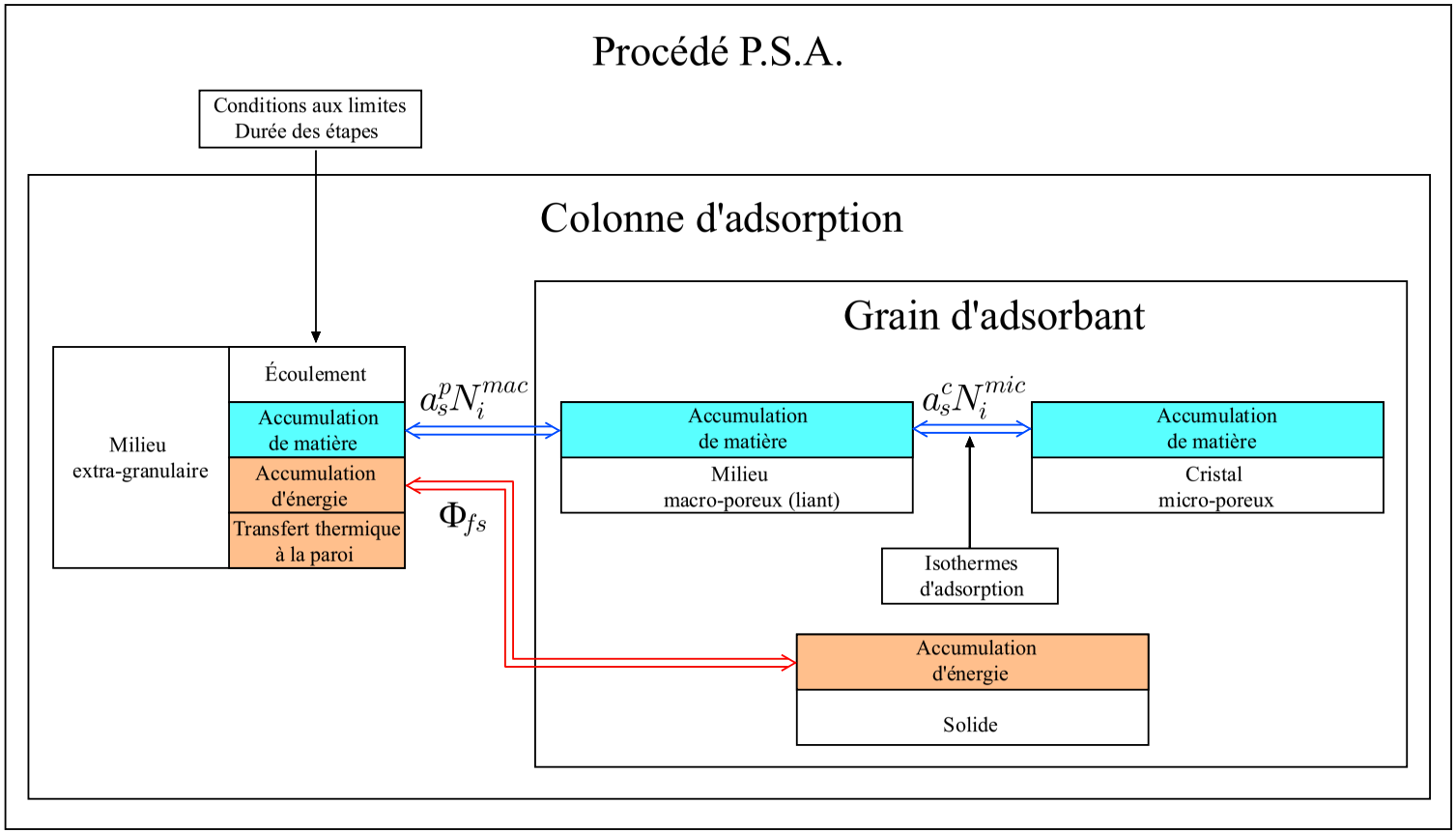


FIG. 4.4 – *Modèle de procédé P.S.A., sous-modèles et interconnexions.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

dèle extra-granulaire, un ou plusieurs modèles intra-particulaires, et un modèle d'adsorption dans le solide adsorbant.

Du fait des différentes échelles associées aux sous-modèles et du caractère transitoire des procédés d'adsorption, la modélisation d'un lit d'adsorbant conduit à un système d'équations aux dérivées partielles, impliquant des variables temporelle et spatiales. Dans la littérature, de nombreuses approximations ont été avancées afin de simplifier les sous-modèles intra-granulaires, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2.

Ces différents sous-modèles sont interconnectés par des flux de matière et d'énergie, comme illustré figure 4.4, afin de constituer un modèle multi-échelle global. La façon d'exprimer ces flux d'interconnexion influe sur la structure du modèle multi-échelle, rendant sa résolution plus ou moins rapide.

Objectif de cette étude

Notre objectif est de simplifier de manière pertinente les modèles de procédés P.S.A. afin d'en accélérer la résolution, tout en conservant une bonne fiabilité. Pour cela, nous proposons deux approches complémentaires.

La première approche, présentée dans les chapitres 5 et 6, consiste à simplifier les sous-modèles liés aux grains d'adsorbant, et plus particulièrement dans le cas de grains bidisperses, en se basant sur une approche multi-échelle. Le modèle intra-granulaire obtenu est du type double « Linear Driving Force ». Ainsi, on simplifie grandement le modèle de colonne, accélérant la simulation de chacune des étapes du cycle.

La seconde approche est basée sur l'approximation du procédé cyclique par un procédé continu équivalent (chapitre 7). La simplification du système ne se fait plus au niveau des plus basses échelles, mais à l'échelle la plus haute : celle du procédé lui-même.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Chapitre 5

Modèle multi-échelle d'une particule d'adsorbant bidisperse

Si la colonne est au cœur de tout procédé d'adsorption, le grain d'adsorbant est l'élément principal de la colonne. Les sous-modèles qui sont associés à ce grain sont donc la base sur laquelle se construit le modèle de la colonne, puis du procédé d'adsorption.

Dans le cas d'un lit d'adsorbant monodisperse, de nombreuses approximations ont été avancées afin de simplifier les modèles intra-granulaires, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2. Cependant, la littérature est nettement moins volumineuse en ce qui concerne la simplification des modèles intra-granulaires dans des particules bidisperses. L'emploi de zéolithe, qui sont des particules bidisperses puisqu'elles sont constituées de cristaux micro-poreux pris dans un liant macro-poreux, est pourtant courant.

Dans ce chapitre, nous considérons des grains d'adsorbant bidisperses, composés de cristaux micro-poreux pris dans un liant macro-poreux. Chacune des quatre phases en présence correspondant à une échelle donnée est décrite par un sous-modèle : la phase gazeuse extra-granulaire, la phase gazeuse dans le liant macro-poreux, la phase adsorbée dans le cristal micro-poreux et la phase solide. Ces différents sous-modèles sont interconnectés par des flux de matière et d'énergie.

L'objet de ce chapitre est d'étudier comment interconnecter au mieux les différents sous-modèles. Le modèle multi-échelle résultant de ce processus d'interconnexion est plus ou moins aisé à manipuler en fonction de la façon dont les flux d'interconnexion sont exprimés. En effet, ces flux sont la conséquence de forces motrices pouvant s'exprimer comme des différences de « potentiels ». Dans le cas du transfert thermique, ce « potentiel » est la température, tandis que pour le

transfert de matière, en toute rigueur, c'est le potentiel chimique. Le fait que la différence entre deux échelles consécutives – colonne/grain et grain/cristal – soit très grande nous permet de supposer qu'à l'échelle de la colonne, un grain est un objet ponctuel. On suppose donc que les « potentiels » de la phase extra-granulaire sont uniformes au voisinage de la surface du grain. De même, les « potentiels » de la phase macro-poreuse sont uniformes au voisinage de la surface du cristal.

Bien que la force motrice du transfert de matière soit le gradient de potentiel chimique, les flux sont généralement exprimés en termes de gradient de concentration. Ce choix, bien que classique, présente un inconvénient majeur : la variable « potentiel », i.e. la concentration, subit une discontinuité à l'interface de séparation entre deux phases, c'est à dire au niveau d'un changement d'échelle. Cela a une influence directe sur la structure du modèle intra-granulaire. On peut toutefois employer comme variable « potentiel » un autre type de concentration que l'on détaillera dans le le paragraphe 5 et qui permet de contourner le problème décrit ci-dessus. Dans le paragraphe 5, nous mettons en évidence l'influence du choix de variable « potentiel » sur la structure du modèle intra-particulaire sur un exemple simple de particule monodisperse.

Dans le paragraphe 5.2, nous nous penchons sur un système plus complexe : une particule bidisperse. Au choix de variable d'état s'ajoute alors celui de la localisation des résistances au transfert de matière. Nous étudierons la structure du modèle en fonction des différents choix possibles.

5.1 Mise en évidence de l'influence du choix de la variable d'état de la phase adsorbée

Considérons une particule siège d'un phénomène d'adsorption. Nous avons le choix du type de concentration employée pour décrire l'état de la phase adsorbée (*variable d'état*) et pour exprimer la force motrice du transfert de matière (*variable « potentiel »*). Dans la littérature, on utilise généralement la concentration en phase adsorbée q_i pour décrire l'état la phase adsorbée. Cependant, dans le cas d'un système composé d'une phase gazeuse en équilibre avec une phase adsorbée dans un adsorbant monodisperse macro-poreux, on peut décrire l'état de toutes les phases à l'aide d'une seule variable. On utilise souvent la concentration en phase gazeuse [Serbezov et Sotirchos (2001)], en employant le modèle de transfert de matière de type diffusion dans les pores [Chahbani et Tondeur (2000)]. En effet, quelle que soit la variable d'état choisie pour décrire la phase adsorbée, le terme d'accumulation et la force motrice du transfert de matière doivent être exprimés en utilisant les mêmes variables d'état, afin d'éviter d'introduire de nouvelles variables n'apportant aucune information supplémentaire sur l'état du système.

Nous allons voir que ce choix de variable n'est pas anodin : il influe sur la facilité de résolution du modèle intra-granulaire. Considérons un cristal micro-poreux. Nous cherchons à déterminer la variable conduisant au modèle intra-cristallin le plus simple, c'est à dire celui dans lequel l'état du système est décrit avec un nombre minimum d'équations, de variables d'état et de paramètres.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

L'utilisation de la concentration q_i introduit une discontinuité du profil de concentration à l'interface fluide/cristal, comme l'on peut le voir sur la figure 5.1. Il est alors nécessaire d'écrire explicitement la relation de continuité des flux à l'interface.

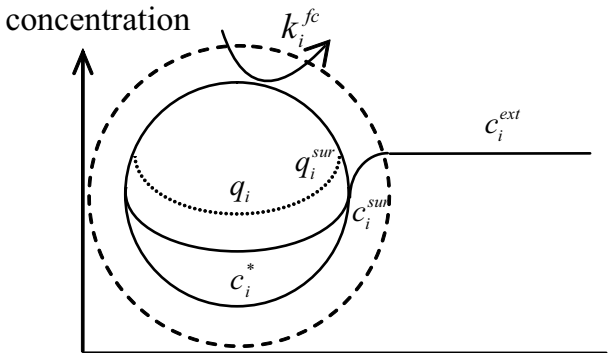


FIG. 5.1 – *Profils de concentration dans le cristal adsorbant.*

L'alternative, basée sur l'analogie avec le cas d'un adsorbant monodisperse à l'équilibre, consiste à employer la variable d'état c_i^* – la concentration d'une phase fluide fictive en équilibre en tout point du cristal avec la phase adsorbée – comme le préconisent Tayakout-Fayolle et al. (2000) et Jallut et al. (2001). Ils ont montré dans quelques cas particuliers les avantages présentés par ce choix sur l'identification de paramètres, et la simulation de phénomènes fortement non-linéaires. L'utilisation de cette variable n'introduit pas de discontinuité à l'interface fluide/solide. Cela réduit le nombre de *macro-paramètres* [1], car contrairement au modèle utilisant la variable q_i, il est inutile d'employer explicitement l'isotherme d'adsorption à l'interface. Dans certains cas, le fait d'employer la variable c_i^* permet d'éliminer une équation algébrique du modèle mathématique. Cette équation algébrique correspond à la continuité des flux à interface entre la phase adsorbée et la phase environnante.

Afin d'illustrer l'influence de ce choix de variable, considérons une particule d'adsorbant présentant une résistance au transfert de matière dans un film externe adjacent à sa surface (résistance convective ou résistance due à la diffusion en milieu macro-poreux). On suppose que le transfert de matière intra-particulaire peut être représenté par un modèle de L.D.F. (L.D.F.S. lorsque la concentration en phase adsorbée q_i est utilisée comme variable d'état, et L.D.F.G. lorsque l'on emploie la concentration en phase gazeuse c_i^*). Ce système est schématisé figure 5.1.

Notre objectif est de comparer les modèles intra-particulaires obtenus en utilisant chacune des deux variables d'état, sachant que l'on cherche à décrire l'état

1. Un modèle ne dépend que d'un nombre restreint de groupements de paramètres physiques : c'est groupements sont appelés *macro-paramètres* (constantes de temps, nombres adimensionnels, ...) [Walter et Pronzato (1994)].

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

du système en employant un nombre minimum d'équations, de variables d'état et de paramètres.

i. Modèle de L.D.F.S. employant la variable d'état q_i

Le bilan de matière en phase intra-particulaire s'écrit :

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = a_s N_i \tag{5.1}$$

avec a_s la surface spécifique de la particule [m^{-1}], N_i la densité de flux molaire du constituant i [$mol.m^{-2}.s^{-1}$].

Exprimons la densité de flux N_i échangée entre la phase adsorbée et la phase gazeuse environnante. Elle peut s'écrire en fonction de la quantité de matière traversant le film entourant la particule :

$$a_s N_i = k_i^{fc}(c_i^{ext} - c_i^{sur}) \tag{5.2}$$

où k_i^{fc} est la conductance de transfert de matière du film externe [s^{-1}], c_i^{ext} la concentration en constituant i dans le gaz environnant la particule d'adsorbant [$mol.m^{-3}$], et c_i^{sur} la concentration en constituant i dans le gaz au contact de la surface d'adsorbant (voir figure 5.1).

Cette densité de flux peut aussi s'exprimer en fonction de la quantité de matière traversant un film interne adjacent à la surface de la particule, dans lequel est concentrée la résistance au transfert de matière due à la diffusion intra-particulaire. Le modèle de L.D.F.S. permet d'exprimer cette densité de flux ainsi :

$$a_s N_i = a_s k_i^{LDFS}(q_i^{sur} - \bar{q}_i) \tag{5.3}$$

Les deux expressions de la densité de flux [Eqs. (5.2) et (5.3)] font apparaître une concentration de surface. La première emploie la concentration de surface en phase gazeuse c_i^{sur}, tandis que la seconde emploie la concentration de surface en phase adsorbée q_i^{sur}. Or, en considérant que l'interface entre la particule et le gaz environnant est à l'équilibre, la variable q_i^{sur} peut s'exprimer en fonction de c_i^{sur} à l'aide de l'isotherme d'adsorption. Nous employons donc deux variables c_i^{sur} et q_i^{sur} fournissant les mêmes informations concernant l'état du système.

En associant les deux expressions de la densité de flux [Eqs. (5.2) et (5.3)], on obtient l'expression suivante de la concentration de surface :

$$c_i^{sur} = c_i^{ext} - \frac{a_s k_i^{LDFS}}{k_i^{fc}}(q_i^{sur} - \bar{q}_i) \tag{5.4}$$

Dans le cas d'une isotherme linéaire, on peut obtenir une expression analytique de c_i^{sur}, et donc de q_i^{sur}, en fonction des autres variables d'état du système : q_i et c_i^{ext}. Le modèle s'en trouve grandement simplifié. Cependant, le caractère non-linéaire de certains isothermes d'adsorption ne permet pas toujours d'obtenir une expression analytique de la concentration de surface c_i^{sur} à partir de l'équation (5.4).

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Prenons l'exemple de l'isotherme de Toth étendu au cas multi-constituant [chapitre 1, Eq. (1.15)] :

$$q_i = \frac{q_i^s b_i c_i^*}{\left[1 + \sum_{j=1}^{n_c} \left(b_j c_j^*\right)^\alpha\right]^{\frac{1}{\alpha}}}$$

Les équations (5.4) et (1.15) appliquées à un mélange binaire A/B donne les équations suivantes :

$$\begin{cases} q_A^{sur} = q_A^s b_A \dfrac{c_A^{ext} - \frac{a_s k_A^{LDFS}}{k_A^{fc}}\left(q_A^{sur} - \bar{q}_A\right)}{\left\{1 + \left[b_A\left(c_A^{ext} - \frac{a_s k_A^{LDFS}}{k_A^{fc}}\left(q_A^{sur} - \bar{q}_A\right)\right)\right]^\alpha + \left[b_B\left(c_B^{ext} - \frac{a_s k_B^{LDFS}}{k_B^{fc}}\left(q_B^{sur} - \bar{q}_B\right)\right)\right]^\alpha\right\}^{\frac{1}{\alpha}}} \\ q_B^{sur} = q_B^s b_B \dfrac{c_B^{ext} - \frac{a_s k_B^{LDFS}}{k_B^{fc}}\left(q_B^{sur} - \bar{q}_B\right)}{\left\{1 + \left[b_A\left(c_A^{ext} - \frac{a_s k_A^{LDFS}}{k_A^{fc}}\left(q_A^{sur} - \bar{q}_A\right)\right)\right]^\alpha + \left[b_B\left(c_B^{ext} - \frac{a_s k_B^{LDFS}}{k_B^{fc}}\left(q_B^{sur} - \bar{q}_B\right)\right)\right]^\alpha\right\}^{\frac{1}{\alpha}}} \end{cases}$$

Dans cet exemple, ne pouvant pas exprimer analytiquement la concentration de surface c_i^{sur}, le modèle se compose des deux équations algébriques ci-dessus, ainsi que de deux équations différentielles données par les bilans de matière [Eq. (5.1)] :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \bar{q}_A}{\partial t} = a_s k_A^{LDFS}\left(q_A^{sur} - \bar{q}_A\right) \\ \dfrac{\partial \bar{q}_B}{\partial t} = a_s k_B^{LDFS}\left(q_B^{sur} - \bar{q}_B\right) \end{cases}$$

On note que le système à n_c constituants est décrit à l'aide de $3n_c$ variables d'état : $\bar{q}_i$, q_i^{sur} et c_i^{ext}, et que $4n_c + 1$ macro-paramètres sont nécessaires : α, q_i^s, b_i, $a_s\, k_i^{LDFS}$ et k_i^{fc}.

ii. Modèle de L.D.F.G. employant la variable d'état c_i^*

Tout comme pour le modèle précédent, le bilan de matière en phase intraparticulaire s'écrit [Eq. (5.1)] :

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = a_s N_i$$

Penchons-nous tout d'abord sur le problème lié au terme d'accumulation de l'équation ci-dessus : il est exprimé en terme de concentration en phase adsorbée q_i. Il convient donc d'effectuer un changement de variable, afin d'exprimer ce terme à l'aide de la variable d'état c_i^* qui, rappelons-le, est la concentration d'une phase fluide fictive en équilibre avec la phase adsorbée. Pour cela, on utilise la relation suivante :

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{n_c} \left(\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial \bar{c}_j^*} \frac{\partial \bar{c}_j^*}{\partial t}\right) \tag{5.5}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

En reportant cette expression dans le bilan de matière, on obtient :

$$\sum_{j=1}^{n_c} \left(\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial \bar{c}_j^*} \frac{\partial \bar{c}_j^*}{\partial t} \right) = a_s N_i \tag{5.6}$$

A présent, considérons la densité de flux N_i. Comme dans le modèle précédent, la densité de flux échangée entre la phase adsorbée et la phase gazeuse environnante peut s'écrire en fonction de la quantité de matière traversant le film entourant la particule [Eq. (5.2)] :

$$a_s N_i = k_i^{fc}(c_i^{ext} - c_i^{sur})$$

Le modèle de L.D.F. permet de concentrer la résistance au transfert de matière intra-particulaire dans un film interne, adjacent à la surface de la particule. La densité de flux N_i traversant le film externe est égale à celle traversant ce film interne de résistance au transfert de matière intra-particulaire. Le modèle de L.D.F.G. permet d'exprimer la densité de flux ainsi :

$$a_s N_i = a_s k_i^{LDFG}(c_i^{sur} - \bar{c}_i^*) \tag{5.7}$$

Contrairement au modèle précédent, les équations (5.2) et (5.7) permettent d'éliminer la concentration de surface c_i^{sur} du modèle, quelque soit l'isotherme d'adsorption. On obtient alors une expression de la densité de flux N_i en fonction d'une force motrice globale $(c_i^{ext} - c_i^*)$ et d'un coefficient de transfert de matière global comprenant la résistance du film externe k_i^{fc} ainsi que la résistance due à la diffusion intra-particulaire k_i^{LDFG} :

$$a_s N_i = \frac{a_s k_i^{LDFG} k_i^{fc}}{a_s k_i^{LDFG} + k_i^{fc}}(c_i^{ext} - \bar{c}_i^*) \tag{5.8}$$

En reportant l'expression du flux ci-dessus dans le bilan de matière [Eq. (5.6)], on obtient :

$$\sum_{j=1}^{n_c} \left(\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial \bar{c}_j^*} \frac{\partial \bar{c}_j^*}{\partial t} \right) = \frac{a_s k_i^{LDFG} k_i^{fc}}{a_s k_i^{LDFG} + k_i^{fc}}(c_i^{ext} - \bar{c}_i^*) \tag{5.9}$$

Afin de pouvoir comparer ce modèle à celui obtenu avec le modèle L.D.F.S., on se place exactement dans les même conditions. Nous considérons un mélange binaire A/B, dont les équilibres d'adsorption peuvent être décrits par des lois de type Toth multi-constituant. En supposant que les grandeurs moyennes $\bar{q}_i$ et $\bar{c}_i^*$ sont liées par les mêmes relations (isothermes) que les grandeurs locales, on a :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \bar{q}_A}{\partial \bar{c}_A^*} = q_A^s b_A \dfrac{1 + (b_B \bar{c}_B^*)^\alpha}{\left[1 + (b_A \bar{c}_A^*)^\alpha + (b_B \bar{c}_B^*)^\alpha\right]^{\frac{1+\alpha}{\alpha}}} \\ \dfrac{\partial \bar{q}_A}{\partial \bar{c}_B^*} = -\dfrac{q_A^s b_A \bar{c}_A^* \left(b_B \bar{c}_B^*\right)^\alpha}{\bar{c}_B^* \left[1 + (b_A \bar{c}_A^*)^\alpha + (b_B \bar{c}_B^*)^\alpha\right]^{\frac{1+\alpha}{\alpha}}} \end{cases}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Les bilans de matière des constituants A et B [Eq. (5.9)] s'écrivent donc :

$$\mathbf{A}\times\begin{pmatrix}\dfrac{\partial \bar{c}_A^*}{\partial t}\\[2ex]\dfrac{\partial \bar{c}_B^*}{\partial t}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\dfrac{a_s k_A^{LDFG} k_A^{fc}}{q_A^s\left(a_s k_A^{LDFG}+k_A^{fc}\right)}\left(c_A^{ext}-\bar{c}_A^*\right)\\[2ex]\dfrac{a_s k_B^{LDFG} k_B^{fc}}{q_B^s\left(a_s k_B^{LDFG}+k_B^{fc}\right)}\left(c_B^{ext}-\bar{c}_B^*\right)\end{pmatrix} \tag{5.10}$$

en définissant la matrice $\mathbf{A}$ ainsi :

$$\mathbf{A}\equiv\frac{1}{\left[1+\left(b_A\bar{c}_A^*\right)^\alpha+\left(b_B\bar{c}_B^*\right)^\alpha\right]^{\frac{1+\alpha}{\alpha}}}\begin{bmatrix}b_A\left[1+\left(b_B\bar{c}_B^*\right)^\alpha\right] & -\dfrac{b_A\bar{c}_A^*\left(b_B\bar{c}_B^*\right)^\alpha}{\bar{c}_B^*}\\[2ex]-\dfrac{b_B\bar{c}_B^*\left(b_A\bar{c}_A^*\right)^\alpha}{\bar{c}_A^*} & b_B\left[1+\left(b_A\bar{c}_A^*\right)^\alpha\right]\end{bmatrix}$$

On a donc finalement :

$$\begin{pmatrix}\dfrac{\partial \bar{c}_A^*}{\partial t}\\[2ex]\dfrac{\partial \bar{c}_B^*}{\partial t}\end{pmatrix}=\mathbf{A^{-1}}\times\begin{pmatrix}\dfrac{a_s k_A^{LDFG} k_A^{fc}}{q_A^s\left(a_s k_A^{LDFG}+k_A^{fc}\right)}\left(c_A^{ext}-\bar{c}_A^*\right)\\[2ex]\dfrac{a_s k_B^{LDFG} k_B^{fc}}{q_B^s\left(a_s k_B^{LDFG}+k_B^{fc}\right)}\left(c_B^{ext}-\bar{c}_B^*\right)\end{pmatrix} \tag{5.11}$$

avec :

$$\mathbf{A^{-1}}\equiv\frac{1+\left(b_A\bar{c}_A^*\right)^\alpha+\left(b_B\bar{c}_B^*\right)^\alpha}{b_A b_B}\begin{bmatrix}b_B\left[1+\left(b_A\bar{c}_A^*\right)^\alpha\right] & -\dfrac{b_A\bar{c}_A^*\left(b_B\bar{c}_B^*\right)^\alpha}{\bar{c}_B^*}\\[2ex]-\dfrac{b_B\bar{c}_B^*\left(b_A\bar{c}_A^*\right)^\alpha}{\bar{c}_A^*} & b_A\left[1+\left(b_B\bar{c}_B^*\right)^\alpha\right]\end{bmatrix}$$

Ainsi le modèle n'est composé que de deux équations différentielles. Il est décrit à l'aide de $2n_c$ variables d'état (c_i^* et c_i^{ext}), au lieu de $3n_c$ pour le modèle L.D.F.S., et $2n_c+1$ macro-paramètres sont nécessaires $\left(\alpha,\ b_i \text{ et } \frac{a_s k_i^{LDFG} k_i^{fc}}{q_i^s\left(a_s k_i^{LDFG}+k_i^{fc}\right)}\right)$, au lieu de $4n_c+1$.

iii. Conclusion

Dans cet exemple simple, l'utilisation de la variable d'état c_i^* est plus efficace que l'utilisation de q_i. En effet, le modèle basé sur la variable c_i^* ne se compose que des deux bilans de matière, alors que celui basé sur la variable q_i nécessite deux équations algébriques supplémentaires. De plus, l'emploi de c_i^* permet de

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

minimiser le nombre de variables d'état et de macro-paramètres par rapport au modèle fondé sur la variable q_i.

La différence entre les deux modèles se fait au niveau de l'interconnexion entre la phase intra-particulaire et la phase fluide environnant la particule : en employant la variable d'état q_i, l'expression de la densité de flux nécessite la résolution d'une équation algébrique liée à l'état du système à l'interface fluide/solide. Cette équation découle de la discontinuité de concentration à l'interface. C'est pourquoi, en employant c_i^* comme variable d'état, n'ayant pas à décrire l'état de l'interface, on élimine l'équation algébrique ainsi qu'une variable d'état.

Il reste à se pencher sur la signification physique des deux coefficients introduits par l'approximation de L.D.F. : alors que k_i^{LDFS} est un coefficient uniquement cinétique, k_i^{LDFG} est un coefficient plus complexe, couplant des phénomènes cinétiques et thermodynamiques. Ces deux modèles de L.D.F. ne sont équivalents que lorsque les isothermes d'adsorption sont linéaires.

Par la suite, nous allons étudier comment interconnecter au mieux les différents sous-modèles – choix de variable et localisation des résistances au transfert de matière – dans le cas d'une particule bidisperse. Pour cela, nous étudions plus en détail les expressions simplifiées des flux de matière, tout en gardant à l'esprit les conclusions tirées de l'exemple très simple détaillé ci-dessus.

5.2 Étude de l'influence du choix des variables de représentation sur la structure d'un modèle de grain bidisperse

Nous nous penchons à présent sur le cas d'un adsorbant bidisperse de type zéolithe. Un grain de zéolithe est constitué de cristaux micro-poreux sphériques pris dans un liant macro-poreux.

Afin de simplifier la description géométrique du système, nous ne considérons que des grains et des cristaux sphériques. Les surfaces spécifiques sont alors données par :

$$a_s^p = \frac{3}{R_p} \qquad a_s^c = \frac{3}{R_c} \tag{5.12}$$

avec a_s^p la surface spécifique moyenne des grains, a_s^c la surface spécifique moyenne des cristaux, R_p le rayon moyen des grains et R_c le rayon moyen des cristaux.

Le modèle employé pour décrire le transfert de matière intra-granulaire est schématisé figure 5.2. Les mécanismes pris en compte sont :

- le transfert à travers un film externe adjacent à la surface du grain ;
- la diffusion dans le liant macro-poreux, caractérisée par D_i^{mac} ;
- la diffusion dans le cristal micro-poreux, caractérisée par D_i^c.

Nous allons voir en premier lieu comment modéliser la phase intra-cristalline en employant soit q_i, soit c_i^* comme variable d'état (§ 5.2.1). Nous présenterons

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

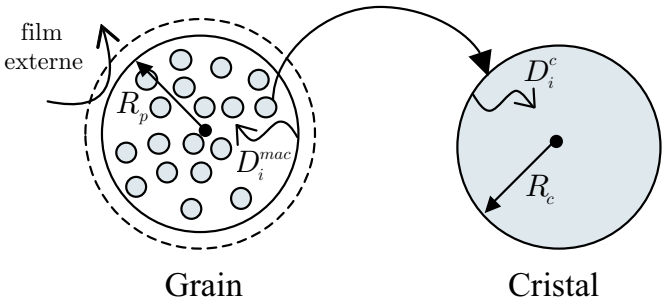


FIG. 5.2 – *Modèle de transfert de matière dans un grain bidisperse.*

ensuite le modèle global du grain bidisperse, en nous penchant tout particulièrement sur l'expression des flux permettant d'interconnecter le modèle de la phase macro-poreuse avec le modèle de la phase micro-poreuse (§ 5.2.2). Nous verrons enfin comment établir un bilan d'énergie unique dans une particule bidisperse (§ 5.3).

5.2.1 Description de la phase micro-poreuse

Dans un premier temps, nous ne considérons qu'une particule d'adsorbant micro-poreuse et sphérique, de rayon R_c.

Le mécanisme de transfert de matière mis en jeu en phase micro-poreuse est un mécanisme de diffusion. En supposant que la loi de diffusion de Fick s'applique, le bilan de matière en phase adsorbée s'écrit localement :

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{1}{r_c^2}\frac{\partial}{\partial r_c}\left(r_c^2 D_i^c \frac{\partial q_i}{\partial r_c}\right) \tag{5.13}$$

Afin d'exprimer ce bilan à l'aide des grandeurs moyennes volumiques, on intègre l'équation (5.13) selon r_c :

$$\frac{\partial\left[\int_0^{R_c} q_i r_c^2 \mathrm{d}r_c\right]}{\partial t} = \int_0^{R_c} \frac{\partial}{\partial r_c}\left(r_c^2 D_i^c \frac{\partial q_i}{\partial r_c}\right)\mathrm{d}r_c = R_c^2\, D_i^c(R_c)\left.\frac{\partial q_i}{\partial r_c}\right|_{r_c=R_c} \tag{5.14}$$

On note $\bar{x}$ la moyenne volumique de la variable x. En considérant un volume sphérique de rayon R, cette valeur moyenne est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\bar{x} \equiv \frac{1}{V}\int_V x\,\mathrm{d}V = \frac{3}{R^3}\int_0^R x\, r^2 \mathrm{d}r \tag{5.15}$$

En employant cette notation, l'équation (5.14) décrivant la phase micro-poreuse s'écrit :

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \overbrace{\frac{3}{R_c} D_i^c(R_c)\left.\frac{\partial q_i}{\partial r_c}\right|_{r_c=R_c}}^{a_s^c N_i^{mic}} \tag{5.16}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

i. Utilisation de q_i comme variable d'état

Employons le modèle de L.D.F.S. afin de décrire le transfert de matière dans un milieu micro-poreux. Ce modèle permet de décrire l'état de la phase adsorbée à l'aide de la concentration moyenne en phase adsorbée.

Liaw et al. (1979) ont montré que le modèle de L.D.F.S. découle de l'hypothèse de profil parabolique de concentration en phase adsorbée. On peut alors exprimer la concentration en phase adsorbée, q_i, en tout point du cristal en fonction de sa valeur moyenne, $\bar{q}_i$, et de sa valeur à la surface du cristal, q_i^{sur} :

$$q_i(r_c) = q_i^{sur} + (q_i^{sur} - \bar{q}_i)\,\frac{5}{2}\left(\frac{r_c^2}{R_c^2} - 1\right) \tag{5.17}$$

D'où l'expression de la dérivée selon r_c de q_i :

$$\left.\frac{\partial q_i}{\partial r_c}\right|_{r_c=R_c} = \frac{5}{R_c}\,(q_i^{sur} - \bar{q}_i) \tag{5.18}$$

Finalement, en utilisant l'équation (5.18) pour exprimer la densité de flux molaire N_i^{mic} du constituant i à l'interface séparant le cristal du fluide environnant – terme de droite de l'équation (5.16) –, le bilan de matière [Eq. (5.16)] donne :

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \overbrace{\frac{15}{R_c^2} D_i^c(R_c)\,(q_i^{sur} - \bar{q}_i)}^{a_s^c N_i^{mic}} \tag{5.19}$$

ii. Utilisation de c_i^* comme variable d'état

Nous avons développé un modèle de transfert de matière intra-cristallin inspiré du modèle de L.D.F.G. Comme ce dernier, il permet de décrire l'état de la phase adsorbée à l'aide d'une concentration moyenne.

Yang et Doong (1985) considèrent une phase gazeuse en équilibre avec la phase adsorbée en tout point d'un grain d'adsorbant mono-disperse. De même, nous considérons une phase gazeuse fictive en équilibre avec la phase adsorbée en tout point du cristal, et supposons de plus son profil de concentration parabolique :

$$c_i^*(r_c) = c_i^{sur} + (c_i^{sur} - \bar{c}_i^*)\,\frac{5}{2}\left(\frac{r_c^2}{R_c^2} - 1\right) \tag{5.20}$$

Expression de la densité de flux : Le terme de droite de l'équation (5.16) n'est autre que l'expression du flux de matière, exprimé en fonction de la dérivée spatiale de la concentration en phase adsorbée. Il convient donc d'effectuer un changement de variable. En considérant la température T_s uniforme dans l'adsorbant, on a :

$$\left.\frac{\partial q_i}{\partial r_c}\right|_{r_c=R_c} = \sum_{j=1}^{n_c}\left[\frac{\partial q_i}{\partial c_j^*}\frac{\partial c_j^*}{\partial r_c}\right]_{r_c=R_c} \tag{5.21}$$

Or, la dérivée de c_i^* selon r_c se déduit aisément du profil parabolique [Eq. (5.20)] :

$$\left.\frac{\partial c_j^*}{\partial r_c}\right|_{r_c=R_c} = \frac{5}{R_c}\left(c_j^{sur} - \bar{c}_j^*\right) \tag{5.22}$$

Nous nommons capacités d'adsorption les paramètres $C_{i,j}^q(r_c)$, définis ainsi :

$$C_{i,j}^q(r_c) \equiv \left(\frac{\partial q_i}{\partial c_j^*}\right)_{T_s, c_{k\neq j}^*} \tag{5.23}$$

En reportant les équations (5.22) et (5.23) dans l'expression (5.21), on a :

$$\left.\frac{\partial q_i}{\partial r_c}\right|_{r_c=R_c} = \frac{5}{R_c}\sum_{j=1}^{n_c} C_{i,j}^q(R_c)\left(c_j^{sur} - \bar{c}_j^*\right) \tag{5.24}$$

En reportant l'équation (5.24) dans le bilan [Eq. (5.16)], on obtient :

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \overbrace{\frac{15}{R_c^2} D_i^c(R_c) \sum_{j=1}^{n_c} C_{i,j}^q(R_c)\left(c_j^{sur} - \bar{c}_j^*\right)}^{a_s^c N_i^{mic}} \tag{5.25}$$

Expression du terme d'accumulation : Afin d'exprimer le terme d'accumulation à l'aide de la variable d'état c_i^*, nous devons effectuer un nouveau changement de variable :

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{n_c} C_{i,j}^q \frac{\partial c_j^*}{\partial t} + C_{i,T}^q \frac{\partial T_s}{\partial t} \tag{5.26}$$

Nous nommerons aussi capacités d'adsorption les paramètres $C_{i,T}^q(r_c)$, définis ainsi :

$$C_{i,T}^q(r_c) \equiv \left(\frac{\partial q_i}{\partial T_s}\right)_{c_k^*} \tag{5.27}$$

On ne dispose pas toujours d'expression analytique de ce terme d'accumulation lorsque les isothermes d'adsorption sont non-linéaires. En effet, la moyenne spatiale la variable q_i, donnée par l'équation (5.15), apparaît dans le terme d'accumulation. L"intégration spatiale de l'équation (5.26) ne mène pas nécessairement à une relation analytique faisant apparaître c_i^*. On utilise donc une hypothèse simplificatrice proposée dans la littérature concernant les grains monodisperses [Serbezov et Sotirchos (2001)], à savoir que les grandeurs moyennes en phase adsorbée et en phase fluide sont liées par les mêmes relations d'équilibre que les grandeurs locales. Cette hypothèse est équivalente à négliger les variations de la dérivée de l'isotherme d'adsorption au voisinage des concentrations moyennes. Cela donne :

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{n_c} \bar{C}_{i,j}^q \frac{\partial \bar{c}_j^*}{\partial t} + \bar{C}_{i,T}^q \frac{\partial \bar{T}_s}{\partial t} \tag{5.28}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Or, nous avons supposé la température T_s uniforme dans l'adsorbant, donc $\bar{T}_s = T_s$.

Finalement d'après les équations (5.25) et (5.28), le bilan de matière intra-cristallin s'écrit :

$$\sum_{j=1}^{n_c} \bar{C}^q_{i,j} \frac{\partial \bar{c}^*_j}{\partial t} + \bar{C}^q_{i,T} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \overbrace{\frac{15}{R_c^2} D_i^c(R_c) \sum_{j=1}^{n_c} C^q_{i,j}(R_c) \left(c_j^{sur} - \bar{c}^*_j\right)}^{a_s^c N_i^{mic}} \tag{5.29}$$

Remarque : Dans le modèle décrit ci-dessus, il n'est fait aucune hypothèse concernant la diffusivité intra-cristalline à la surface du cristal $D_i^c(R_c)$. Dans l'équation (5.29), $D_i^c(R_c)$ peut être considérée constante ou être exprimée en fonction de la composition à la surface du cristal.

5.2.2 Description du grain bidisperse

Nous rappelons que nous considérons trois mécanismes de transfert dans un grain bidisperse :

- le transfert à travers un film externe adjacent à la surface du grain, qui fait l'objet du premier paragraphe de cette section (§ i.) ;
- la diffusion dans le liant macro-poreux, caractérisée par D_i^{mac} ;
- la diffusion dans le cristal micro-poreux, que nous venons d'étudier.

Afin de simplifier le modèle du milieu macro-poreux, on peut concentrer dans un film la résistance due à la diffusion dans les macropores. Ce film peut être localisé soit à la surface des cristaux micro-poreux, soit à la surface du grain. Nous allons voir que la localisation de cette résistance au transfert de matière est importante à la fois d'un point de vue physique et d'un point de vue mathématique.

Lorsque la résistance due à la diffusion dans le liant est localisée à la surface des cristaux micro-poreux, le modèle de transfert de matière est analogue à un circuit électrique équivalent de type RCR (Résistance - Capacité - Résistance), comme on peut le voir figure 5.3. On parlera de modèle de transfert de matière RCR.

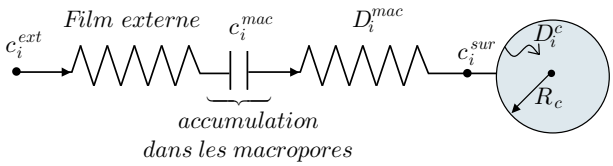


FIG. 5.3 – *Schéma électrique équivalent au modèle de transfert de matière RCR.*

Dans les cas où la résistance au transfert de matière dans le liant est localisée à la surface du grain, le modèle de transfert de matière est analogue à un circuit

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

électrique équivalent de type RRC (Résistance - Résistance - Capacité), comme on peut le voir figure 5.4. On parlera de modèle de transfert de matière RRC.

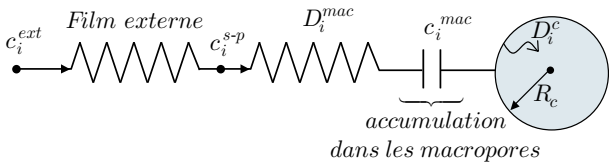


FIG. 5.4 – *Schéma électrique équivalent au modèle de transfert de matière RRC.*

Dans cette section, nous présentons tout d'abord un modèle de film externe permettant de tenir compte d'un éventuel phénomène convectif entre les phases extra et intra-granulaires (§ i.).

Ce modèle du film externe est ensuite employé comme sous-modèle dans le modèle global du grain d'adsorbant bidisperse. Nous étudions et comparons alors chacune des configurations possibles pour exprimer le modèle du grain – RCR (§ ii.) et RRC (§ iii.) – en employant soit la variable q_i, soit c_i^* pour décrire la phase micro-poreuse.

i. Modèle du film externe

Le modèle du film externe employé dans la littérature ignore par hypothèse tout phénomène convectif dans le film. Le flux total à travers le film est donc nul [Taylor et Krishna (1993)]. Selon cette hypothèse, chaque fois qu'une molécule d'adsorbat pénètre dans le solide adsorbant, une molécule d'inerte le quitte. Cependant, en appliquant les corrélation classiques pour exprimer les coefficients de transfert à travers le film externe à l'ensemble des constituants, y compris à l'inerte, cette hypothèse n'est pas vérifiée. On a alors deux possibilités :

- nous pouvons calculer le flux d'inerte sans employer de corrélation, en lui imposant de respecter l'hypothèse de flux total nul à travers le film ; cela consiste à employer un modèle inadapté à notre cas de figure et à s'accommoder de l'erreur engendrée ;
- nous pouvons aussi repartir de la théorie du film en levant l'hypothèse de flux total nul.

Cette seconde méthode nous semblant plus rigoureuse, nous avons adapté le modèle existant à notre système.

Le principe du modèle du film consiste à regrouper l'ensemble des résistances au transfert de matière existantes entre la phase extra-granulaire et la phase macro-poreuse dans un film d'épaisseur δ entourant le grain, comme schématisé figure 5.5. Seuls les flux molaires traversant le film selon la normale à la surface sont supposés significatifs. De plus, on néglige le terme d'accumulation dans le film devant le flux de matière qui le traverse, si bien qu'un bilan de matière dans

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

le film donne :

$$\frac{\partial N_i^{mac}}{\partial r} = 0 \qquad \frac{\partial N_t^{mac}}{\partial r} = 0 \tag{5.30}$$

avec N_i^{mac} et N_t^{mac} les densités de flux du constituant i et totale échangées entre la phase extra-granulaire et la phase macro-poreuse : ce sont donc les densités de flux traversant le film.

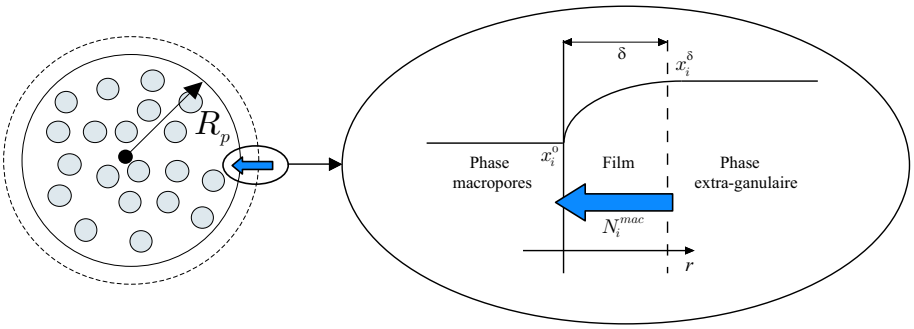


FIG. 5.5 – *Modèle du film externe.*

Nous considérons deux phénomènes de transport dans le film : la convection et la diffusion moléculaire. Ainsi, en employant la loi de diffusion de Fick afin d'exprimer le terme diffusif, les densités de flux s'écrivent :

$$N_i^{mac} = N_t^{mac} x_i + D_i^m c_t \frac{\partial x_i}{\partial r} \tag{5.31}$$

D_i^m étant la diffusivité moléculaire du constituant i, et x_i la fraction molaire du constituant i dans le film.

En dérivant cette relation selon r, et en considérant que la concentration totale c_t dans le film ne varie pas en fonction de r, on obtient :

$$N_t^{mac} \frac{\partial x_i}{\partial r} + D_i^m c_t \frac{\partial^2 x_i}{\partial r^2} = 0 \tag{5.32}$$

Cette équation différentielle du second ordre admet les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{cases} x_i(r=0) = x_i^0 \\ x_i(r=\delta) = x_i^\delta \end{cases} \tag{5.33}$$

La résolution de l'équation (5.32) donne les profils de composition suivants :

$$x_i(r) = \frac{x_i^0 - x_i^\delta}{1 - e^{-\frac{N_t^{mac}\delta}{D_i^m c_t}}} e^{-\frac{N_t^{mac} r}{D_i^m c_t}} + \frac{x_i^\delta - x_i^0 e^{-\frac{N_t^{mac}\delta}{D_i^m c_t}}}{1 - e^{-\frac{N_t^{mac}\delta}{D_i^m c_t}}} \tag{5.34}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

En reportant ce profil [Eq. (5.34)] dans l'expression de la densité de flux [Eq. (5.31)], cette dernière s'exprime finalement :

$$N_i^{mac} = N_t^{mac} \frac{x_i^\delta - x_i^0 e^{-\frac{N_t^{mac}\delta}{D_i^m c_t}}}{1 - e^{-\frac{N_t^{mac}\delta}{D_i^m c_t}}} \tag{5.35}$$

L'équation précédente nécessite une estimation de l'épaisseur δ du film, qui dépend des conditions hydrodynamiques. Nous proposons de le calculer de la même manière que pour le modèle du film classique, à l'aide de corrélations relatives au nombre de Sherwood. On a, en posant $k_i^f = \frac{D_i^m}{\delta}$:

$$\mathrm{Sh} \equiv \frac{2R_p k_i^f}{D_i^m} = \frac{2R_p}{\delta}$$

avec k_i^f le coefficient de transfert de matière, selon le modèle classique du film [$\mathrm{m.s^{-1}}$].

Wakao et Funazkri (1978) ont dressé une revue de ces corrélations pour les lits fixes, et ont proposés l'expression suivante :

$$\mathrm{Sh} = 2{,}0 + 1{,}1\ \mathrm{Sc}_i^{1/3}\mathrm{Re}^{0{,}6} \tag{5.36}$$

Remarque : Lorsque la densité de flux global N_t^{mac} tend vers zéro, i.e. lorsqu'il n'y a pas de phénomène convectif, l'expression de la densité de flux N_i^{mac} [Eq (5.35)] tend bien vers l'expression généralement utilisée dans la littérature :

$$\lim_{N_t^{mac}\to 0} N_i^{mac} = \frac{D_i^m c_t}{\delta}\left(x_i^\delta - x_i^0\right) = k_i^f c_t \left(x_i^\delta - x_i^0\right)$$

ii. Modèle de transfert de matière RCR

Bilan de matière en phase macro-poreuse : Afin de simplifier le modèle de transfert de matière, la résistance due à la diffusion dans les macropores est concentrée dans une résistance globale située à la surface des cristaux micro-poreux. La conductance globale de transfert de matière (k_i^{fc} exprimée en $\mathrm{s^{-1}}$) est calculée à l'aide de l'équation :

$$k_i^{fc} = \frac{15\varepsilon_p D_i^{mac}}{R_p^2} \tag{5.37}$$

avec ε_p la macro-porosité du liant, D_i^{mac} la diffusivité effective du constituant i dans les macropores [$\mathrm{m^2.s^{-1}}$] et R_p le rayon moyen des grains d'adsorbant [m].

Cette relation peut être obtenue en faisant l'hypothèse d'un profil parabolique de concentration dans les macropores, en négligeant le flux de matière échangé avec les cristaux micro-poreux, et en ne considérant qu'un seul mécanisme de transfert en phase macro-poreuse : la diffusion. Une autre méthode, consistant à

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

étudier les deux premiers moments de la réponse impulsionnelle d'une colonne à l'injection d'un adsorbat [Ruthven (1984), p.242], donne le même résultat. C'est une relation très courante dans la littérature qui, si elle n'est pas rigoureusement adaptée à notre cas, donne tout de même une bonne approximation.

Ayant pris en compte la diffusion en phase macro-poreuse de façon globale à l'aide d'une résistance localisée à la surface des cristaux, nous pouvons avancer l'hypothèse d'une concentration uniforme dans les macropores, afin d'éliminer la variable spatiale liée au grain. Cette hypothèse est raisonnable pour des systèmes pour lesquels la diffusion intra-cristalline est prédominante ou pour les séparations thermodynamiques.

$$\bar{c}_i^{mac} = c_i^{mac}(R_p) = c_i^{mac} \tag{5.38}$$

Le bilan de matière sur le constituant i en phase macro-poreuse s'écrit alors :

$$\varepsilon_p a_s^p N_i^{mac} = \varepsilon_p \frac{\partial c_i^{mac}}{\partial t} + (1-\varepsilon_p) a_s^c N_i^{mic} \tag{5.39}$$

La densité de flux molaire échangé avec la phase extra-granulaire s'écrit, d'après l'équation (5.35) :

$$N_i^{mac} = N_t^{mac} \frac{x_i^{mac} e^{-\frac{N_t^{mac}\delta}{D_i^{mc_t}}} - x_i}{e^{-\frac{N_t^{mac}\delta}{D_i^{mc_t}}} - 1} \tag{5.40}$$

La densité de flux totale N_t^{mac} est donnée par le bilan de matière global en phase macro-poreuse :

$$\varepsilon_p a_s^p N_t^{mac} = \varepsilon_p \frac{\partial c_t^{mac}}{\partial t} + (1-\varepsilon_p) a_s^c N_t^{mic} \tag{5.41}$$

en imposant une contrainte sur la pression dans les macropores. Nous supposons que le flux convectif total est suffisant pour permettre à cette dernière d'être égale à chaque instant à la pression totale extra-granulaire.

Modèle du grain en utilisant la variable d'état q_i : Le bilan de matière dans le cristal micro-poreux [Eq. (5.19)] s'écrit sous forme matricielle :

$$\dot{\bar{\mathbf{q}}} = \mathbf{D} \times (\mathbf{q^{sur}} - \bar{\mathbf{q}}) \tag{5.42}$$

avec $\dot{\bar{\mathbf{q}}}$ le vecteur des dérivées temporelles des concentrations moyennes en phase adsorbée $\dot{\bar{q}}_i$, $\mathbf{q^{sur}}$ le vecteur des concentration en phase adsorbée à la surface du cristal q_i^{sur}, $\bar{\mathbf{q}}$ le vecteur des concentrations moyennes en phase adsorbée $\bar{q}_i$, et $\mathbf{D}$ la matrice diagonale définie ainsi :

$$\mathbf{D} \equiv \begin{bmatrix} \frac{15}{R_c^2} D_1^c & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \frac{15}{R_c^2} D_{n_c}^c \end{bmatrix} \tag{5.43}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Les expressions (5.2) et (5.19) des densités de flux donnent une relation de continuité des flux à l'interface phase macro-poreuse / phase adsorbée, qui s'écrit :

$$\mathbf{D}\times(\mathbf{q^{sur}}-\bar{\mathbf{q}})=\mathbf{k^{fc}}\times(\mathbf{c^{mac}}-\mathbf{c^{sur}}) \tag{5.44}$$

en définissant la matrice diagonale $\mathbf{k^{fc}}$ ainsi :

$$\mathbf{k^{fc}}\equiv\begin{bmatrix} k_1^{fc} & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & k_{n_c}^{fc} \end{bmatrix} \tag{5.45}$$

En couplant le bilan de matière [Eq. (5.39)] avec les expressions des densité de flux [Eqs. (5.40) et (5.44)], on obtient l'expression suivante du bilan de matière dans les macropores :

$$\dot{\mathbf{c}}^{\mathbf{mac}}=a_s^p\ \mathbf{N^{mac}}-\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p}\ \mathbf{k^{fc}}\times(\mathbf{c^{mac}}-\mathbf{c^{sur}}) \tag{5.46}$$

avec, d'après l'équation (5.40) :

$$\mathbf{N^{mac}}=N_t^{mac}\left(\frac{1}{c_t^{mac}}\,\mathbf{E}\times\mathbf{c^{mac}}-\frac{1}{c_t}\,\mathbf{F}\times\mathbf{c}\right) \tag{5.47}$$

en définissant les matrices diagonales $\mathbf{E}$ et $\mathbf{F}$ ainsi :

$$\begin{cases} E(i,j\neq i)=0 \\ E(i,i)=\dfrac{e^{-\frac{N_t^{mac}\delta}{D_i^m c_t}}}{e^{-\frac{N_t^{mac}\delta}{D_i^m c_t}}-1} \end{cases} \qquad \begin{cases} F(i,j\neq i)=0 \\ F(i,i)=\dfrac{1}{e^{-\frac{N_t^{mac}\delta}{D_i^m c_t}}-1} \end{cases} \tag{5.48}$$

Finalement, le bilan de matière dans les macropores s'écrit sous forme matricielle :

$$\dot{\mathbf{c}}^{\mathbf{mac}}=a_s^p\,N_t^{mac}\left(\frac{1}{c_t^{mac}}\,\mathbf{E}\times\mathbf{c^{mac}}-\frac{1}{c_t}\,\mathbf{F}\times\mathbf{c}\right)-\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p}\ \mathbf{k^{fc}}\times(\mathbf{c^{mac}}-\mathbf{c^{sur}}) \tag{5.49}$$

La densité de flux totale N_t^{mac} est donnée par le bilan de matière global en phase macro-poreuse [Eq. (5.41)], couplé à une contrainte sur la pression totale dans les macropores – nous la supposons égale à chaque instant à la pression extra-granulaire.

Dans cette configuration – celle du transfert de matière de type RCR employant q_i comme variable d'état – le modèle isotherme intra-granulaire est constitué des deux bilans de matière [Eqs. (5.42) et (5.49)].

De plus, lorsque l'isotherme d'adsorption ne permet pas d'exprimer analytiquement $\mathbf{c^{sur}}$ à partir de l'équation (5.44), il faut ajouter une équation algébrique : l'équation de continuité des flux à l'interface phase macro-poreuse / phase adsorbée [Eq. (5.44)]. q_i^{sur} se déduisant simplement des concentrations c_j^{sur} à l'aide des isothermes d'adsorption, on est conduit à utiliser trois variables pour décrire l'état du grain : c_i^{mac}, c_i^{sur} et $\bar{q}_i$.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Modèle du grain en utilisant la variable d'état c_i^* : La variable d'état c_i^{sur} peut s'éliminer si l'on utilise c_i^* comme variable d'état. Les expressions des densités de flux [Eqs. (5.2) et (5.29)] s'écrivent respectivement sous forme matricielle :

$$a_s^c \, \mathbf{N^{mic}} = \mathbf{k^{fc}} \times (\mathbf{c^{mac}} - \mathbf{c^{sur}}) \tag{5.50}$$

$$a_s^c \, \mathbf{N^{mic}} = \mathbf{M} \times (\mathbf{c^{sur}} - \bar{\mathbf{c}}^*) \tag{5.51}$$

la matrice $\mathbf{k^{fc}}$ étant définie par l'équation (5.45), et la matrice $\mathbf{M}$ par :

$$\mathbf{M} \equiv \begin{bmatrix} \frac{15}{R_c^2} D_1^c C_{1,1}^q(R_c) & \cdots & \frac{15}{R_c^2} D_1^c C_{1,n_c}^q(R_c) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{15}{R_c^2} D_{n_c}^c C_{n_c,1}^q(R_c) & \cdots & \frac{15}{R_c^2} D_{n_c}^c C_{n_c,n_c}^q(R_c) \end{bmatrix} \tag{5.52}$$

En supposant que l'inverse de la matrice $\left[\mathbf{M} + \mathbf{k^{fc}}\right]$ existe, on élimine facilement $\mathbf{c^{sur}}$ de l'expression des densités de flux à partir des équations (5.50) et (5.51). On obtient alors comme relation :

$$a_s^c \, \mathbf{N^{mic}} = \mathbf{A} \times \mathbf{c^{mac}} - \mathbf{B} \times \bar{\mathbf{c}}^* \tag{5.53}$$

en définissant la matrice $\mathbf{A}$ ainsi :

$$\mathbf{A} \equiv \mathbf{k^{fc}} - \mathbf{k^{fc}} \times \left[\mathbf{M} + \mathbf{k^{fc}}\right]^{-1} \times \mathbf{k^{fc}} \tag{5.54}$$

et la matrice $\mathbf{B}$ ainsi :

$$\mathbf{B} \equiv \mathbf{k^{fc}} \times \left[\mathbf{M} + \mathbf{k^{fc}}\right]^{-1} \times \mathbf{M} \tag{5.55}$$

En toute rigueur, $\mathbf{M}$ est une fonction de $\mathbf{c^{sur}}$. Afin d'obtenir une expression de $\mathbf{N^{mic}}$ indépendante de $\mathbf{c^{sur}}$, on peut avancer l'approximation suivante, en notant que c_i^{sur} est comprise entre la concentration c_i^{mac} en phase macro-poreuse et la concentration moyenne $\bar{c}_i^*$ d'une phase fluide fictive en équilibre avec la phase adsorbée :

$$C_{i,j}^q(R_c) \simeq \frac{\bar{C}_{i,j}^q + C_{i,j}^q(c_k^{mac})}{2} \tag{5.56}$$

Le bilan de matière en phase adsorbée [Eq. (5.29)] s'écrit alors :

$$\mathbf{C_T^q} \times \dot{T}_s + \mathbf{J} \times \dot{\bar{\mathbf{c}}}^* = \mathbf{A} \times \mathbf{c^{mac}} - \mathbf{B} \times \bar{\mathbf{c}}^* \tag{5.57}$$

en notant $\mathbf{J}$ la matrice jacobienne de l'isotherme d'adsorption :

$$\mathbf{J} \equiv \begin{bmatrix} \bar{C}_{1,1}^q & \cdots & \bar{C}_{1,n_c}^q \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \bar{C}_{n_c,1}^q & \cdots & \bar{C}_{n_c,n_c}^q \end{bmatrix} \tag{5.58}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

et

$$\mathbf{C_T^q} \equiv \begin{pmatrix} \bar{C}^q_{1,T} \\ \vdots \\ \bar{C}^q_{n_c,T} \end{pmatrix} \tag{5.59}$$

En couplant le bilan de matière [Eq. (5.39)] avec les expressions des flux [Eqs. (5.40) et (5.53)], on obtient l'expression suivante du bilan de matière dans les macropores :

$$\dot{\mathbf{c}}^{\mathbf{mac}} = a_s^p N_t^{mac} \left(\frac{1}{c_t^{mac}} \mathbf{E} \times \mathbf{c}^{\mathbf{mac}} - \frac{1}{c_t} \mathbf{F} \times \mathbf{c} \right) - \frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p} \mathbf{A} \times \mathbf{c}^{\mathbf{mac}} + \frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p} \mathbf{B} \times \bar{\mathbf{c}}^* \tag{5.60}$$

où les matrices $\mathbf{E}$ et $\mathbf{F}$ sont définies par les équations (5.48).

Tout comme dans le modèle précédent, la densité flux total N_t^{mac} s'obtient à l'aide du bilan de matière global en phase macro-poreuse [Eq. (5.41)], en supposant que la pression totale dans les macropores soit égale à chaque instant à la pression extra-granulaire.

Dans cette configuration – celle du transfert de matière de type RCR employant c_i^* comme variable d'état – le modèle isotherme intra-granulaire est constitué des deux bilans de matières [Eqs. (5.57) et (5.60)].

Contrairement au cas précédant, il est inutile d'ajouter la relation de continuité des flux à l'interface entre la phase macro-poreuse et la phase adsorbée, puisque cette continuité est assurée par la nature même des variables d'état choisies. On n'utilise alors que deux variables pour décrire l'état du grain : c_i^{mac} et $\bar{c}_i^*$.

Conclusion : En employant un modèle de transfert de matière de type RCR, l'utilisation de la variable d'état q_i peut entraîner l'addition d'une équation algébrique et d'une variable d'état à l'interface cristal/phase macro-poreuse, contrairement à l'emploi de la variable c_i^*. Toutefois, employer la variable d'état c_i^* nécessite une approximation sur l'isotherme d'adsorption : cette approximation porte sur les dérivées des isothermes d'adsorption ou capacités d'adsorption [Eq. (5.56)].

iii. Modèle de transfert de matière RRC

Bilan de matière en phase macro-poreuse : Dans cette configuration, la résistance au transfert de matière dans le liant macro-poreux est concentrée dans un film adjacent à la surface du grain (figure 5.4). Ayant ainsi pris en compte la diffusion en phase macro-poreuse, nous négligeons les profils de concentration dans les macropores, afin d'éliminer la variable spatiale liée au grain.

Pour modéliser ce transfert en phase macro-poreuse, nous adoptons une approche similaire à celle employée dans le cas film externe. Le flux convectif est alors pris en compte dans la définition des résistances au transfert de matière dans le film externe et dans les macropores. L'expression de la densité de flux traversant

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

le film dû à la diffusion dans les macropores s'écrit, d'après l'équation (5.35) :

$$N_i^{mac} = N_t^{mac} \frac{x_i^{mac} e^{-\frac{N_t^{mac}\delta_{mac}}{D_i^{mac} c_t^{mac}}} - x_i^{s-p}}{e^{-\frac{N_t^{mac}\delta_{mac}}{D_i^{mac} c_t^{mac}}} - 1} \tag{5.61}$$

où x_i^{s-p} est la fraction molaire du constituant i à l'interface entre la phase extra-granulaire et la phase macro-poreuse.

La même densité de flux traverse le film externe, si bien que l'équation (5.35) donne :

$$N_i^{mac} = N_t^{mac} \frac{x_i^{s-p} e^{-\frac{N_t^{mac}\delta}{D_i^{m} c_t}} - x_i}{e^{-\frac{N_t^{mac}\delta}{D_i^{m} c_t}} - 1} \tag{5.62}$$

En combinant les deux expressions des flux N_i^{mac} ci-dessus, nous éliminons la variable de composition x_i^{s-p} à l'interface phase extra-granulaire / phase macro-poreuse, située entre les deux films. Le flux s'écrit alors :

$$N_i^{mac} = N_t^{mac} \frac{x_i^{mac} e^{-N_t^{mac}\left(\frac{\delta}{D_i^{m} c_t} + \frac{\delta_{mac}}{D_i^{mac} c_t^{mac}}\right)} - x_i}{e^{-N_t^{mac}\left(\frac{\delta}{D_i^{m} c_t} + \frac{\delta_{mac}}{D_i^{mac} c_t^{mac}}\right)} - 1} \tag{5.63}$$

Afin de déterminer l'épaisseur du film lié à la diffusion dans le liant, nous proposons d'utiliser celle employée dans le modèle classique de résistance diffusive [Eq. 5.37)] :

$$k_i^{fc} = a_s^p \frac{D_i^{mac}}{\delta_{mac}} \qquad \Rightarrow \qquad \delta_{mac} = \frac{R_p}{5\varepsilon_p} \tag{5.64}$$

Modèle du grain en utilisant la variable d'état q_i : Dans cette configuration, la concentration dans le gaz au contact de la surface des cristaux est égale à la concentration dans les macropores, si bien que le bilan de matière dans le cristal micro-poreux [Eq. (5.19)] s'écrit sous forme matricielle :

$$\dot{\bar{\mathbf{q}}} = \mathbf{D} \times (\mathbf{q^{mac}} - \bar{\mathbf{q}}) \tag{5.65}$$

avec la matrice $\mathbf{D}$ définie par l'équation (5.43).

En couplant le bilan de matière dans les macropores [Eq. (5.39)] avec le bilan de matière dans les cristaux [Eq. (5.65)], on obtient l'expression suivante :

$$\dot{\mathbf{c}}^{\mathbf{mac}} = a_s^p \, \mathbf{N^{mac}} - \frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p} \, \mathbf{D} \times (\mathbf{q^{mac}} - \bar{\mathbf{q}}) \tag{5.66}$$

avec, d'après l'équation (5.63) :

$$\mathbf{N^{mac}} = N_t^{mac} \left(\frac{1}{c_t^{mac}} \, \mathbf{G} \times \mathbf{c^{mac}} - \frac{1}{c_t} \, \mathbf{H} \times \mathbf{c} \right) \tag{5.67}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

en définissant les matrices diagonales $\mathbf{G}$ et $\mathbf{H}$ ainsi :

$$\begin{cases} G(i,j\neq i)=0 \\ G(i,i)=\dfrac{e^{-N_t^{mac}\left(\frac{\delta}{D_i^m c_t}+\frac{\delta_{mac}}{D_i^{mac}c_t^{mac}}\right)}}{e^{-N_t^{mac}\left(\frac{\delta}{D_i^m c_t}+\frac{\delta_{mac}}{D_i^{mac}c_t^{mac}}\right)}-1} \end{cases} \qquad \begin{cases} H(i,j\neq i)=0 \\ H(i,i)=\dfrac{1}{e^{-N_t^{mac}\left(\frac{\delta}{D_i^m c_t}+\frac{\delta_{mac}}{D_i^{mac}c_t^{mac}}\right)}-1} \end{cases} \tag{5.68}$$

Finalement, le bilan de matière dans les macropores s'écrit sous forme matricielle :

$$\dot{\mathbf{c}}^{\mathbf{mac}}=a_s^p\, N_t^{mac}\left(\frac{1}{c_t^{mac}}\,\mathbf{G}\times\mathbf{c}^{\mathbf{mac}}-\frac{1}{c_t}\,\mathbf{H}\times\mathbf{c}\right)-\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p}\,\mathbf{D}\times(\mathbf{q}^{\mathbf{mac}}-\bar{\mathbf{q}}) \tag{5.69}$$

La densité de flux totale N_t^{mac} se déduit du bilan de matière global en phase macro-poreuse équation (5.41), couplé à une contrainte sur la pression totale dans les macropores – nous la supposons égale à chaque instant à la pression extra-granulaire.

Dans cette configuration – celle du transfert de matière de type RRC employant q_i comme variable d'état – les deux bilans de matière [Eqs. (5.65) et (5.69)] permettent de décrire le grain.

De plus, la concentration q_i^{mac} se déduit des c_i^{mac} grâce aux isothermes d'adsorption, si bien que l'on n'utilise alors que deux variables pour décrire l'état de l'ensemble du système : c_i^{mac} et $\bar{q}_i$.

Modèle du grain en utilisant la variable d'état c_i^* : Le bilan de matière dans le cristal micro-poreux [Eq. (5.29)] s'écrit :

$$\mathbf{C_T^q}\times\dot{T}_s+\mathbf{J}\times\dot{\bar{\mathbf{c}}}^*=\mathbf{M}\times(\mathbf{c}^{\mathbf{mac}}-\bar{\mathbf{c}}^*) \tag{5.70}$$

où la matrice $\mathbf{M}$ est définie par l'équation (5.52), $\mathbf{J}$ par l'équation (5.58), et $\mathbf{C_T^q}$ par l'équation (5.59).

En couplant le bilan de matière [Eq. (5.39)] avec l'expression du flux [Eq. (5.63)] et le bilan de matière intra-cristallin [Eq. (5.70)], on obtient l'expression suivante du bilan de matière dans les macropores :

$$\dot{\mathbf{c}}^{\mathbf{mac}}=a_s^p\, N_t^{mac}\left(\frac{1}{c_t^{mac}}\,\mathbf{G}\times\mathbf{c}^{\mathbf{mac}}-\frac{1}{c_t}\,\mathbf{H}\times\mathbf{c}\right)-\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p}\,\mathbf{M}\times(\mathbf{c}^{\mathbf{mac}}-\bar{\mathbf{c}}^*) \tag{5.71}$$

où les matrices $\mathbf{G}$ et $\mathbf{H}$ sont définies par les équations (5.68).

Tout comme pour les autres modèles, on calcule la densité de flux totale N_t^{mac} en couplant le bilan de matière global en phase macro-poreuse [Eq. (5.41)] à une contrainte sur la pression totale dans les macropores.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Dans cette configuration – celle du transfert de matière de type RRC employant c_i^* comme variable d'état – les deux bilans de matière [Eqs. (5.70) et (5.71)] permettent de décrire le grain.

On n'utilise toujours que deux variables pour décrire l'état du grain : c_i^{mac} et $\bar{c}_i^*$.

Examinons en quoi le choix de la variable c_i^* reste intéressant dans la configuration RRC.

Étude paramètrique : Afin d'illustrer les systèmes aux isothermes d'équilibre non-linéaires, nous allons mener cette étude paramètrique en considérant des isothermes d'adsorption de Langmuir :

$$\frac{q_i}{q_i^s} = \frac{b_i c_i^*}{1 + \sum_{j=1}^{n_c} b_j c_j^*} \qquad b_i = b_{0i} T_s^{k_{T,i}} e^{-\frac{\Delta H_i}{RT_s}} \tag{5.72}$$

Ces isothermes donnent les capacités d'adsorption suivantes :

$$C_{i,i}^q = b_i q_i^s \frac{1 + \sum_{\substack{k=1 \\ k\neq i}}^{n_c} b_k c_k^*}{\left(1 + \sum_{m=1}^{n_c} b_m c_m^*\right)^2} \qquad C_{i,j}^q\big|_{j\neq i} = \frac{-q_i^s b_i c_i^* b_j}{\left(1 + \sum_{m=1}^{n_c} b_m c_m^*\right)^2} \tag{5.73}$$

$$C_{i,T}^q = \frac{q_i^s b_i c_i^*}{T_s \left(1 + \sum_{k=1}^{n_c} b_k c_k^*\right)^2} \left[\left(k_{1,i} + \frac{\Delta H_i}{RT_s}\right)\left(1 + \sum_{k=1}^{n_c} b_k c_k^*\right) - \sum_{k=1}^{n_c} b_k c_k^* \left(k_{1,k} + \frac{\Delta H_k}{RT_s}\right)\right]$$

En employant q_i comme variable d'état, le modèle isotherme intra-granulaire nécessite $(5n_c + 1)$ macro-paramètres détaillés dans le tableau 5.1.

Considérons à présent le modèle obtenu en employant la variable d'état c_i^*. En notant que les capacités d'adsorption $C_{i,j}^q(R_c)$, $\bar{C}_{i,j}^q$ et $\bar{C}_{i,T}^q$ sont proportionnelles à q_i^s, et en réécrivant le bilan de matière intra-cristallin [Eq. (5.70)] ainsi :

$$\sum_{j=1}^{n_c} \frac{\bar{C}_{i,j}^q}{q_i^s} \frac{\partial \bar{c}_j^*}{\partial t} + \frac{\bar{C}_{i,T}^q}{q_i^s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{15}{R_c^2} D_i^c(R_c) \sum_{j=1}^{n_c} \frac{C_{i,j}^q(R_c)}{q_i^s} \left(c_j^{mac} - \bar{c}_j^*\right)$$

on remarque que le paramètre q_i^s s'élimine de ce bilan. Ce paramètre n'apparaîtra que dans le bilan de matière en phase macro-poreuse [Eq. (5.71)], dans lequel il peut être associé au paramètre $\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p}$ pour former le macro-paramètre $\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p} q_i^s$.

C'est pourquoi le modèle isotherme intra-granulaire exprimé en utilisant la variable d'état c_i^* ne nécessite que $5n_c$ macro-paramètres détaillés dans le tableau 5.2.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

$\frac{\delta_{mac}}{a_s^p D_i^{mac}}$	employé dans l'expression des densités de flux N_i^{mac} ; apparaît dans le bilan de matière dans les macropores [Eq. (5.69)] via les matrices **G** et **H**
$\frac{\delta}{a_s^p D_i^m}$	employé dans l'expression des densités de flux N_i^{mac} ; apparaît dans le bilan de matière dans les macropores [Eq. (5.69)] via les matrices **G** et **H**
$\frac{15}{R_c^2} D_i^c$	employé dans l'expression des densités de flux N_i^{mic} ; apparaît dans les bilans de matière dans les micro et macropores [Eqs. (5.65) et (5.69)] via la matrice **D**
$\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p}$	employé dans le bilan de matière dans les macropores [Eq. (5.69)]
q_i^s	employé afin d'exprimer q_i^{mac} en fonction des c_j^{mac} dans le bilan de matière dans les macropores [Eq. (5.69)]
b_i	employé afin d'exprimer q_i^{mac} en fonction des c_j^{mac} dans le bilan de matière dans les macropores [Eq. (5.69)]

TAB. 5.1 – *Macro-paramètres du modèle RRC-q_i.*

$\frac{\delta_{mac}}{a_s^p D_i^{mac}}$	employé dans l'expression des densités de flux N_i^{mac} ; apparaît dans le bilan de matière dans les macropores [Eq. (5.71)] via les matrices **G** et **H**
$\frac{\delta}{a_s^p D_i^m}$	employé dans l'expression des densités de flux N_i^{mac} ; apparaît dans le bilan de matière dans les macropores [Eq. (5.71)] via les matrices **G** et **H**
$\frac{15}{R_c^2} D_i^c$	employé dans l'expression des densités de flux N_i^{mic} ; apparaît dans les bilans de matière dans les micro et macropores [Eqs. (5.70) et (5.71)] via la matrice **M**
$\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p} q_i^s$	apparaît lors du produit $\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p}\mathbf{M}$ dans le bilan de matière dans les macropores [Eq. (5.71)]
b_i	employé dans les expressions de $C_{i,j}^q$ et $C_{i,T}^q$ dans le bilan de matière dans les micropores [Eq. (5.70)] et dans la matrice **M**

TAB. 5.2 – *Macro-paramètres du modèle RRC-c_i^*.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Conclusion : Dans le cas d'une configuration RRC, l'utilisation de q_i comme variable d'état n'implique pas l'addition d'une variable décrivant l'état de l'interface phase macro-poreuse / phase adsorbée, comme c'est le cas avec un modèle de type RCR.

De plus, l'emploi de q_i ne nécessite aucune hypothèse sur l'isotherme d'adsorption, contrairement au modèle utilisant c_i^* comme variable d'état [Eq. (5.28)].

Cependant, lorsque c_i^* est employé comme variable d'état, le nombre de macro-paramètres utilisés par le modèle du grain est inférieur au nombre de macro-paramètres employés lorsque l'on utilise q_i comme variable d'état.

Les quatre modèles décrits précédemment sont récapitulés dans le tableau 5.3.

5.3 Bilan d'énergie dans le grain

Nous simplifions l'aspect thermique du modèle du grain par diverses hypothèses.

- Nous supposons que l'équilibre thermique est atteint dans le grain : toutes les phases intra-granulaires (gazeuses, adsorbée et solide) sont à la même température T_s.
- Le seul échange thermique pris en compte est celui entre le grain et la phase gazeuse extra-granulaire Φ_{fs}.
- Nous négligeons les variations d'énergie interne des phases fluides intra-granulaires devant les variations d'énergie interne du solide.

Le bilan d'énergie intra-granulaire s'écrit alors :

$$(1-\varepsilon_p)\rho C_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = (1-\varepsilon_p)\sum_{i=1}^{n_c} a_s^c N_i^{mic}(-\Delta H_i) + \varepsilon_p \Phi_{fs} \tag{5.74}$$

avec Φ_{fs} le flux d'énergie entre la phase extra-granulaire et le grain :

$$\Phi_{fs} = \frac{3k_{th}}{R_p}(T_f - T_s) \tag{5.75}$$

5.4 Formulation complète du modèle intra-cristallin

Notons $\mathbf{X}$ le vecteur représentatif de l'état du cristal ou vecteur d'état. $\mathbf{X}$ est défini ainsi :

$$\mathbf{X} \equiv \begin{pmatrix} T_s \\ \bar{c}_1^* \\ \vdots \\ \bar{c}_{n_c}^* \end{pmatrix}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Modèle	RCR		RRC	
Variable	q_i	c_i^*	q_i	c_i^*
N_i^{mac}	$\mathbf{N^{mac}}=N_t^{mac}\left(\frac{1}{c_t^{mac}}\,\mathbf{E}\times\mathbf{c^{mac}}-\frac{1}{c_t}\,\mathbf{F}\times\mathbf{c}\right)$		$\mathbf{N^{mac}}=N_t^{mac}\left(\frac{1}{c_t^{mac}}\,\mathbf{G}\times\mathbf{c^{mac}}-\frac{1}{c_t}\,\mathbf{H}\times\mathbf{c}\right)$	
N_t^{mac}	$a_s^p N_t^{mac}=\frac{\partial c_t^{mac}}{\partial t}+\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p}\,a_s^c N_t^{mic}$		en imposant une contrainte sur la pression totale dans les macropores	
N_i^{mic}	$a_s^c\ \mathbf{N^{mic}}=\mathbf{D}\times(\mathbf{q^{mac}}-\bar{\mathbf{q}})$ $a_s^c\ \mathbf{N^{mic}}=\mathbf{k^{fc}}\times(\mathbf{c^{mac}}-\mathbf{c^{sur}})$	$a_s^c\ \mathbf{N^{mic}}=\mathbf{A}\times\mathbf{c^{mac}}-\mathbf{B}\times\bar{\mathbf{c}}^*$	$a_s^c\ \mathbf{N^{mic}}=\mathbf{D}\times(\mathbf{q^{mac}}-\bar{\mathbf{q}})$	$a_s^c\ \mathbf{N^{mic}}=\mathbf{M}\times(\mathbf{c^{mac}}-\bar{\mathbf{c}}^*)$
BM liant	$\dot{\mathbf{c}}^{\mathbf{mac}}=a_s^p\ \mathbf{N^{mac}}-\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p}\ a_s^c\mathbf{N^{mic}}$			
BM cristal	$\dot{\bar{\mathbf{q}}}^*=a_s^c\ \mathbf{N^{mic}}$	$\mathbf{C_T^q}\times\dot{T}_s+\mathbf{J}\times\dot{\bar{\mathbf{c}}}^*=a_s^c\ \mathbf{N^{mic}}$	$\dot{\bar{\mathbf{q}}}^*=a_s^c\ \mathbf{N^{mic}}$	$\mathbf{C_T^q}\times\dot{T}_s+\mathbf{J}\times\dot{\bar{\mathbf{c}}}^*=a_s^c\ \mathbf{N^{mic}}$

TAB. 5.3 – *Tableau récapitulatif des modèles intra-granulaires.*

En considérant les modèles utilisant la variable c_i^* résumés dans le tableau 5.3, nous pouvons formuler le modèle du cristal en prenant en compte le transfert de matière et le transfert de chaleur.

En effet, les termes d'accumulations de matière et d'énergie peuvent s'exprimer comme le produit $\mathbf{M_1}\times\dot{\mathbf{X}}$, en définissant la matrice $\mathbf{M_1}$ ainsi :

$$\mathbf{M_1}\equiv\begin{bmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ \bar{C}^q_{1,T} & \bar{C}^q_{1,1} & \cdots & \bar{C}^q_{1,n_c} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \bar{C}^q_{n_c,T} & \bar{C}^q_{n_c,1} & \cdots & \bar{C}^q_{n_c,n_c} \end{bmatrix}$$

Les termes de transfert peuvent quant à eux s'exprimer par la relation $\mathbf{M_2}\times\mathbf{X}+\mathbf{M_3}$. Les expressions des matrices $\mathbf{M_2}$ et $\mathbf{M_3}$ varient selon le modèle employé (RCR ou RRC).

Considérons par exemple le modèle le plus performant à nos yeux, c'est à dire celui comportant le plus petit nombre de macro-paramètres : le modèle RRC-c_i^*. Les matrices $\mathbf{M_2}$ et $\mathbf{M_3}$ sont alors définies par les relations suivantes :

$$\mathbf{M_2}\equiv-\begin{bmatrix} \frac{\varepsilon_p}{1-\varepsilon_p}\frac{3k_{th}}{R_p\rho C_s} & \frac{15}{R_c^2\rho C_s}\sum_{j=1}^{n_c}\Delta H_j D_j^c(R_c)C_{j,1}^q(R_c) & \cdots & \frac{15}{R_c^2\rho C_s}\sum_{j=1}^{n_c}\Delta H_j D_j^c(R_c)C_{j,n_c}^q(R_c) \\ 0 & \frac{15}{R_c^2}D_1^c(R_c)C_{1,1}^q(R_c) & \cdots & \frac{15}{R_c^2}D_1^c(R_c)C_{1,n_c}^q(R_c) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & \frac{15}{R_c^2}D_{n_c}^c(R_c)C_{n_c,1}^q(R_c) & \cdots & \frac{15}{R_c^2}D_1^c(R_c)C_{n_c,n_c}^q(R_c) \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{M_3}\equiv\begin{bmatrix} \frac{\varepsilon_p}{1-\varepsilon_p}\frac{3k_{th}}{R_p\rho C_s}T_f+\frac{15}{R_c^2\rho C_s}\sum_{j=1}^{n_c}\left(\Delta H_j D_j^c(R_c)\sum_{i=1}^{n_c}C_{j,i}^q(R_c)c_i^{mac}\right) \\ \frac{15}{R_c^2}D_1^c(R_c)\sum_{i=1}^{n_c}C_{1,i}^q(R_c)c_i^{mac} \\ \vdots \\ \frac{15}{R_c^2}D_{n_c}^c(R_c)\sum_{i=1}^{n_c}C_{n_c,i}^q(R_c)c_i^{mac} \end{bmatrix}$$

Finalement, le modèle peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$\mathbf{M_1}\times\dot{\mathbf{X}}=\mathbf{M_2}\times\mathbf{X}+\mathbf{M_3} \tag{5.76}$$

5.5 Conclusion

Lors de la modélisation d'un grain d'adsorbant bidisperse se pose le problème du choix de la variable employée pour décrire la phase adsorbée. Nous pouvons utiliser soit la concentration q_i en phase adsorbée, soit la concentration c_i^* d'une phase gazeuse fictive en équilibre avec la phase adsorbée.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

De plus, on peut concentrer la résistance au transfert de matière dans les macropores dans un film afin de simplifier le modèle de transfert de grain d'adsorbant bidisperse. Un autre choix se présente alors : ce film peut être localisé soit à la surface du cristal, on parle alors de modèle RCR, soit à la surface du grain, on parle alors de modèle RRC.

Nous recensons donc quatre configurations possibles pour modéliser un grain bidisperse : RCR-q_i, RCR-c_i^*, RRC-q_i et RRC-c_i^*.

Nous avons vu au cours de ce chapitre que contrairement au modèles de type RRC, les modèles RCR nécessitent soit l'addition d'une variable et d'une équation algébrique à l'interface cristal/macropores lorsque l'on utilise q_i, soit une hypothèse supplémentaire concernant l'isotherme d'adsorption [Eq. (5.56)] lorsque l'on emploi la variable c_i^*. Les modèles de type RRC semblent donc plus efficaces et moins limitants que les modèles RCR.

Lorsque l'on utilise un modèle de type RRC, le choix de la variable décrivant la phase adsorbée n'est toutefois pas anodin : le modèle employant la variable c_i^* conduit à un nombre de macro-paramètres inférieur à celui obtenu en utilisant la variable q_i.

Le modèle de grain bidisperse de type RRC-c_i^* est donc le plus simple et le plus efficace des quatre modèles étudiés. Il peut être employé comme sous-modèle lors de la modélisation d'une colonne ou d'un procédé d'adsorption, comme nous allons le voir dans le prochain chapitre.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Chapitre 6

Modélisation multi-échelle d'un procédé P.S.A.

L'objectif de ce chapitre est d'établir un modèle de procédé d'adsorption modulée en pression dont l'adsorbant se présente sous forme de grains bidisperses.

L'élément central d'un tel modèle étant le modèle de colonne d'adsorption, nous allons voir dans un premier temps comment établir un modèle de lit fixe de grains d'adsorbant bidisperses. Cela consiste à interconnecter le modèle extra-granulaire au modèle intra-granulaire. Nous avons présenté dans le chapitre précédent (chapitre 5) différents modèles intra-granulaires adaptés aux adsorbants bidisperses tels que les zéolithes. Nous avons vu les avantages et les inconvénients de chaque modèle. Afin de limiter le nombre de paramètres et d'équations algébriques, nous avons choisi d'employer par la suite le modèle de transfert de matière extra-granulaire RRC exprimé à l'aide de la variable d'état c_i^*.

Nous présenterons ensuite un modèle de procédé de P.S.A. basé sur le modèle de colonne développé dans la première section.

6.1 Modélisation non-isotherme d'une colonne d'adsorption

Puisque tout procédé d'adsorption fonctionne dans des conditions transitoires, pour qu'une simulation soit efficace, elle doit décrire convenablement la dynamique du système.

Dans cette section, nous présentons le modèle extra-granulaire d'une colonne d'adsorption. Ce modèle est interconnecté au modèle intra-granulaire présenté dans le chapitre 5 via les flux molaires échangés entre les deux phases. Les expressions de ces densités de flux ont fait l'objet d'une étude détaillée dans le chapitre précédent.

Afin de valider notre modèle, nous présentons ensuite différents résultats de simulation qui sont comparés à des résultats expérimentaux de la littérature.

6.1.1 Modèle extra-granulaire

Afin de décrire l'écoulement de la phase extra-granulaire dans la colonne, nous employons le modèle d'écoulement piston avec dispersion axiale (voir chapitre 2, § 2.1.1.ii.). Nous négligeons les effets de la dispersion radiale. De plus, nous considérons que le lit est radialement isotherme, i.e. nous négligeons les termes de transfert radial dans le bilan d'énergie. Enfin, nous négligeons le phénomène de pertes de charge.

Les bilans obtenus en exprimant les termes de dispersion axiale en fonction des fractions molaires, conformément à la méthode de Choong et al. (1998), sont résumés dans le tableau 6.1.

Les relations employées pour exprimer les flux thermiques sont des lois classiques exprimant les flux en fonction du gradient de température (force motrice) et de la géométrie du système. Elles sont rassemblées dans le tableau 6.1.

Bilan de matière sur le constituant i $\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}\left(vc_i - D_{ax} c_t \frac{\partial x_i}{\partial z}\right) - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\,\varepsilon_p\, a_s^p N_i^{mac}$
Bilan de matière global $\frac{\partial c_t}{\partial t} = -\frac{\partial (vc_t)}{\partial z} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\,\varepsilon_p\, a_s^p \sum_{i=1}^{n_c} N_i^{mac}$
Bilan d'énergie $\sum_{i=1}^{n_c} c_i C_{p,i} \frac{\partial T_f}{\partial t} - \frac{\partial P}{\partial t} = -v \sum_{i=1}^{n_c} c_i C_{p,i} \frac{\partial T_f}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda_{ax} \frac{\partial T_f}{\partial z}\right) - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\,\varepsilon_p \Phi_{fs} - \frac{\Phi_{fw}}{\varepsilon}$
Flux d'énergie entre la phase extra-granulaire et le grain $\Phi_{fs} = \frac{3k_{th}}{R_p}(T_f - T_s)$
Flux d'énergie entre la phase extra-granulaire et la paroi de la colonne $\Phi_{fw} = \frac{2k_w}{R_{int}}(T_f - T_w)$

TAB. 6.1 – *Bilans pour l'établissement du modèle extra-granulaire d'une colonne d'adsorption.*

i. Expression de la vitesse

La vitesse interstitielle varie avec le débit volumique dans la colonne. Ces variations sont dues aux phénomènes suivants :

– les phénomènes d'adsorption et de désorption, qui modifient la quantité de matière présente en phase gazeuse ;

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

– les variations de température.

On peut reformuler le bilan de matière global en phase extra-granulaire (voir tableau 6.1) afin d'exprimer explicitement la dérivée spatiale de la vitesse interstitielle. En supposant que la phase extra-granulaire peut-être représentée par le modèle des gaz parfaits et en négligeant les pertes de charge, ce bilan s'écrit :

$$\frac{1}{RT_f}\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} - \frac{P}{RT_f^2}\frac{\partial T_f}{\partial t} = -\frac{P}{RT_f}\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{Pv}{RT_f^2}\frac{\partial T_f}{\partial z} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\,\varepsilon_p\, a_s^p \sum_{i=1}^{n_c} N_i^{mac}$$

Cette relation, couplée au bilan d'énergie en phase extra-granulaire, conduit à l'expression suivante de la dérivée spatiale de la vitesse interstitielle :

$$\begin{aligned}\frac{\partial v}{\partial z} = \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}\left(\frac{1}{T_f\sum_{i=1}^{n_c} c_i C_{p,i}} - \frac{1}{P}\right) + \frac{\lambda_{ax}}{T_f\sum_{i=1}^{n_c} c_i C_{p,i}}\frac{\partial^2 T_f}{\partial z^2} \\ - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\varepsilon_p \frac{3k_{th}}{R_p\sum_{i=1}^{n_c} c_i C_{p,i}}\left(1-\frac{T_s}{T_f}\right) - \frac{2k_w}{\varepsilon R_{int}\sum_{i=1}^{n_c} c_i C_{p,i}}\left(1-\frac{T_w}{T_f}\right) \\ - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\,\varepsilon_p\, a_s^p \sum_{i=1}^{n_c} N_i^{mac}\frac{RT_f}{P}\end{aligned} \quad (6.1)$$

ii. Conditions aux limites

En ce qui concerne le bilan de matière sur le constituant i, nous utilisons les conditions aux limites de Danckwerts modifiées par Choong et al. (1998) (voir chapitre 2, § 2.1.2).

En entrée de la colonne ($z = 0$), l'égalité des flux, de part et d'autre de l'entrée du lit, donne une condition limite, en ne considérant les termes liés à la dispersion axiale que du côté intérieur de la colonne.

La condition à la limite $z = L$ est obtenue en considérant qu'en sortie du lit le fluide n'est plus en contact avec le solide adsorbant, donc qu'il n'y a plus de séparation : on suppose que la composition ne varie plus selon z.

Les conditions aux limites sont résumées dans le tableau 6.2.

iii. Modèle extra-granulaire sous forme adimensionnelle

En utilisant les variables adimensionnelles suivantes :

$$\begin{gathered}\chi \equiv \tfrac{z}{L} \qquad \vartheta \equiv \tfrac{tv_0}{L} \qquad \omega \equiv \tfrac{v}{v_0} \qquad y_t \equiv \tfrac{c_t}{c_{t0}} \qquad y_i \equiv \tfrac{c_i}{c_{t0}} \\ \theta_f \equiv \tfrac{T_f}{T_{f0}} \qquad \theta_s \equiv \tfrac{T_s}{T_{f0}} \qquad \theta_w \equiv \tfrac{T_w}{T_{f0}} \qquad p_g \equiv \tfrac{P}{P^{alim}}\end{gathered} \quad (6.2)$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Conditions limites en $z = 0$

$$\begin{cases} D_{ax}\ c_t(z=0^+)\frac{\partial x_i}{\partial z}\Big|_{z=0^+} = v(z=0^+)c_i(z=0^+) - v_0\, c_{i,0} \\ \\ v_0\, c_{t,0} = v(z=0^+)c_t(z=0^+) \\ \\ \lambda_{ax}\ \frac{\partial T_f}{\partial z}\Big|_{z=0^+} = v_0 \sum_{i=1}^{n_c} c_{i,0}\, C_{p,i}\, (T_f(z=0^+) - T_{f,0}) \end{cases}$$

Conditions limites en $z = L$

$$\frac{\partial x_i}{\partial z}\Big|_{z=L^-} = 0 \qquad \frac{\partial T_f}{\partial z}\Big|_{z=L^-} = 0$$

TAB. 6.2 – *Conditions aux limites du modèle extra-granulaire d'une colonne d'adsorption.*

Bilan de matière sur le constituant i

$$\frac{\partial y_i}{\partial \vartheta} = -\frac{\partial(\omega y_i)}{\partial \chi} + \frac{1}{\mathrm{Pe}^m}\frac{\partial}{\partial \chi}\left(y_t \frac{\partial (y_i/y_t)}{\partial \chi}\right) - \epsilon \frac{L}{c_{t0} v_0} a_s^p N_i^{mac}$$

Bilan de matière global / expression de la vitesse

$$\frac{\partial \omega}{\partial \chi} = \frac{\partial p_g}{\partial \vartheta}\left(\frac{1}{\theta_f \sum_{i=1}^{n_c} y_i \frac{C_{p,i}}{R}} - \frac{1}{p_g}\right) + \frac{1}{\theta_f \sum_{i=1}^{n_c} y_i Pe_{th,i}}\frac{\partial^2 \theta_f}{\partial \chi^2} - \frac{\epsilon}{\theta_f \sum_{i=1}^{n_c} y_i K_i^{f-s}}(\theta_f - \theta_s) - \frac{1}{\theta_f \sum_{i=1}^{n_c} y_i K_i^{f-w}}(\theta_f - \theta_w) - \epsilon \frac{L}{c_{t0} v_0} a_s^p \frac{1}{y_t} \sum_{i=1}^{n_c} N_i^{mac}$$

Bilan d'énergie

$$\frac{\partial \theta_f}{\partial \vartheta} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n_c} y_i \mathrm{Pe}_i^{th}}\frac{\partial^2 \theta_f}{\partial \chi^2} - \omega \frac{\partial \theta_f}{\partial \chi} - \frac{\epsilon}{\sum_{i=1}^{n_c} y_i K_i^{f-s}}(\theta_f - \theta_s) - \frac{1}{\sum_{i=1}^{n_c} y_i K_i^{f-w}}(\theta_f - \theta_w) - \frac{1}{\sum_{i=1}^{n_c} y_i \frac{C_{p,i}}{R}}\frac{\partial p_g}{\partial \vartheta}$$

Conditions limites en $\chi = 0$

$$\begin{cases} \frac{\partial (y_i/y_t)}{\partial \chi}\Big|_{\chi=0^+} = -\frac{\mathrm{Pe}^m \omega_0}{y_t(\chi=0^+)}\left(y_{i,0} - \frac{y_{t,0}}{y_t(\chi=0^+)} y_i(\chi=0^+)\right) \\ \\ \omega(\chi=0^+) = \omega_0 \frac{y_{t,0}}{y_t(\chi=0^+)} \\ \\ \frac{\partial \theta_f}{\partial \chi}\Big|_{\chi=0^+} = \omega_0\, [\theta_f(\chi=0^+) - \theta_{f,0}] \sum_{i=1}^{n_c} y_{i,0}\, \mathrm{Pe}_i^{th} \end{cases}$$

Conditions limites en $\chi = 1$

$$\frac{\partial (y_i/y_t)}{\partial \chi}\Big|_{\chi=1} = 0 \qquad \frac{\partial \theta_f}{\partial \chi}\Big|_{\chi=1} = 0$$

TAB. 6.3 – *Modèle extra-granulaire adimensionnel d'une colonne d'adsorption.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

ainsi que les macro-paramètres suivants :

$$\epsilon \equiv \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\varepsilon_p \qquad \mathrm{Pe}^m \equiv \frac{v_0 L}{D_{ax}} \qquad \mathrm{Pe}_i^{th} \equiv \frac{v_0 L c_{t0} C_{p,i}}{\lambda_{ax}}$$
$$K_i^{f-s} \equiv \frac{R_p v_0 c_{t0} C_{p,i}}{3 k_{th} L} \qquad K_i^{f-w} \equiv \frac{\varepsilon R_{int} v_0 c_{t0} C_{p,i}}{2 k_w L} \tag{6.3}$$

nous obtenons le modèle extra-granulaire résumé dans le tableau 6.3.

6.1.2 Exemples de simulation

Afin de tester le modèle détaillé précédemment, nous avons développé un simulateur en Fortran. La méthode de discrétisation spatiale employée est la méthode des collocations orthogonales. Pour cela, nous utilisons les routines JCOBI et DFOPR développées par Villadsen et Michelsen (1978). Le système algèbro-différentiel obtenu est résolu à l'aide de la routine DDASPG de la bibliothèque IMSL. Cette routine est basée sur l'algorithme de Petzold-Gear.

Pour valider le modèle, les résultats de ces simulations sont comparés à des données de la littérature. Dans un premier temps, nous avons validé le modèle de transfert de matière intra-cristallin à l'aide d'une séparation cinétique dans des conditions isothermes. Pour cela nous employons les résultats expérimentaux de perçage d'un mélange de 2,2-diméthylbutane / 2-méthylpentane sur de la silicalite fournis par Jolimaitre (1999). Nous avons ensuite validé le modèle non-isotherme à l'aide des résultats expérimentaux de Da Silva et Rodrigues (2001) concernant la séparation d'un mélange de propane/propylène/azote sur une zéolithe 13X.

i. Mélange de 2,2-diméthylbutane / 2-méthylpentane sur de la silicalite : validation du modèle intra-granulaire

Les valeurs des paramètres du système sont regroupés dans le tableau 6.4. Ce sont celles employées par Jolimaitre (1999), à l'exception de la concentration en phase adsorbée à saturation q^s. Jolimaitre (1999) utilise la valeur théorique de $q^s = 771{,}3\,\mathrm{mol.m^{-3}}$. Toutefois, Jolimaitre (1999) a observé expérimentalement que la valeur réelle de q^s est sensiblement inférieure à cette valeur théorique lorsque la température excède 423 K. Pour $T = 473\,\mathrm{K}$, cet écart peut être supérieur à 15%. La valeur que nous avons employée ($q^s = 700\,\mathrm{mol.m^{-3}}$) est donc en accord avec les résultats expérimentaux.

Jolimaitre (1999) a observé que les résistances au transfert de matière dans le film externe, ainsi que dans le liant macro-poreux sont négligeables. Nous avons donc négligé ces deux phénomènes en employant des valeurs de diffusivité moléculaire et de diffusivités dans les macropores élevées ($D_i^m = D_i^{mac} = 10^{-5}\,\mathrm{m^2.s^{-1}}$).

Tout comme l'a fait Jolimaitre (1999), nous avons effectué deux simulations : dans la première les valeurs des diffusivités intra-cristallines D_i^c varient avec la composition, tandis que dans la seconde simulation on utilise une valeur moyenne de D_i^c.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Relations d'équilibre d'adsorption

$$\frac{q_i}{q^s} = \frac{b_i c_i^*}{1 + \sum_{j=1}^{n_c} b_j c_j^*}$$

	2MP		22DMB
Constante d'équilibre, b_i ($m^3.mol^{-1}$), à $T = 473$ K	0,50		0,28
Concentration à saturation, q^s ($mol.m^{-3}$)		700	

Paramètres de transport à $T = 473$ K

	2MP	22DMB	N_2
Coefficient d'auto-diffusion intra-cristalline, $D^c_{i,0}$ ($m^2.s^{-1}$)	2×10^{-14}	$2{,}5 \times 10^{-16}$	0

Caractéristiques du lit d'adsorbant

Longueur de la colonne, L (m)	0,798
Rayon interne de la colonne, R_{int} (m)	$0{,}85 \times 10^{-2}$
Rayon des grains, R_p (m)	$9{,}8 \times 10^{-4}$
Rayon des cristaux, R_c (m)	2×10^{-6}
Porosité extra-granulaire, ε	0,4
Macro-porosité intra-granulaire, ε_p	0,44
Tortuosité	3,5

TAB. 6.4 – *Caractéristiques du système 2MP / 22DMB / N_2 sur zéolithe.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Diffusivités intra-cristallines variables : Jolimaitre (1999) emploie l'équation générale de diffusion afin de décrire le transfert de matière intra-cristallin. Cette loi s'écrit :

$$\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} = \frac{1}{r_c^2}\frac{\partial}{\partial r_c}\left(r_c^2\,\mathbf{D}^c\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial r_c}\right) \tag{6.4}$$

où $\mathbf{q}$ est le vecteur de dimension n_c des concentrations en phase adsorbée q_i, et $\mathbf{D}^c$ est la matrice des diffusivités intra-cristallines $D^c_{i,j}$.

Généralisons le modèle de transfert de matière intra-cristallin basé sur la variable d'état c_i^* développé dans le chapitre 5, § 5.2.1.ii., afin de l'adapter à la loi de diffusion généralisée [Eq (6.4)]. Pour cela, intégrons l'équation (6.4) selon r_c entre 0 et R_c afin de faire apparaître des quantités moyennes. On obtient :

$$\frac{\partial \bar{\mathbf{q}}}{\partial t} = \overbrace{\frac{3}{R_c}\mathbf{D}^c(R_c)\left.\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial r_c}\right|_{r_c=R_c}}^{a_s^c\mathbf{N^{mic}}} \tag{6.5}$$

En admettant l'hypothèse de profil parabolique de concentration c_i^* dans le cristal [Eq. (5.20)], on obtient l'équation (5.24) rappelée ci-dessous :

$$\left.\frac{\partial q_i}{\partial r_c}\right|_{r_c=R_c} = \frac{5}{R_c}\sum_{j=1}^{n_c} C^q_{i,j}(R_c)\left(c_j^{sur} - \bar{c}_j^*\right)$$

L'équation (6.5), décrivant la phase adsorbée, s'écrit alors :

$$\frac{\partial \bar{\mathbf{q}}}{\partial t} = \overbrace{\frac{15}{R_c^2}\mathbf{D}^c(R_c)\times\mathbf{C^q}(\mathbf{R_c})\times\left(\mathbf{c^{sur}} - \bar{\mathbf{c}}^*\right)}^{a_s^c\mathbf{N^{mic}}} \tag{6.6}$$

Considérons un modèle de Maxwell-Stefan en négligeant les termes de contre-diffusion, qui d'après van den Broeke et Krishna (1995) ont peu d'influence. D'après ce modèle, on obtient la relation suivante, permettant d'exprimer la matrice des diffusivités intra-cristallines $\mathbf{D}^c$:

$$\mathbf{D}^c = \frac{1}{1-\theta_t}\begin{bmatrix} D^c_{1,0} & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & D^c_{n_c,0} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1-\sum_{j=2}^{n_c}\theta_j & \theta_1 & & \cdots & & & \theta_1 \\ \theta_2 & \ddots & & & & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & & & & \\ \theta_i & \cdots & \theta_i & 1-\sum_{j\neq i}\theta_j & \theta_i & \cdots & \theta_i \\ & & & & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & & & & \ddots & \theta_{n_c-1} \\ \theta_{n_c} & & & \cdots & & \theta_{n_c} & 1-\sum_{j=1}^{n_c-1}\theta_j \end{bmatrix}$$

où $\theta_i = \frac{q_i}{q_i^s}$ est la fraction du produit i adsorbé, et $\theta_t = \sum_{i=1}^{n_c}\theta_i$.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Diffusivités intra-cristallines effectives : Comme Jolimaitre (1999), nous employons aussi des diffusivités effectives supposées indépendantes de la concentration, en employant la relation suivante :

$$D_i^c = \frac{D_{i,0}^c}{1 - \frac{\theta_{i,final}}{2}} \tag{6.7}$$

où $\theta_{i,final} = \frac{q_{i,final}}{q_i^s}$ est la fraction du produit i adsorbé en équilibre avec la concentration d'alimentation $c_{i,0}$:

$$\theta_{i,final} = \frac{b_i c_{i,0}}{1 + \sum_{j=1}^{n_c} b_j c_{j,0}}$$

Nous fixons donc la diffusivité à une valeur correspondant à une concentration moyenne, comprise entre la diffusivité à concentration nulle $D_{i,0}^c$ et la diffusivité effective lorsque la concentration en phase adsorbée est à son maximum.

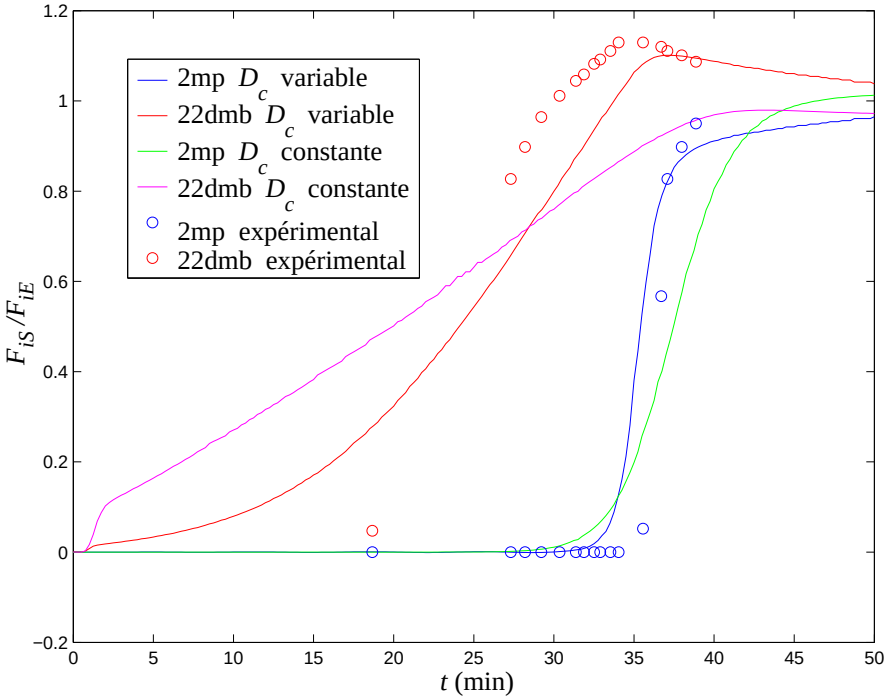


FIG. 6.1 – *Courbes de perçage d'un mélange de 2,2-diméthylbutane / 2-méthylpentane sur de la silicalite, avec* $c_{22dmb,0} = 6{,}76\, mol.m^{-3}$, $c_{2mp,0} = 5{,}76\, mol.m^{-3}$, $v_0 = 1{,}90 m.s^{-1}$, $T = 473\, K$ *et* $P = 5\, bar$.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Résultats et conclusion : Les résultats de simulation ainsi que les résultats expérimentaux sont représentés dans la figure 6.1. Jolimaitre (1999) a montré qu'en employant un modèle de diffusion intra-cristallin détaillé, l'influence des variations de la diffusivité avec la composition est faible. Aux vues de la figure 6.1, nous remarquons que notre modèle simplifié semble beaucoup plus sensible à ces variations de diffusivité.

Les résultats de simulations obtenues en tenant compte des variations de diffusivité sont en assez bonne adéquation avec les résultats expérimentaux, et cela sans aucune optimisation des paramètres cinétiques. Mis à part en ce qui concerne la valeur de la concentration en phase adsorbée à saturation q^s, les valeurs paramètres employées lors de ces simulations sont celles employées par Jolimaitre (1999). Ce système étant très sensible aux paramètres de transport, les résultats obtenus tendent à valider notre modèle de transfert de matière.

ii. Mélange de propane/propylène sur de la zéolithe 13X : mise en évidence de l'influence des variations de température

Pour simuler ce système, nous employons les données expérimentales fournies par Da Silva et Rodrigues (2001). Cependant, nous ne pouvons employer les isothermes d'adsorption de type Toth multi-constituant qu'ils utilisent, car lorsque le paramètre d'hétérogénéité α est inférieur à l'unité, on a :

$$q_i = \frac{q_i^s b_i c_i^*}{\left[1 + \sum_{j=1}^{n_c} \left(b_j c_j^*\right)^{\alpha}\right]^{1/\alpha}} \qquad \Rightarrow \qquad \lim_{c_j^* \to 0} \left.\frac{\partial q_i}{\partial c_j^*}\right|_{j \neq i} = +\infty$$

Cela implique que les capacités d'adsorption $C_{i,j}^q$ sont infinies lorsque la concentration en constituant j en phase adsorbée est nulle. Ceci est incompatible avec l'emploi de la variable c_i^*, car ces capacités apparaissent dans le modèle intra-granulaire.

Nous avons donc employé des isothermes de Langmuir dont nous avons estimé les paramètres de manière à se rapprocher au mieux des résultats expérimentaux de Huang et al. (1994) et des isothermes de Toth fournies par Da Silva et Rodrigues (2001). Sur la figure 6.2 sont représentées les isothermes de Toth et celles de Langmuir que nous avons estimées, ainsi que les points expérimentaux. Nous ne disposons pas de résultats expérimentaux pour $T = 423$ K et $P = 5$ bar. Les résultats obtenus pour $T = 398$ K et $P = 1$ bar montrent que le modèle de Langmuir présente des performances comparables à celles du modèle de Toth dans cet exemple.

Les paramètres du système sont regroupés dans le tableau 6.5. Les courbes de perçage obtenues en introduisant un mélange de 25% de propane, 25% de propylène et 50% d'azote à 5×10^5 Pa et 423 K, avec une vitesse d'alimentation de $v_0 = 0{,}105$ m.s^{-1}, sont représentées dans la figure 6.3.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Relations d'équilibre d'adsorption

$$\frac{q_i}{q_i^s} = \frac{b_i c_i^*}{1 + \sum_{j=1}^{n_c} b_j c_j^*} \qquad b_i = b_{0i} T_s^{k_{T,i}} e^{\frac{\Delta H_i}{RT_s}}$$

	C_3H_6	C_3H_8
Constante d'équilibre, b_{0i} (Pa^{-1})	$1{,}8 \times 10^{-10}$	5×10^{-10}
Enthalpie d'adsorption, ΔH_i ($J.mol^{-1}$)	$-42{,}3 \times 10^3$	$-35{,}8 \times 10^3$
Concentration à saturation, q_i^s ($mol.kg^{-1}$)	2,6	1,8

Propriétés des gaz à $T = 423$ K

	C_3H_6	C_3H_8	N_2
Diffusivité intra-cristalline, D_i^c ($m^2.s^{-1}$)	$6{,}7 \times 10^{-11}$	$3{,}5 \times 10^{-11}$	0
Diffusivité moléculaire, D_i^m ($m^2.s^{-1}$)	$1{,}8 \times 10^{-5}$	$1{,}7 \times 10^{-5}$	$2{,}2 \times 10^{-5}$
Capacité calorifique, $C_{p,i}$ ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)	84,0	99,0	29,4
Viscosité du gaz, μ_0 ($kg.m^{-1}.s^{-1}$)	$1{,}5 \times 10^{-5}$	$1{,}5 \times 10^{-5}$	$1{,}5 \times 10^{-5}$
Conductivité thermique du gaz, λ_{f0} ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	$2{,}9 \times 10^{-2}$	$2{,}9 \times 10^{-2}$	$2{,}9 \times 10^{-2}$

Caractéristiques du lit d'adsorbant

Longueur de la colonne, L (m)	0,8
Rayon interne de la colonne, R_{int} (m)	$0{,}8 \times 10^{-2}$
Rayon des grains, R_p (m)	$1{,}03 \times 10^{-3}$
Rayon des cristaux, R_c (m)	10^{-6}
Porosité extra-granulaire, ε	0,49
Macro-porosité intra-granulaire, ε_p	0,39
Tortuosité	2,2
Densité du solide, ρ ($kg.m^{-3}$)	1357
Capacité calorifique du solide, C_s ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	920
Coefficient de transfert de chaleur à la paroi k_w ($W.m^{-2}.K^{-1}$)	60

TAB. 6.5 – *Caractéristiques du système C_3H_6 / C_3H_8 / N_2 sur zéolithe 13X.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

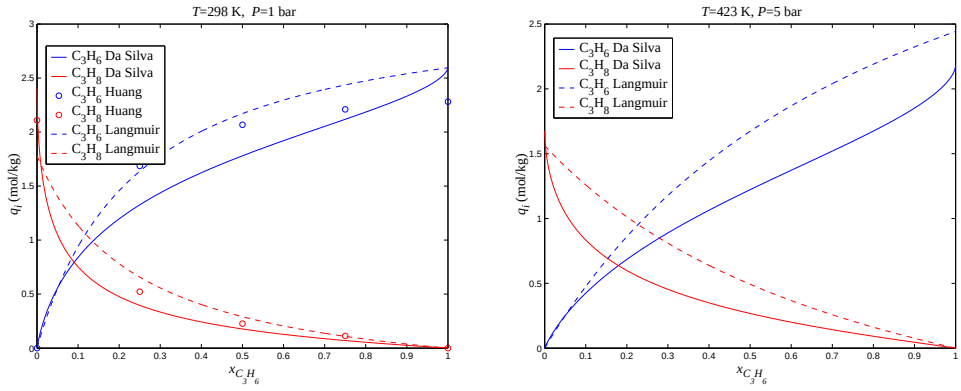


FIG. 6.2 – *Isothermes d'adsorption du mélange propane/propylène sur zéolithe 13X.*

La valeur du coefficient de transfert d'énergie k_{th} entre le solide et la phase extra-granulaire utilisée est obtenue en employant la correlation suivante [Wakao et Kaguei (1982), p.293] :

$$\mathrm{Nu} \equiv \frac{2\mathrm{R_p k_{th}}}{\lambda_\mathrm{f}} = 2{,}0 + 1{,}1\,\mathrm{Re}^{0.6}\mathrm{Pr}^{1/3} \tag{6.8}$$

où $\mathrm{Re} \equiv \frac{2\rho_f \varepsilon v R_p}{\mu}$, et $\mathrm{Pr} \equiv \frac{C_f \mu}{\lambda_f}$, avec C_f la capacité calorifique spécifique moyenne du fluide en J.kg^{-1}.K^{-1}. Dans les conditions décrites précédemment, on obtient $k_{th} \approx 43$ W.m^{-2}.K^{-1}.

Résultats et conclusion : Les courbes de perçage obtenues dans des conditions non-isothermes sont en bon accord avec les résultats expérimentaux (figure 6.3). Le léger écart observé entre nos simulations non-isothermes et celles de Da Silva et Rodrigues (2001) s'explique par l'emploi d'isothermes différentes.

Penchons-nous à présent sur l'aspect énergétique. Nous représentons figure 6.4 l'évolution de la température de sortie au cours du perçage. Cette dernière présente deux pics. En comparant cette courbe aux courbes de composition du flux de sortie (figure 6.3), nous observons que le premier pic de température correspond au perçage du propane, tandis que le second correspond au perçage du propylène.

Plaçons-nous à présent au centre du lit, et comparons l'évolution temporelle de la température avec l'évolution des concentrations en phase adsorbée (figure 6.5). Nous observons de nouveau deux pics de température. L'adsorption étant un phénomène exothermique, le premier correspond à l'adsorption du propane, le second correspond à l'adsorption du propylène qui remplace le propane en phase adsorbée.

Le caractère exothermique du phénomène d'adsorption est aussi mis en évidence par la courbe d'évolution de la moyenne spatiale de la température du solide adsorbant (figure 6.6). Cette valeur moyenne augmente à mesure que les adsorbats

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

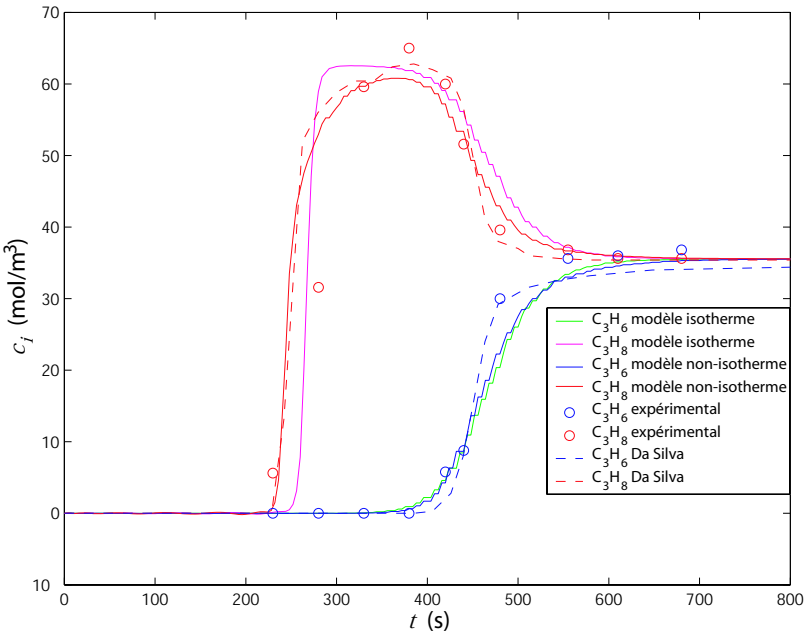


FIG. 6.3 – *Courbes de perçage d'un mélange propane/propylène sur zéolithe 13X, à 5 bar et 423 K, avec* $v_0 = 0{,}105\, m.s^{-1}$.

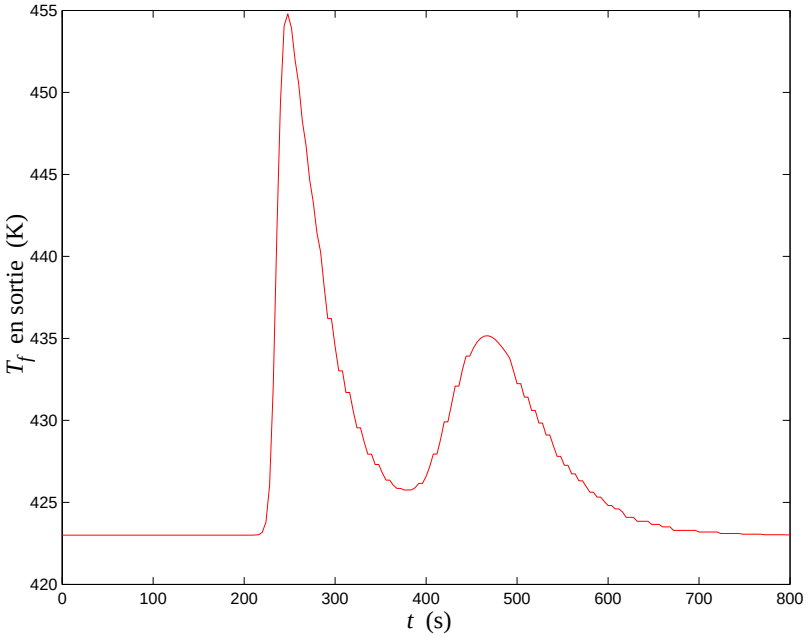


FIG. 6.4 – *Évolution de la température en phase extra-granulaire en sortie de colonne au cours du perçage du mélange propane/propylène sur zéolithe 13X.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

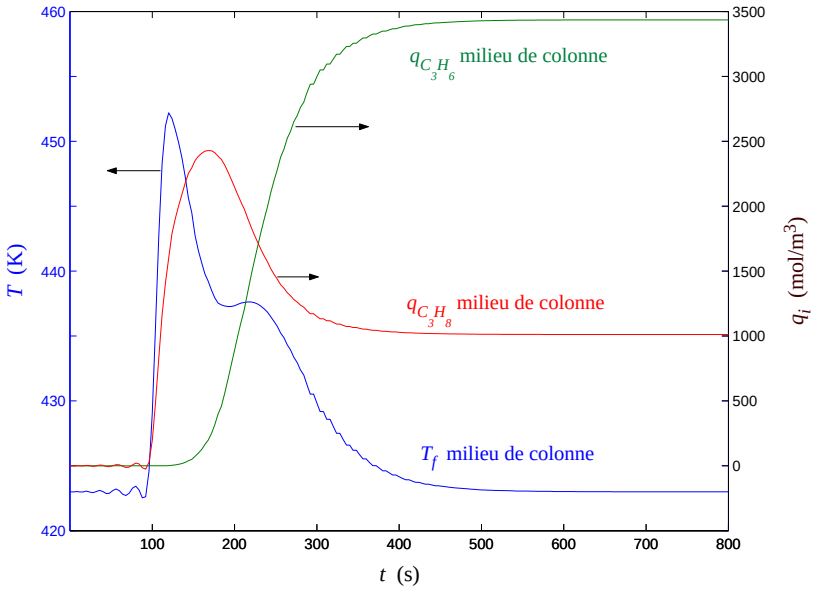


FIG. 6.5 – *Comparaison de l'évolution de la température en phase extra-granulaire au centre de la colonne avec les évolutions des concentrations en phase adsorbée au centre de la colonne, au cours du perçage du mélange propane/propylène sur zéolithe 13X.*

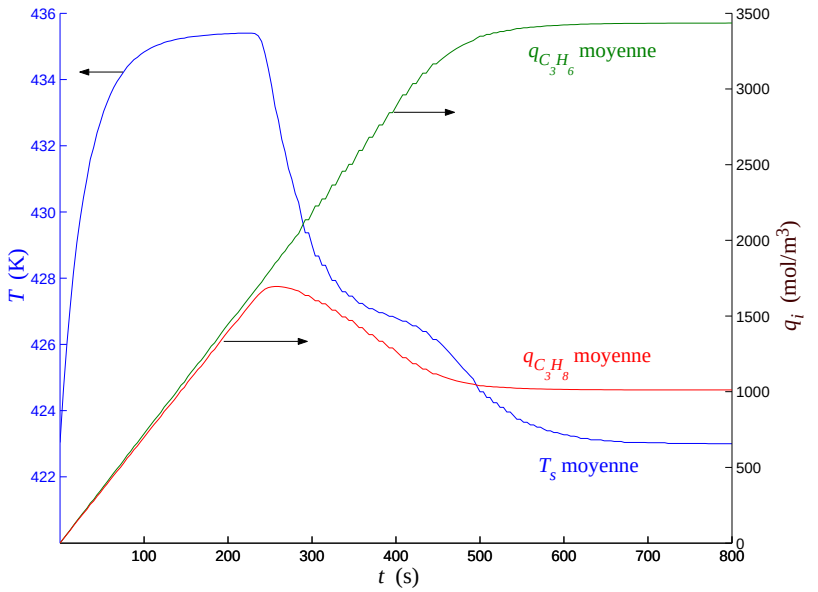


FIG. 6.6 – *Comparaison de l'évolution de la moyenne spatiale de la température du solide avec les évolutions des moyennes spatiales des concentrations en phase adsorbée, au cours du perçage du mélange propane/propylène sur zéolithe 13X.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

s'adsorbent, puis, après que le propane ait commencé à percer, cette température moyenne commence à diminuer. La chaleur dégagée par l'adsorption du propylène n'est alors pas suffisante pour compenser l'énergie échangée à la paroi, l'énergie évacuée par la phase extra-granulaire et enfin l'énergie consommée par la désorption du propane.

Dans cet exemple, le modèle isotherme conduit à des résultats qui ne sont pas trop éloignés des résultats expérimentaux. Cependant, les résultats de simulation obtenus dans des conditions isothermes diffèrent des résultats obtenus dans des conditions non-isothermes. L'écart entre les comportements isotherme et non-isotherme est dû à l'augmentation de la vitesse d'écoulement et à la diminution du phénomène d'adsorption lorsque la température augmente. Or dans le cas d'une expérience de perçage, la température tend à augmenter. Négliger les variations de température conduit donc à surestimer les temps de perçage. Les variations de température peuvent donc avoir une influence significative sur le comportement d'un procédé d'adsorption.

Notons que ces résultats ne permettent pas de valider notre modèle de transfert de matière intra-granulaire. En effet, les paramètres de transport intra-particulaire ne sont pas sensibles : les faire varier n'influe en rien sur les courbes de perçage simulées. Il est donc inutile de comparer notre modèle de transfert avec celui de Da Silva et Rodrigues (2001).

6.2 Modélisation et simulation d'un procédé P.S.A.

Nous avons vu (§ 6.1) comment modéliser l'élément central de tout procédé d'adsorption : la colonne d'adsorption. Ce modèle nous permet de simuler des courbes de perçage.

L'objectif est à présent de modéliser et de simuler un procédé P.S.A. de manière rapide et fiable. Nous présentons un modèle ainsi qu'un simulateur de procédé P.S.A. basés sur le modèle de colonne détaillé dans le paragraphe 6.1.

6.2.1 Modélisation

Les modèles extra et intra-granulaires restent les mêmes que pour la modélisation d'une colonne d'adsorption. Seules les conditions aux limites varient.

Par la suite nous présentons les conditions aux limites correspondants aux différentes étapes du cycle de Skarstrom. Nous traitons à part le cas des étapes à pression variables, car durant ces étapes, il convient de tenir compte de contraintes supplémentaires. Dans le cas de la pressurisation, l'une des conditions en entrée de colonne ne correspond pas à la condition de Danckwerts.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

i. Conditions aux limites des étapes d'adsorption et de désorption

Les conditions aux limites du modèle extra-granulaire diffèrent selon l'étape considérée (voir figure 6.7). Nous utilisons les conditions de Danckwerts modifiées par Choong et al. (1998).

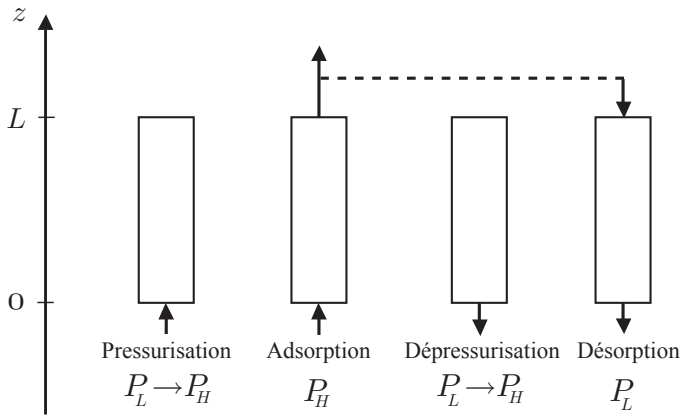


FIG. 6.7 – *Cycle de Skarstrom.*

En sortie du lit ($z = L$ lors des étapes d'adsorption, et $z = 0$ lors des étapes de désorption), nous supposons que les gradients de concentration et de température sont nuls.

Pour les conditions limites en entrée de la colonne ($z = 0$ pour les étapes d'adsorption, et $z = L$ pour les étapes de désorption), nous exprimons la continuité des flux de part et d'autre de l'entrée du lit. Nous ne considérons les effets de la dispersion axiale que dans les flux situés du côté intérieur de la colonne. Les tableaux 6.6 et 6.7 résument ces conditions aux limites.

Adsorption $\begin{cases} D_{ax}\ c_t(z=0^+)\frac{\partial x_i}{\partial z}\big\|_{z=0^+} = v(z=0^+)c_i(z=0^+) - v_0^{ads}\ c_{i,0}^{ads} \\ v_0^{ads}\ c_{t,0}^{ads} = v(z=0^+)c_t(z=0^+) \\ \lambda_{ax}\ \frac{\partial T_f}{\partial z}\Big\|_{z=0^+} = v_0^{ads} \sum_{i=1}^{n_c} c_{i,0}^{ads}\ C_{p,i} \left(T_f(z=0^+) - T_{f,0}^{ads}\right) \end{cases}$
Désorption $\frac{\partial x_i}{\partial z}\big\|_{z=0^+} = 0 \qquad \frac{\partial T_f}{\partial z}\Big\|_{z=0^+} = 0$

TAB. 6.6 – *Conditions à la limite $z = 0$.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Adsorption $\frac{\partial x_i}{\partial z}\big\vert_{z=L^-} = 0 \quad , \quad \frac{\partial T_f}{\partial z}\Big\vert_{z=L^-} = 0$
Désorption à contre-courant $\begin{cases} D_{ax}\ c_t(z=L^-)\frac{\partial x_i}{\partial z}\big\vert_{z=L^-} = v(z=L^-)c_i(z=L^-) - v_0^{des}\ c_{i,0}^{des} \\ v_0^{des}\ c_{t,0}^{des} = v(z=L^-)c_t(z=L^-) \\ \lambda_{ax}\ \frac{\partial T_f}{\partial z}\Big\vert_{z=L^-} = v_0^{des} \sum_{i=1}^{n_c} c_{i,0}^{des}\ C_{p,i}\left(T_f(z=L^-) - T_{f,0}^{des}\right) \end{cases}$

TAB. 6.7 – *Conditions à la limite $z = L$.*

ii. Modélisation des étapes de dépressurisation

Dans la littérature, certains auteurs [Sundaram et Wankat (1988), Crittenden et al. (1994) et Ruthven et al. (1994)] modélisent la variation de pression durant les étapes à pression variable en imposant des échelons de pression en entrée ou en sortie de colonne, et en laissant au bilan de quantité de mouvement le soin de propager la variation de pression dans l'ensemble de la colonne, sans introduire de discontinuité de concentration dans la colonne.

Dans notre modèle, nous avons négligé les pertes de charge. C'est pourquoi nous ne pouvons employer une telle méthode. Un échelon de pression en entrée ou en sortie de colonne produirait alors une discontinuité temporelle de concentration dans la colonne. Il est donc nécessaire d'imposer une variation temporelle continue de pression dans la colonne. Cette loi de variation doit imposer une vitesse nulle lorsque la pression finale est atteinte. Certains auteurs emploient des lois exponentielles [Sun et al. (1996)], tandis que d'autres supposent une évolution linéaire de la pression en fonction du temps [Farooq et al. (1989)]. Nous employons cette dernière méthode, en employant la loi linéaire suivante :

$$P(t) = P_I + (P_F - P_I)\frac{t}{\Delta t^{step}} \tag{6.9}$$

Les conditions employées en en sortie de colonne (en $z = 0$) sont les conditions de Danckwerts. A l'autre extrémité de la colonne, on impose une contrainte sur le débit : il est nul. On obteint ainsi les conditions aux limites résumées dans le tableau 6.8.

iii. Modélisation des étapes de pressurisation

Nous pouvons employer deux stratégies afin de mettre en œuvre les étapes de pressurisation :

– la première consiste à imposer un profil temporel de pression, en jouant sur le débit d'alimentation ;

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Conditions à la limite $z = 0$ $\frac{\partial x_i}{\partial z}\big\vert_{z=0^+} = 0 \qquad \frac{\partial T_f}{\partial z}\Big\vert_{z=0^+} = 0$
Conditions à la limite $z = L$ $\frac{\partial x_i}{\partial z}\big\vert_{z=L^-} = 0 \qquad \frac{\partial T_f}{\partial z}\Big\vert_{z=L^-} = 0 \qquad v(z = L^-) = 0$

TAB. 6.8 – *Conditions aux limites durant les étapes de dépressurisation.*

– la seconde consiste à conserver un débit d'alimentation constant, en laissant évoluer la pression.

Profil temporel de pression fixé Nous avons vu qu'en imposant un profil temporel de pression dans la colonne lors des étapes à pression variable, on introduit une contrainte à notre système [Eq. (6.9)].

De plus, dans le cas de l'étape de pressurisation, le système est soumis à une contrainte sur la vitesse en $z = L$:

$$v(z = L^-) = 0 \tag{6.10}$$

Ces contraintes peuvent être prises en compte dans l'expression de la vitesse d'entrée en remplaçant la condition limite classique de Danckwerts en entrée de colonne. Pour cela, on intègre selon z le bilan de matière extra-granulaire global :

$$\int_{0^+}^{z_1} \frac{\partial\left(vc_t\right)}{\partial z}\mathrm{d}z = -\int_{0^+}^{z_1}\left(\frac{\partial c_t}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}a_s\sum_{i=1}^{n_c} N_i^{mac}\right)\mathrm{d}z$$

$$v(z_1)c_t(z_1) = v(z = 0^+)c_t(z = 0^+) - \int_{0^+}^{z_1}\left(\frac{\partial c_t}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}a_s\sum_{i=1}^{n_c} N_i^{mac}\right)\mathrm{d}z$$

En prenant $z_1 = L^-$, on obtient une condition limite en entrée de colonne :

$$v(z = 0^+)c_t(z = 0^+) = \int_{0^+}^{L^-}\left(\frac{\partial c_t}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}a_s\sum_{i=1}^{n_c} N_i^{mac}\right)\mathrm{d}z \tag{6.11}$$

Les autres conditions aux limites sont les conditions de Danckwerts, si bien que l'on emploie les conditions aux limites résumées dans le tableau 6.9.

Débit d'alimentation fixé A présent, supposons que l'on impose le débit d'alimentation $v_0^{press}c_{t0}^{press}$. Il convient alors de considérer la pression comme une variable d'état, tandis que la vitesse $v(z = 0^+)$ en entrée de colonne ne fait plus

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Conditions à la limite $z = 0$

$$\begin{cases} D_{ax}\ c_t(z=0^+)\frac{\partial x_i}{\partial z}\big|_{z=0^+} = v(z=0^+)c_i(z=0^+) - v_0^{press}\, c_{i,0}^{press} \\ v(z=0^+)c_t(z=0^+) = \int_{0^+}^{L^-} \left(\frac{\partial c_t}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} a_s \sum_{i=1}^{n_c} N_i^{mac} \right) \mathrm{d}z \\ \lambda_{ax}\ \frac{\partial T_f}{\partial z}\Big|_{z=0^+} = v_0^{press} \sum_{i=1}^{n_c} c_{i,0}^{press}\, C_{p,i} \left(T_f(z=0^+) - T_{f,0}^{press} \right) \end{cases}$$

Conditions à la limite $z = L$

$$\frac{\partial x_i}{\partial z}\big|_{z=L^-} = 0 \quad , \quad \frac{\partial T_f}{\partial z}\Big|_{z=L^-} = 0$$

TAB. 6.9 – *Conditions aux limites durant les étapes de pressurisation, en imposant un profil temporel de pression.*

partie du vecteur d'état. Cette dernière se déduit du débit d'entrée, de la pression dans la colonne et de la température $T_f(z = 0^+)$ en entrée de colonne. En prenant l'expression du débit d'entrée en fonction des variations de concentration [Eq. (6.11)], on obtient la relation suivante, qui remplace la condition limite sur la vitesse en $z = 0$:

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\int_{0^+}^{L^-} \frac{\mathrm{d}z}{RT_f}} \left[v_0^{press} c_{t0}^{press} + \int_{0^+}^{L^-} \left(\frac{P}{RT_f^2} \frac{\partial T_f}{\partial t} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} a_s \sum_{i=1}^{n_c} N_i^{mac} \right) \mathrm{d}z \right] \quad (6.12)$$

On emploie alors les conditions aux limites résumées dans le tableau 6.10.

Conditions à la limite $z = 0$

$$\begin{cases} D_{ax}\ c_t(z=0^+)\frac{\partial x_i}{\partial z}\big|_{z=0^+} = v(z=0^+)c_i(z=0^+) - v_0^{press}\, c_{i,0}^{press} \\ \lambda_{ax}\ \frac{\partial T_f}{\partial z}\Big|_{z=0^+} = v_0^{press} \sum_{i=1}^{n_c} c_{i,0}^{press}\, C_{p,i} \left(T_f(z=0^+) - T_{f,0}^{press} \right) \\ \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\int_{0^+}^{L^-} \frac{\mathrm{d}z}{RT_f}} \left[v_0^{press} c_{t0}^{press} + \int_{0^+}^{L^-} \left(\frac{P}{RT_f^2} \frac{\partial T_f}{\partial t} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} a_s \sum_{i=1}^{n_c} N_i^{mac} \right) \mathrm{d}z \right] \end{cases}$$

Conditions à la limite $z = L$

$$\frac{\partial x_i}{\partial z}\big|_{z=L^-} = 0 \quad , \quad \frac{\partial T_f}{\partial z}\Big|_{z=L^-} = 0$$

TAB. 6.10 – *Conditions aux limites durant les étapes de pressurisation, en imposant un débit d'alimentation.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

6.2.2 Simulation

Nous avons développé en Fortran un simulateur basé sur le modèle décrit précédemment.

i. Initialisation

Les conditions initiales de chaque étape correspondent aux conditions en fin d'étape précédente, mis à part pour les profils de vitesse. On suppose en effet que le régime d'écoulement s'établit instantanément.

Étapes à pression constante : Nous initialisons ces étapes avec des profils de vitesse plats et égaux à la vitesse d'alimentation.

Étapes à pression variable : Afin d'initialiser le profil de vitesse d'une étape de pressurisation ou de dépressurisation, nous utilisons un modèle très simple de colonne sans adsorption, à température et pression uniformes.

On suppose qu'initialement, il n'y a pas d'adsorption, si bien que le bilan de matière global en phase extra-granulaire s'écrit :

$$\frac{\partial c_t}{\partial t} + \frac{\partial (c_t v)}{\partial z} = 0$$

En négligeant les gradients de température et de pression, c_t est uniforme, donc :

$$\frac{\mathrm{d}c_t}{\mathrm{d}t} + c_t \frac{\partial v}{\partial z} = 0 \qquad \Leftrightarrow \qquad \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{1}{c_t}\frac{\mathrm{d}c_t}{\mathrm{d}t}$$

L'intégration de cette équation selon z donne :

$$v(z_1) = v(z = 0^+) + \int_{0^+}^{z_1} \left(-\frac{1}{c_t}\frac{\mathrm{d}c_t}{\mathrm{d}t} \right) \mathrm{d}z$$

c_t étant uniforme, on a :

$$v(z_1) = v(z = 0^+) - \frac{1}{c_t}\frac{\mathrm{d}c_t}{\mathrm{d}t} z_1$$

En prenant $z_1 = L$, on a $v(z_1 = L) = 0$, donc :

$$v(z = 0^+) = \frac{L}{c_t}\frac{\mathrm{d}c_t}{\mathrm{d}t}$$

En supposant que la phase gazeuse respecte l'équation d'état des gaz parfaits, et en supposant que la température reste constante dans le temps, cela donne :

$$\frac{1}{c_t}\frac{\mathrm{d}c_t}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{P}\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Finalement, nous initialisons le profil de vitesse à l'aide de la relation suivante :

$$v(z_1) = \frac{1}{P(t=0)} \left.\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}\right|_{t=0} (L - z_1) \tag{6.13}$$

ii. Programmation

Le simulateur est développé en Fortran, d'après le modèle adimensionnel.

Test de convergence Nous employons le critère de convergence proposé par Kvamsdal et Hertzberg (1997) et Smith et Westerberg (1992) que nous avons décrit dans le chapitre 4, § 4.3.2. Ce critère est basé sur le vecteur d'écart entre le vecteur d'état $\mathbf{X}$ au début d'un cycle et le vecteur d'état en début du cycle précédent :

$$\mathbf{e} = \mathbf{X}^{(n)} - \mathbf{X}^{(n-1)} \qquad \mathbf{e}^T\mathbf{e} \leq eps$$

La valeur du paramètre *eps* est à fixer selon la précision souhaitée. Nous utilisons généralement $eps = 10^{-7}$.

Méthode numérique Tout comme dans le cas de la simulation d'une colonne d'adsorption, nous employons comme méthode de discrétisation spatiale la méthode des collocations orthogonales. Le système algèbro-différentiel obtenu est résolu à l'aide de la routine DDASPG de la bibliothèque IMSL. Cette routine est basée sur l'algorithme de Petzold-Gear.

L'organigramme du programme ainsi que l'organisation des différents fichiers utilisés sont schématisés dans l'annexe A.

Exemple de simulation Prenons le cas de la séparation d'un mélange propane/propylène/azote dans des proportions 10%/10%/80% sur des lits de zéolithe 13X ne contenant initialement que de l'inerte. Les caractéristiques du système sont données dans le tableau 6.5 : les colonnes d'adsorption considérées sont identiques à celle employée précédemment lors des simulations de perçage.

Le cycle de P.S.A. est un cycle de Skarstrom sans recyclage, dans lequel la désorption est assurée par une source externe d'azote. On considère des profils temporels de pression durant les étapes à pression variable [Eq. (6.9), avec $\Delta t^{press} = \Delta t^{dep} = 40$ s. Les autres conditions propres au cycle de P.S.A. sont les suivantes :

- $P_H = 5 \times 10^5$ Pa, $P_L = 0{,}5 \times 10^5$ Pa ;
- $\Delta t^{ads} = \Delta t^{des} = 300$ s ;
- $T_{f0} = 423$ K ;
- $v_0 = 0{,}105$ m.s^{-1}.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

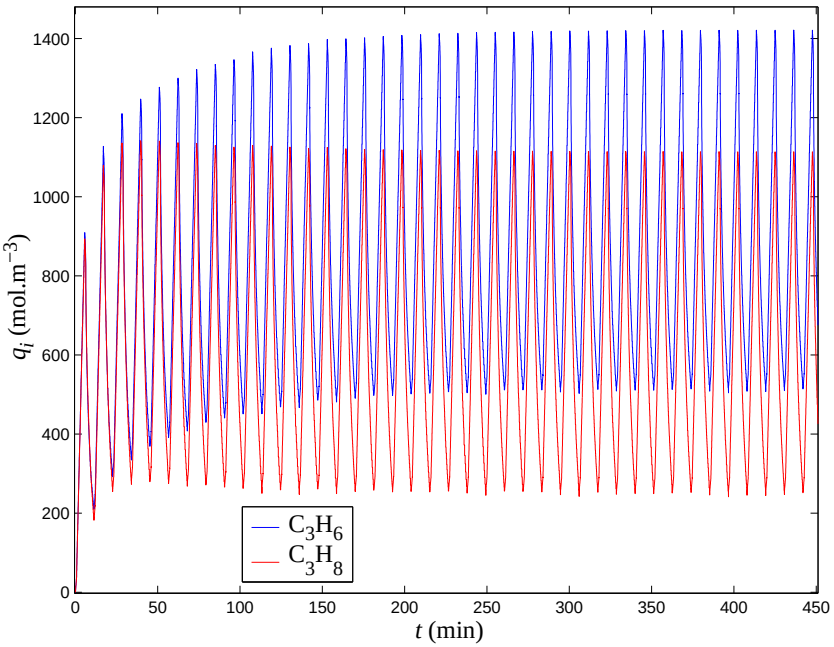


FIG. 6.8 – *Variations temporelles de la moyenne de la concentration en phase adsorbée dans la première colonne.*

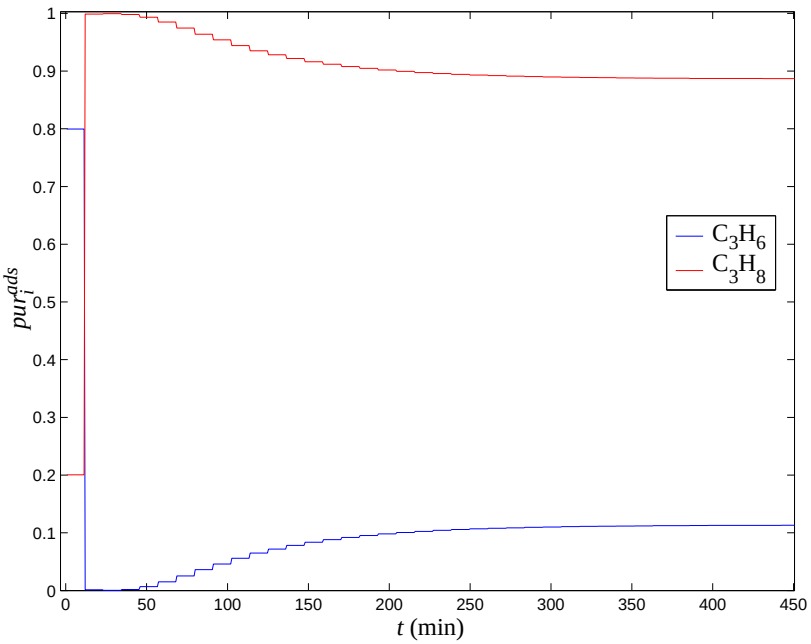


FIG. 6.9 – *Variations temporelles de la pureté en sortie d'étape d'adsorption.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

La figure 6.8 illustre bien la double dynamique du système : une première dynamique rapide, correspondant aux commutations entre deux étapes, et une seconde, plus lente, correspondant à la dynamique globale du système, qui tend vers un régime cyclique établi (C.S.S.).

Sur la figure 6.9 nous voyons que l'on aboutit à une bonne séparation pour cet exemple : en ne considérant que les deux adsorbats, on obtient en sortie d'étapes d'adsorption une proportion de 88% de propane et de 8% de propylène.

Réponse du système ayant atteint le C.S.S. à un échelon de débit d'alimentation Nous allons à présent employer ce modèle afin d'étudier le comportement du système en cas de perturbation du flux gazeux d'alimentation.

Pour cela, nous nous plaçons exactement dans les mêmes conditions que pour la simulation précédente du procédé P.S.A. de séparation du mélange de propane / propylène sur une zéolithe 13X. Cependant, nous imposons un échelon de vitesse après 150 cycles, donc longtemps après avoir convergé vers le C.S.S. : la vitesse d'alimentation est alors multipliée par facteur deux.

Le comportement du système est représenté sur les figures 6.10 et 6.11. Comme l'on peut s'y attendre, le débit d'adsorbat est trop élevé et on observe une nette dégradation de la séparation des deux constituants figure 6.10. Cette dégradation de séparation s'accompagne d'une évolution significative de la température, comme nous pouvons le voir figure 6.11. Cela permet donc d'observer une telle perturbation sans attendre d'obtenir des perturbations sur les flux de sortie. Dans une stratégie de contrôle de ce procédé, l'observation du système pourrais donc se faire en suivant les profils de température dans les colonnes.

6.3 Conclusion

L'apparente complexité du modèle décrit dans les chapitres 5 et 6 est uniquement due aux notations. Sa programmation ne pose cependant aucun problème.

Ce modèle intra-granulaire permet de tenir compte des différents phénomènes susceptibles de survenir (les différents phénomènes de diffusion, les phénomènes convectifs) sans introduire les coordonnées spatiales liées aux grains et aux cristaux. Les temps de calcul sont donc grandement réduits.

Toutefois, il faut souvent simuler de nombreux cycles avant de converger vers le régime établi. Les temps de calculs sont alors encore trop élevés pour envisager le contrôle du procédé. Il est donc nécessaire de disposer d'une méthode d'estimation rapide de l'état du système après convergence. Le modèle que nous venons de décrire pourra servir à vérifier cet état au C.S.S. C'est ce que nous nous proposons de faire dans le prochain chapitre.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

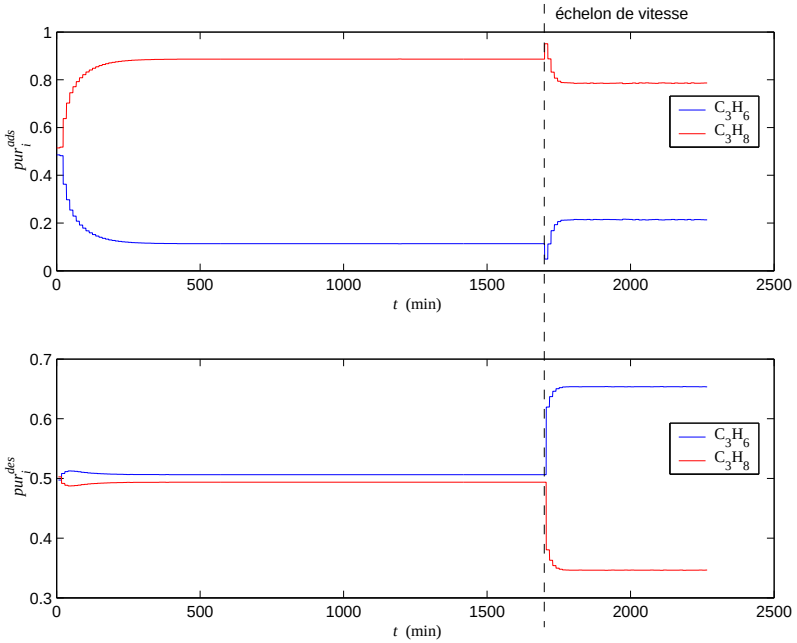


FIG. 6.10 – *Variations temporelles des puretés en sortie du système soumis à un échelon de vitesse.*

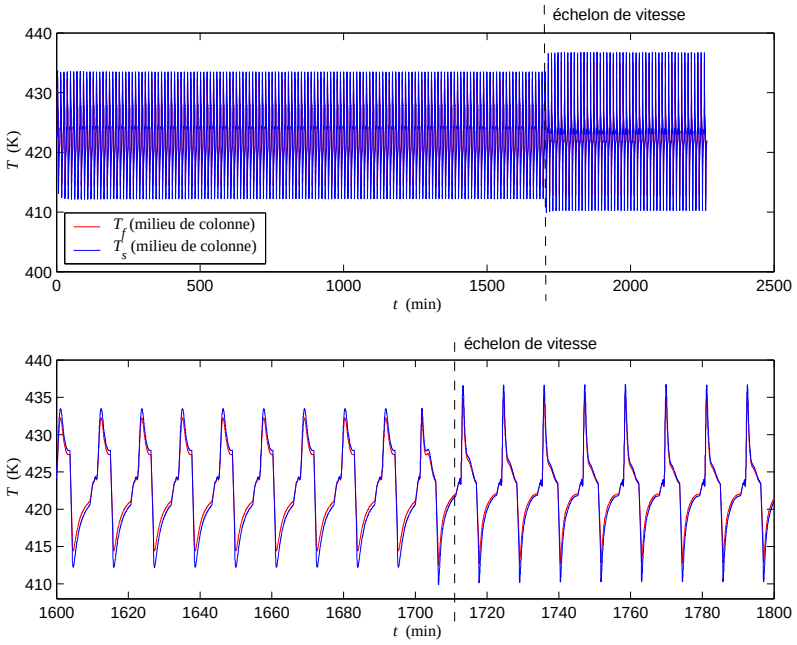


FIG. 6.11 – *Variations temporelles des températures au milieu de la première colonne du système soumis à un échelon de vitesse.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Chapitre 7

Approximation des procédés P.S.A. par un système à contre-courant équivalent

Nous avons vu dans le chapitre 4 (§ 4.1.2) qu'un procédé P.S.A. converge vers un régime périodique établi (« Cyclic Steady State » ou C.S.S.), malgré son caractère dynamique dû aux commutations d'une étape à la suivante. L'état du système au début de deux cycles consécutifs est alors le même.

On évalue généralement les performances d'un procédé P.S.A. une fois le C.S.S. atteint. Cependant de nombreux cycles sont souvent nécessaires pour converger vers le régime établi.

La méthode traditionnelle de simulation d'un tel procédé – qui consiste à simuler chaque étape sur un grand nombre de cycles – donne d'excellents résultats, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, mais nécessite des temps de calcul élevés. Cela rend délicat le dimensionnement et l'optimisation du procédé, et cela s'avère rédhibitoire pour certaines applications telles que la commande du procédé.

Nous avons vu dans le chapitre 4 (§ 4.4) qu'il existe différentes méthodes numériques permettant de converger en ne simulant qu'un faible nombre de cycles [Ding et LeVan (2001) ; Smith et Westerberg (1992) ; Kvamsdal et Hertzberg (1997) ; Choong et al. (2002)].

Todd et al. (2003) proposent une autre méthode afin de converger plus rapidement. Ils basculent d'un simulateur basé sur un modèle simplifié à un simulateur basé sur un modèle plus complexe : le régime établi du premier sert de condition initiale au second.

Suzuki (1985) a proposé une méthode physique d'estimation rapide du C.S.S., basée sur la représentation du système P.S.A. par un *système continu à écoulement*

à contre-courant équivalent (« Continuous Counter-current Flow » ou *C.C.F.*). Le modèle est alors grandement simplifié et les temps de calcul fortement diminués. Le modèle conserve cependant un sens physique, ce qui donne une bonne compréhension du procédé et des paramètres qui conditionnent ses performances.

Suzuki (1985) a développé le C.C.F. pour la séparation de traces. Sundaram (1993) a résolu analytiquement le système d'équations donné par le modèle C.C.F. pour un unique adsorbat, dans des conditions isothermes. Farook et Ruthven (1990) ont étendu le modèle C.C.F. aux séparations à fortes concentrations, et Farook et al. (1994) l'ont adapté à un système P.S.A. fonctionnant selon un cycle de Skarstrom dont les durées des étapes diffèrent les unes des autres.

Les simulations effectuées par Farook et Ruthven (1990) ne donnent que des résultats qualitatifs : le modèle C.C.F. surestime les puretés. Cet écart peut être dû aux quantités présentes dans le volume interstitiel au début de chaque étape, qui ne sont pas prises en compte dans l'approximation par un système à contre-courant.

Aussi dans ce chapitre, après avoir présenté le modèle de Suzuki (1985), nous en étendons le domaine d'application en introduisant une correction liée aux quantités mises en jeu lors de la commutation d'une étape à l'autre. Nous vérifions ensuite l'influence de cette amélioration du modèle à contre-courant équivalent en comparant les résultats de simulation donnés par le modèle C.C.F. original, par le modèle C.C.F. amélioré et par un modèle plus détaillé représentant chaque étape d'un cycle d'adsorption modulée en pression.

7.1 Système C.C.F. : approximation de l'alternance d'étapes à pression constante

Dans cette partie, nous présentons le principe d'approximation d'un système cyclique d'adsorption modulée en pression par un système continu, et nous proposons un modèle de ce système continu équivalent.

7.1.1 Principe de l'approximation par un procédé continu à contre-courant équivalent

L'approche développée par la suite est basée sur l'idée qu'un procédé cyclique est caractérisé par une dynamique lente de mise en régime à laquelle se superpose une dynamique rapide oscillatoire (figure 7.1). En ne décrivant que la dynamique lente du système cyclique, on peut réduire les temps de calcul. Pour cela, on utilise une approximation employée pour différents systèmes cycliques tels que les réacteurs catalytiques à inversion de flux [Nieken et al. (1995)] : on représente l'alternance des étapes d'adsorption et de désorption à contre-courant par un système continu à contre-courant équivalent (C.C.F.).

Le système C.C.F. se décompose en deux flux s'écoulant continûment à contre-courant, séparés par un lit d'adsorbant. Le premier représente l'étape d'adsorption

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

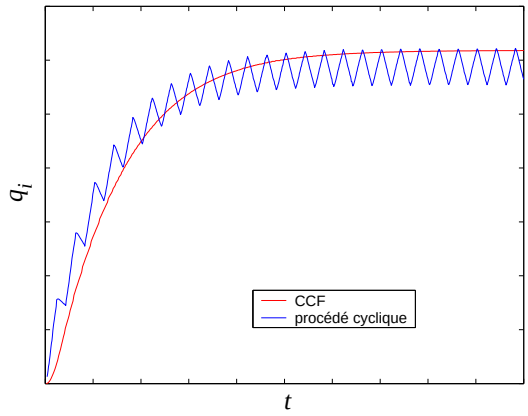


FIG. 7.1 – *Principe de l'approximation par un système C.C.F. : représentation de la dynamique lente du système cyclique.*

à haute pression tandis que le second représente l'étape de désorption à basse pression. Ce système est schématisé dans la figure 7.2 pour un procédé P.S.A. fonctionnant sans recyclage, et dans la figure 7.3 pour un procédé P.S.A. utilisant un flux de recyclage comme gaz désorbant.

L'approximation d'un procédé P.S.A. par un système C.C.F. équivalent s'appuie sur deux principales hypothèses :

- l'hypothèse de « Frozen Solid » (voir chapitre 4, § 4.2.2) durant les étapes à pression variable ;
- les profils longitudinaux doivent peu évoluer durant les étapes à pression constante.

De nombreux auteurs [Raghavan et al. (1985), Hassan et al. (1985), Ruthven et al. (1994)] s'accordent à dire que l'approximation de « Frozen Solid » (voir chapitre 4, p.60) s'avère fiable pour la séparation de traces en utilisant un cycle de Skarstrom avec de faibles variations de pression. On peut donc avancer l'hypothèse que le transfert de matière intra-granulaire est négligeable durant les étapes à pression variable. Cela revient à considérer que les profils de concentration en phase adsorbée n'évoluent pas durant ces étapes.

Comme nous pouvons l'observer figure 7.4, lorsque les durées de cycle sont très faibles, les profils de concentration n'évoluent pas ou peu durant les étapes à pression constante. En effet, une fois que le procédé P.S.A. a atteint le C.S.S., la concentration en phase adsorbée évolue du profil H – en fin d'étape d'adsorption – au profil L – en fin d'étape de désorption (figure 7.4.a). La concentration en phase gazeuse évolue quant à elle entre le profil 1 et le profil 2 durant l'étape d'adsorption, et entre les profils 3 et 4 durant l'étape de désorption. Lorsque les durées des étapes diminuent, les profils H et L, 1 et 2, et 3 et 4 tendent l'un vers l'autre, jusqu'à coïncider pour de très faibles temps de cycle (figure 7.4.b). Le procédé P.S.A. est alors équivalent au système C.C.F. [Suzuki (1985)].

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

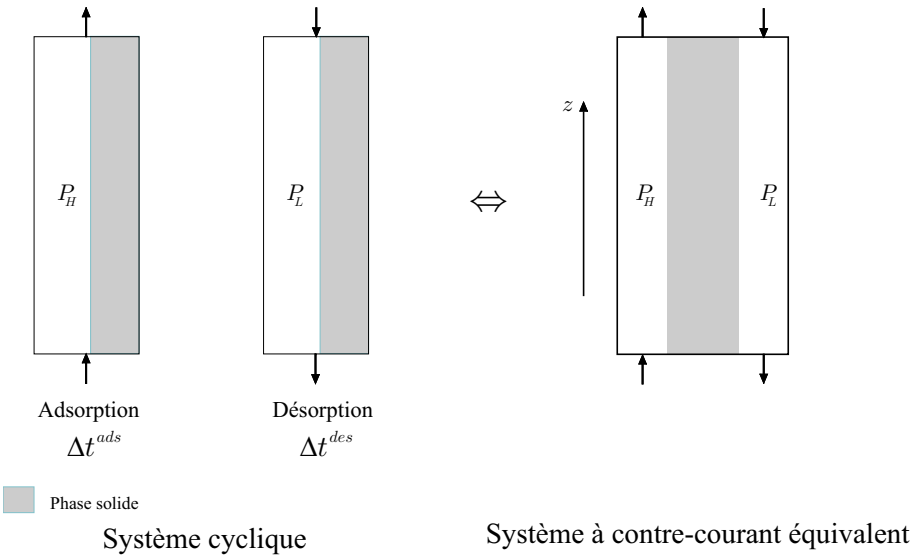


FIG. 7.2 – *Système à contre-courant équivalent, cas d'un cycle sans recyclage.*

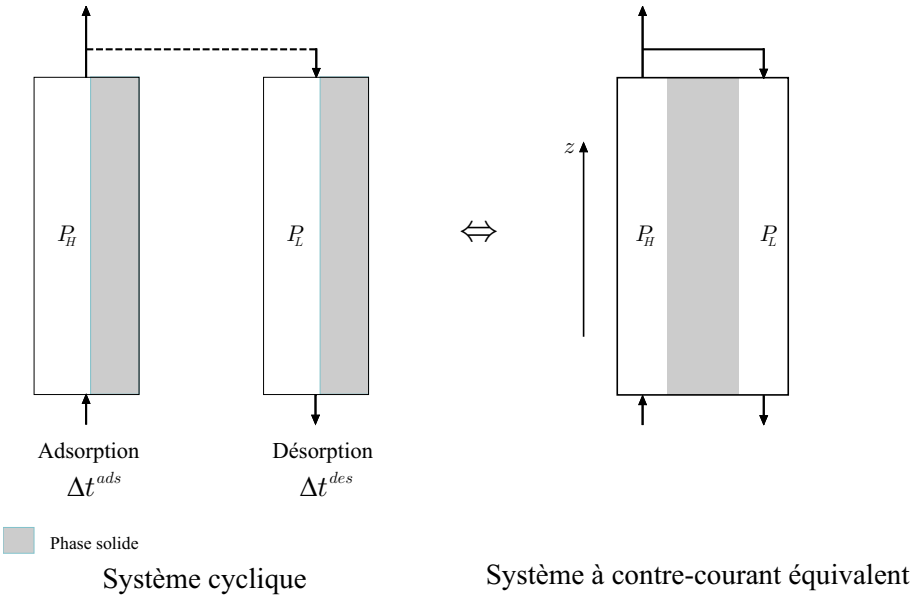


FIG. 7.3 – *Système à contre-courant équivalent, cas d'un cycle avec recyclage.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

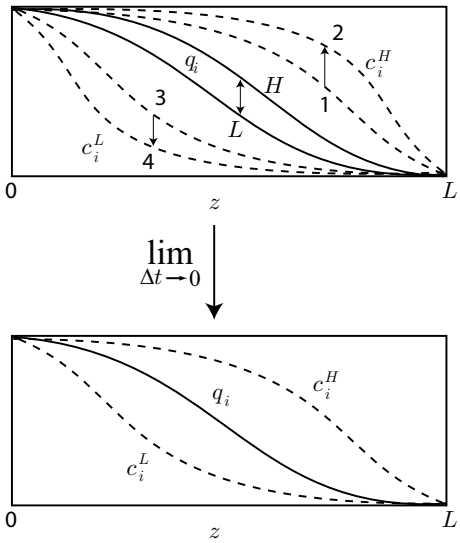


FIG. 7.4 – *Profils longitudinaux de concentration en phase gazeuse et en phase adsorbée dans une colonne une fois le C.S.S. atteint (a) dans le cas général (b) pour des durées d'étapes très faibles. D'après Suzuki (1985).*

7.1.2 Modélisation du système C.C.F.

Afin de modéliser le système continu à contre-courant, nous employons les hypothèses fréquemment employées pour modéliser les systèmes d'adsorption :

- le modèle des gaz parfaits est supposé s'appliquer à la phase gaz ;
- le système fonctionne dans des conditions isothermes ;
- les pertes de charges sont négligeables ;
- les écoulements sont correctement représentés par des écoulements piston avec dispersion axiale ;
- les grains d'adsorbant considérés sont monodisperses et l'approximation de L.D.F.G. s'applique.

Le système étant dans des conditions isothermes et isobares, le modèle du système C.C.F. se compose de deux bilans de matière extra-granulaires correspondant à chacun des deux compartiments du système, et d'un unique bilan de matière intra-granulaire.

Mais avant d'établir ces bilans, il convient de définir les conditions opératoires du système C.C.F. à partir de celles du procédé P.S.A. réel.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

i. Définitions des conditions opératoires et des paramètres du système C.C.F.

Au lieu d'alimenter répétitivement une colonne à l'aide d'un flux F_i^{ads} durant un intervalle de temps de Δt^{ads}, puis avec F_i^{des} durant Δt^{des}, le même résultat peut être obtenu à l'aide du système C.C.F. – contenant la même masse d'adsorbant que la colonne. Pour cela, le C.C.F. doit être alimenté continûment et simultanément avec le flux $\frac{F_i^{ads}\Delta t^{ads}}{\Delta t^{ads}+\Delta t^{des}}$ selon une direction, et avec $\frac{F_i^{des}\Delta t^{des}}{\Delta t^{ads}+\Delta t^{des}}$ dans l'autre direction, en corrigeant tous les flux internes par les mêmes coefficients correcteurs. Ainsi, le rapport entre les flux et la masse d'adsorbant dans le système C.C.F. est le même que dans le procédé P.S.A. réel.

Afin de tenir compte de ces coefficients correcteurs dans le modèle du système C.C.F., on introduit des vitesses interstitielles équivalentes (v_0^H, v_0^L) et des coefficients de transfert de matière équivalents (k_i^H, k_i^L) [Suzuki (1985)]. De plus, dans notre cas, nous avons considéré des écoulements piston avec dispersion axiale, la même correction doit donc s'appliquer aux coefficients de dispersion axiale (D_{ax}^H, D_{ax}^L). Toutes les définitions de ces paramètres et conditions opératoires équivalentes sont rassemblées dans le tableau 7.1.

Vitesse interstitielle d'alimentation du compartiment à haute pression $v_0^H = v_0^{ads}\frac{\Delta t^{ads}}{\Delta t^{ads}+\Delta t^{des}}$
Vitesse interstitielle d'alimentation du compartiment à basse pression $v_0^L = v_0^{des}\frac{\Delta t^{des}}{\Delta t^{ads}+\Delta t^{des}}$
Coefficient de transfert de matière du constituant i dans le compartiment à haute pression $k_i^H = k_i^{ads}\frac{\Delta t^{ads}}{\Delta t^{ads}+\Delta t^{des}}$
Coefficient de transfert de matière du constituant i dans le compartiment à basse pression $k_i^L = k_i^{des}\frac{\Delta t^{des}}{\Delta t^{ads}+\Delta t^{des}}$
Coefficient de dispersion axiale du compartiment à haute pression $D_{ax}^H = D_{ax}^{ads}\frac{\Delta t^{ads}}{\Delta t^{ads}+\Delta t^{des}}$
Coefficient de dispersion axiale du compartiment à basse pression $D_{ax}^L = D_{ax}^{des}\frac{\Delta t^{des}}{\Delta t^{ads}+\Delta t^{des}}$

TAB. 7.1 – *Définitions des paramètres et conditions opératoires du système C.C.F. en fonction de ceux du procédé P.S.A.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

ii. Modèle extra-granulaire

En utilisant les hypothèses exprimées précédemment, les bilans de matière donnent le modèle résumé dans le tableau 7.2. On utilise de plus les conditions aux limites de Danckwerts.

Bilan de matière sur le constituant i dans le compartiment à haute pression $\frac{\partial c_i^H}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}\left(v_H c_i^H - D_{ax}^H c_t^H \frac{\partial x_i^H}{\partial z}\right) - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\ a_s\ N_i^H$
Bilan de matière global dans le compartiment à haute pression $c_t^H \frac{\partial v^H}{\partial t} = -\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\ a_s\ \sum_{i=1}^{n_c} N_i^H$
Bilan de matière sur le constituant i dans le compartiment à basse pression $\frac{\partial c_i^L}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}\left(v_L c_i^L - D_{ax}^L c_t^L \frac{\partial x_i^L}{\partial z}\right) - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\ a_s\ N_i^L$
Bilan de matière global dans le compartiment à basse pression $c_t^L \frac{\partial v^L}{\partial t} = -\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\ a_s\ \sum_{i=1}^{n_c} N_i^L$
Bilan de matière sur le constituant i en phase adsorbée $\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = a_s\ (N_i^H + N_i^L)$
Conditions aux limites du compartiment à haute pression $\begin{cases} D_{ax}^H\ c_t^{ads} \frac{\partial x_i^H}{\partial z}\Big\|_{z=0^+} = v^H(z=0^+)c_i^H(z=0^+) - v_0^H c_{0i}^H \\ v_0^H = v^H(z=0^+) \\ \frac{\partial x_i^H}{\partial z}\Big\|_{z=L^-} = 0 \end{cases}$
Conditions aux limites du compartiment à basse pression $\begin{cases} D_{ax}^L\ c_t^{des} \frac{\partial x_i^L}{\partial z}\Big\|_{z=L^-} = v^L(z=L^-)c_i^L(z=L^-) - v_0^L c_{0i}^L \\ v_0^L = v^L(z=L^-) \\ \frac{\partial x_i^L}{\partial z}\Big\|_{z=0^+} = 0 \end{cases}$

TAB. 7.2 – *Modèle du système C.C.F.*

iii. Modèle intra-granulaire

Tout comme dans le chapitre 5, nous exprimons le modèle de transfert de matière intra-granulaire en terme de concentration c_i^* d'une phase gazeuse en

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

équilibre avec la phase adsorbée, de façon à réduire le nombre de macro-paramètres apparaissant dans le modèle. Étant dans des conditions isothermes, on a :

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{n_c} \left(\frac{\partial q_i}{\partial c_j^*} \right)_{c_{k\neq j}^*} \frac{\partial c_j^*}{\partial t} \tag{7.1}$$

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 5, § 5.2.1.ii., on ne dispose pas toujours d'expression analytique de ce terme d'accumulation lorsque les isothermes d'adsorption sont non-linéaires. On utilise donc une méthode simplifiée, en postulant que les grandeurs moyennes en phase adsorbée et en phase fluide sont liées par les mêmes relations que les grandeurs locales [Serbezov et Sotirchos (2001)]. Cela donne :

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{n_c} \bar{C}_{i,j}^q \frac{\partial \bar{c}_j^*}{\partial t} \tag{7.2}$$

De plus, les flux sont exprimés sous forme de L.D.F.G., si bien que le bilan de matière en phase adsorbée peut s'écrire :

$$\begin{cases} N_i^H = k_i^H (c_i^H - \bar{c}_i^*) \\ \\ N_i^L = k_i^L (c_i^L - \bar{c}_i^*) \end{cases} \quad \Rightarrow \quad \sum_{j=1}^{n_c} \bar{C}_{i,j}^q \frac{\partial \bar{c}_j^*}{\partial t} = a_s k_i^H (c_i^H - \bar{c}_i^*) + a_s k_i^L (c_i^L - \bar{c}_i^*) \tag{7.3}$$

7.2 Améliorations proposées de l'approximation par un système C.C.F.

Le modèle décrit jusqu'ici ne donne que des informations qualitatives dans le cas de séparations de mélanges concentrés [Farook et Ruthven (1990)]. Nous proposons deux explications à cet écart de comportement :

- d'une part, les quantités de matières présentes en phase gazeuse lors de la commutation entre deux étapes dans le procédé cyclique ne sont pas prises en compte dans le modèle continu de Suzuki (1985) ;
- d'autre part, le modèle précédent ne tient pas compte des quantités de matière introduites dans le procédé cyclique lors des étapes de pressurisation.

7.2.1 Prise en compte des commutations

L'écart entre les résultats de simulation de Farook et Ruthven (1990) et les résultats expérimentaux obtenu avec un procédé P.S.A. peut en partie s'expliquer par le phénomène de commutation d'une étape à l'autre survenant dans le procédé cyclique. En effet, les quantités de matière présentes en phase extra-granulaire en fin d'étape d'adsorption seront présentes en début d'étape de dépressurisation. En considérant que le compartiment haute pression représente les étapes d'adsorption et de pressurisation, et que le compartiment basse pression représente les étapes

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

de désorption et de dépressurisation, le phénomène décrit précédemment peut être interprété comme un transfert de matière du compartiment haute pression (étape d'adsorption) vers le compartiment basse pression (étape de dépressurisation) sans passer par le solide.

De même, la commutation du procédé P.S.A. d'une étape de désorption à une étape de pressurisation se traduit dans le cas du système C.C.F. par un transfert de matière du compartiment basse pression (étape de désorption) vers le compartiment haute pression (étape de pressurisation) sans passer par le solide.

Les commutations du cycle P.S.A. engendrent donc des flux de court-circuit entre les deux compartiments du système C.C.F. équivalent. Nous allons à présent voir comment exprimer ces flux de court-circuit dans le cadre du modèle de ce système.

Quantités de matières mises en jeu lors des commutations. Dans le système C.C.F., les quantités de matière $n_i^{H,L}$, analogues aux quantités présentes en fin d'étape à pression constante dans le système P.S.A., peuvent être estimées à l'aide de la notion de temps de passage :

$$\tau_0^{H,L} = \frac{n_i^{H,L}}{F_i^{H,L}\varepsilon S} = \frac{L}{v_0^{H,L}} \tag{7.4}$$

En utilisant la moyenne sur chaque compartiment de la densité de flux $\bar{F}_i^{H,L}$:

$$\bar{F}_i^{H,L}(t) = \frac{1}{L}\left[\int_0^L \left(v_0^{H,L} c_i^{H,L} - D_{ax}^{H,L} c_t^{H,L} \frac{\partial x_i^{H,L}}{\partial z}\right) dz\right] \tag{7.5}$$

on obtient la valeur de $n_i^{H,L}$ à l'aide de l'équation :

$$\bar{n}_i^{H,L}(t) = \bar{F}_i^{H,L}(t)\,\varepsilon S \frac{L}{v_0^{H,L}} \tag{7.6}$$

Expression des densités de flux de court-circuit dues aux commutations. En négligeant les durées des étapes à pression variable devant les durées des étapes à pression constante, les densités de flux de court-circuit sont égales aux quantités $\bar{n}_i^{H,L}$ divisées par le temps s'écoulant entre deux étapes de pressurisation ou deux étapes de dépressurisation, soit $\Delta t^{ads} + \Delta t^{des}$:

$$F_i^{L\to H} = \frac{\bar{n}_i^L}{\varepsilon S(\Delta t^{ads} + \Delta t^{des})} = \frac{\bar{F}_i^L L}{(\Delta t^{ads} + \Delta t^{des}) v_0^L} \tag{7.7}$$

$$F_i^{H\to L} = \frac{\bar{n}_i^H}{\varepsilon S(\Delta t^{ads} + \Delta t^{des})} = \frac{\bar{F}_i^H L}{(\Delta t^{ads} + \Delta t^{des}) v_0^H} \tag{7.8}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Localisation des flux de court-circuit. Nous avons vu que ces quantités doivent être transférées d'un compartiment à l'autre du système à contre-courant équivalent. Ces flux de court-circuit sont prélevés en sortie de compartiment. Le problème se posant à présent est de savoir où ces flux sont réintroduits : en entrée ou en sortie de compartiment ?

Pour répondre à cette question, supposons que le transfert de matière intra-granulaire est suffisamment lent pour considérer que l'ensemble de la phase extra-granulaire présente en début d'étape de désorption est évacué de la colonne sans être adsorbé (figure 7.5). Supposons de plus qu'au début de l'étape d'adsorption, le contenu de la phase extra-granulaire présente en fin d'étape de désorption est évacué sans interagir avec l'adsorbant (figure 7.6).

De telles hypothèses sont raisonnables pour des séparations de type cinétique, mais peu réalistes pour des séparations de type thermodynamique pour lesquelles, de toute façon, le modèle C.C.F. ne s'applique pas. Elles permettent de considérer que dans le procédé P.S.A., l'intégralité de la phase extra-granulaire présente en fin d'étape à pression constante est évacuée hors de la colonne sans interaction avec le solide adsorbant, comme le montrent schématiquement les figures 7.5 et 7.6. Dans le cas du système C.C.F., cela revient à introduire les flux dus aux commutations en sortie de compartiment (figure 7.7).

Remarque : Lorsque la durée d'une étape à pression constante est inférieure au temps de passage lors de cette étape, alors le flux de court-circuit – calculé en considérant l'ensemble de la phase extra-granulaire – est supérieur au flux de sortie du compartiment. Dans une telle situation, seule une fraction de la phase extra-granulaire présente en fin d'étape à pression constante est évacuée de la colonne durant l'étape à pression constante suivante. C'est pourquoi, l'ajout de ces flux de court-circuit introduit une limite supplémentaire au modèle C.C.F. : le rapport entre la durée d'une étape à pression constante et le temps de passage correspondant doit être supérieur à un.

7.2.2 Quantités introduites lors des étapes de pressurisation

En employant une méthode et des hypothèses similaires à celles utilisées précédemment, nous pouvons aisément tenir compte des quantités de matière introduites lors des étapes de pressurisation. Pour cela, un flux de matière doit être ajouté en entrée de compartiment à haute pression. Étant donné que la colonne est pressurisée avec le mélange d'alimentation, l'ajout d'un flux en entrée du compartiment haute pression est équivalent à une augmentation de la vitesse d'alimentation. En employant l'hypothèse de « Frozen Solid » durant l'étape de pressurisation, la quantité de matière employée pour pressuriser la colonne est donnée par :

$$n_t^p = \varepsilon LS(c_t^{ads} - c_t^{des}) \tag{7.9}$$

D'où l'expression suivante du flux :

$$F_t^{F\to H} = \frac{n_t^p}{\varepsilon S(\Delta t^{ads} + \Delta t^{des})} = \frac{L(c_t^{ads} - c_t^{des})}{\Delta t^{ads} + \Delta t^{des}} \tag{7.10}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

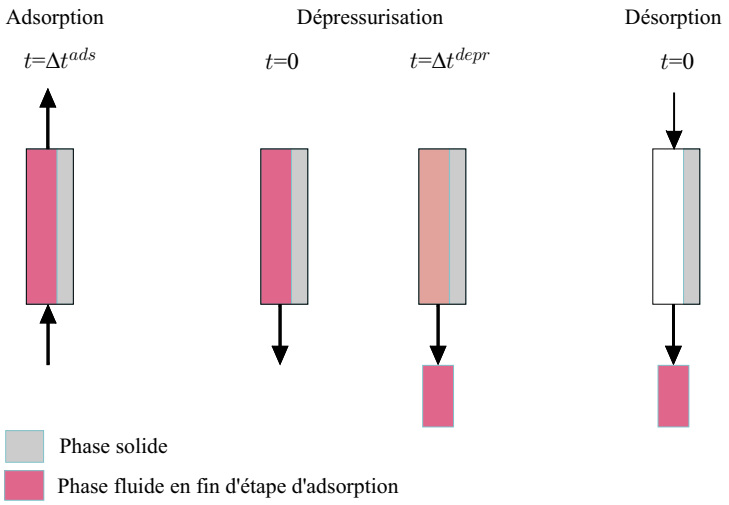


FIG. 7.5 – *Phase gazeuse évacuée de la colonne entre la fin de l'étape d'adsorption et le début de l'étape de désorption.*

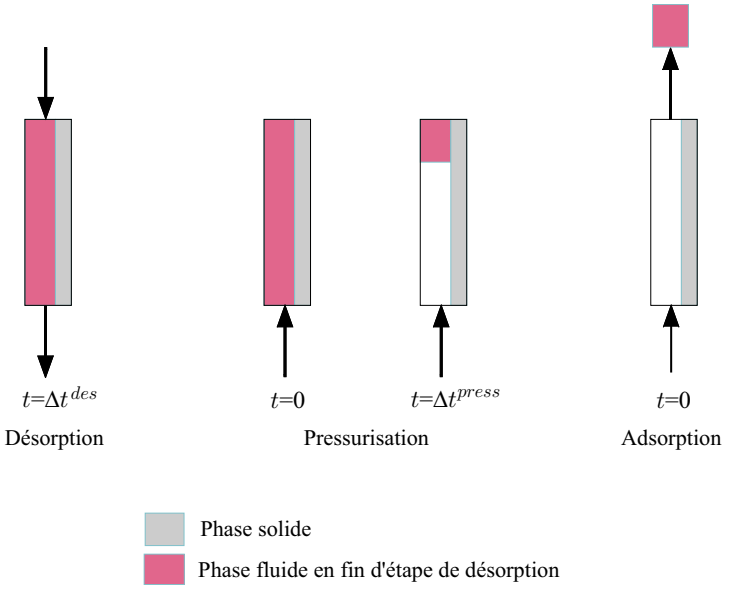


FIG. 7.6 – *Phase gazeuse évacuée de la colonne entre la fin de l'étape de désorption et le début de l'étape d'adsorption.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

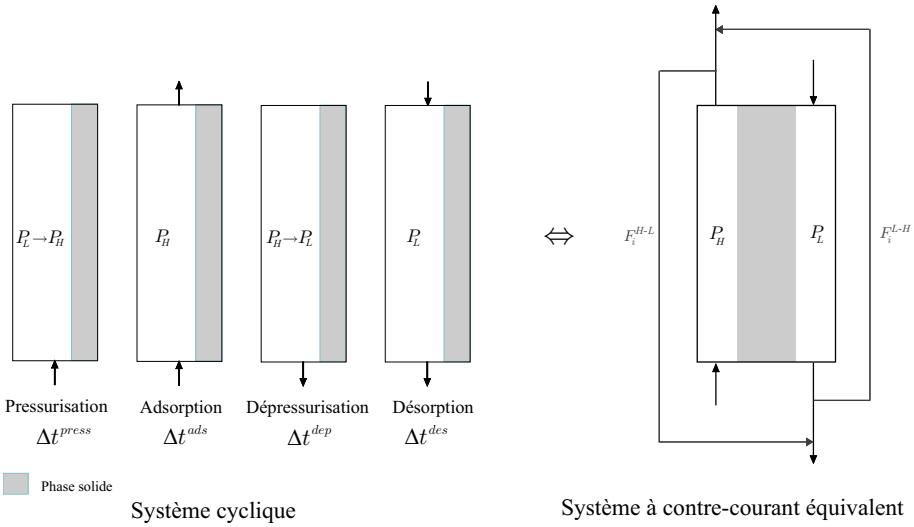


FIG. 7.7 – *Système à contre-courant équivalent modifié.*

La vitesse d'alimentation corrigée du compartiment à haute pression est alors donnée par :

$$v_0^H = v_0^{ads} \frac{\Delta t^{ads}}{\Delta t^{ads} + \Delta t^{des}} + \frac{F_t^{F \rightarrow H}}{c_t^{ads}} = \frac{v_0^{ads} \Delta t^{ads} + L \left(1 - \frac{c_t^{des}}{c_t^{ads}}\right)}{\Delta t^{ads} + \Delta t^{des}} \tag{7.11}$$

7.3 Comparaison avec un modèle de procédé P.S.A.

Afin d'étudier la fiabilité et l'efficacité du modèle basé sur l'approximation par un système C.C.F., nous avons développé un simulateur en Fortran, en utilisant la méthode des collocations orthogonales pour discrétiser le système, et la routine d'intégration DDASPG de la bibliothèque IMSL, basée sur la méthode BDF de Petzold-Gear.

Les résultats ainsi obtenus sont comparés aux résultats obtenus en utilisant un modèle de procédé P.S.A. complet. Ce dernier est un modèle isotherme dont le sous-modèle de transfert de matière intra-particulaire est de type L.D.F.G. pour des grains d'adsorbant supposés monodisperses. Ce modèle est détaillé dans le tableau 7.3.

De plus, nous utilisons une loi linéaire de variation temporelle de la pression afin de décrire l'évolution de la pression durant les étapes à pression variable :

$$P(t) = P_I + (P_F - P_I) \frac{t}{\Delta t^{step}}$$

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Bilan de matière extra-granulaire sur le constituant i $\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}\left(vc_i - D_{ax}^{step} c_t \frac{\partial x_i}{\partial z}\right) - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} a_s k_i^{step}(c_i - \bar{c}_i^*)$
Bilan de matière extra-granulaire global $\frac{\partial c_t}{\partial t} = -\frac{\partial (vc_t)}{\partial z} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \sum_{i=1}^{n_c} a_s k_i^{step}(c_i - \bar{c}_i^*)$
Bilan de matière intra-granulaire sur le constituant i $\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{n_c} \bar{C}_{i,j}^q \frac{\partial \bar{c}_j^*}{\partial t} = a_s k_i^{step}(c_i - \bar{c}_i^*)$
Conditions aux limites des étapes de pressurisation et d'adsorption $\begin{cases} D_{ax}\ c_t(z=0^+) \frac{\partial x_i}{\partial z}\big\|_{z=0^+} = v(z=0^+)c_i(z=0^+) - v_0^{step}\, c_{i,0}^{step} \\ v_0^{step}\, c_{t,0}^{step} = v(z=0^+)c_t(z=0^+) \\ \frac{\partial x_i}{\partial z}\big\|_{z=L^-} = 0 \end{cases}$
Conditions aux limites des étapes de désorption à contre-courant $\begin{cases} D_{ax}\ c_t(z=L^-) \frac{\partial x_i}{\partial z}\big\|_{z=L^-} = v(z=L^-)c_i(z=L^-) - v_0^{des}\, c_{i,0}^{des} \\ v_0^{des}\, c_{t,0}^{des} = v(z=L^-)c_t(z=L^-) \\ \frac{\partial x_i}{\partial z}\big\|_{z=0^+} = 0 \end{cases}$
Conditions aux limites des étapes de dépressurisation à contre-courant $\frac{\partial x_i}{\partial z}\big\|_{z=L^-} = 0 \qquad v(z=L^-) = 0 \qquad \frac{\partial x_i}{\partial z}\big\|_{z=0^+} = 0$

TAB. 7.3 – *Modèle P.S.A. basé sur l'approximation de L.D.F.G. pour des grains d'adsorbant monodisperses, dans des conditions isothermes.*

7.3.1 Analyse dimensionnelle

Les deux modèles peuvent s'écrire sous forme adimensionnelle en utilisant la longueur de la colonne L et la durée de l'étape d'adsorption Δt^{ads} comme références. Les coordonnées spatiale et temporelle sont alors données par :

$$\vartheta \equiv \frac{t}{\Delta t^{ads}} \qquad \chi \equiv \frac{z}{L} \tag{7.12}$$

Afin d'illustrer les systèmes aux isothermes d'équilibre non-linéaires, nous allons considérer des isothermes d'adsorption de Langmuir :

$$\frac{q_i}{q_i^s} = \frac{b_i c_i^*}{1 + \sum_{j=1}^{n_c} b_j c_j^*}$$

Ces isothermes donnent les capacités d'adsorption suivantes :

$$C_{i,i}^q = b_i q_i^s \frac{1 + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{n_c} b_k c_k^*}{\left(1 + \sum_{m=1}^{n_c} b_m c_m^*\right)^2} \qquad C_{i,j}^q\big|_{j \neq i} = \frac{-q_i^s b_i c_i^* b_j}{\left(1 + \sum_{m=1}^{n_c} b_m c_m^*\right)^2}$$

i. Modèle du système C.C.F.

Le modèle adimensionnel du système C.C.F. est rassemblé dans le tableau 7.4.

Les variables employées dans ce modèle sont les suivantes :

$$\omega^H \equiv \frac{v^H}{v_0^{ads}} \qquad \omega^L \equiv \frac{v^L}{v_0^{ads}} \qquad y_i^H \equiv \frac{c_i^H}{c_t^{ads}} \qquad y_i^L \equiv \frac{c_i^L}{c_t^{ads}} \qquad \bar{y}_i^* \equiv \frac{\bar{c}_i^*}{c_t^{ads}} \tag{7.13}$$

Les macro-paramètres nécessaires à la description du système sont :

$$\mathrm{Pe}^H \equiv \tfrac{v_0^{ads} L}{D_{ax}^H} \qquad \mathrm{Pe}^L \equiv \tfrac{v_0^{ads} L}{D_{ax}^L} \qquad \vartheta_i^H \equiv \Delta t^{ads} a_s k_i^H \tfrac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \qquad \vartheta_i^L \equiv \Delta t^{ads} a_s k_i^L \tfrac{1-\varepsilon}{\varepsilon}$$

$$\vartheta_0 \equiv \tfrac{L}{v_0^{ads} \Delta t^{ads}} \qquad Q_i^{max} \equiv \tfrac{1-\varepsilon}{\varepsilon} q_i^s \qquad b_i \qquad y_{i,0}^{ads} \qquad y_{i,0}^{des} \qquad \omega_0^L \tag{7.14}$$

En supposant que les coefficients de dispersion axiale des deux compartiments soient égaux ($D_{ax}^H = D_{ax}^L$), on a : $\mathrm{Pe}^H = \mathrm{Pe}^L$.

ii. Modèle P.S.A.

Le modèle adimensionnel du procédé P.S.A. est résumé dans le tableau 7.5.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Bilan de matière sur le constituant i dans le compartiment à haute pression $\frac{\partial y_i^H}{\partial \vartheta} = -\frac{1}{\vartheta_0}\frac{\partial}{\partial \chi}\left(\omega^H y_i^H - \frac{1}{\mathrm{Pe}^H}\frac{\partial y_i^H}{\partial \chi}\right) - \vartheta_i^H\left(y_i^H - \bar{y}_i^*\right)$
Bilan de matière global dans le compartiment à haute pression $\frac{\partial \omega^H}{\partial \chi} = -\sum_{i=1}^{n_c} \vartheta_0 \vartheta_i^H \left(y_i^H - \bar{y}_i^*\right)$
Bilan de matière sur le constituant i dans le compartiment à basse pression $\frac{\partial y_i^L}{\partial \vartheta} = -\frac{1}{\vartheta_0}\frac{\partial}{\partial \chi}\left(\omega^L y_i^L - \frac{1}{\mathrm{Pe}^L}\frac{\partial y_i^L}{\partial \chi}\right) - \vartheta_i^L\left(y_i^L - \bar{y}_i^*\right)$
Bilan de matière global dans le compartiment à basse pression $\frac{\partial \omega^L}{\partial \chi} = -\sum_{i=1}^{n_c} \vartheta_0 \vartheta_i^L \left(y_i^L - \bar{y}_i^*\right)$
Bilan de matière sur le constituant i en phase adsorbée $\sum_{j=1}^{n_c} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\bar{C}_{i,j}^q \frac{\partial \bar{y}_j^*}{\partial \vartheta} = \vartheta_i^H(y_i^H - \bar{y}_i^*) + \vartheta_i^L(y_i^L - \bar{y}_i^*)$
Conditions aux limites du compartiment à haute pression $\begin{cases} \omega_0^H y_{i,0}^{ads} = \omega^H(\chi = 0^+) y_i^H(\chi = 0^+) - \frac{1}{\mathrm{Pe}^H}\left.\frac{\partial y_i^H}{\partial \chi}\right\|_{\chi=0^+} \\ \omega^H(\chi = 0^+) = \omega_0^H \\ \left.\frac{\partial y_i^H}{\partial \chi}\right\|_{\chi=1^-} = 0 \end{cases}$
Conditions aux limites du compartiment à basse pression $\begin{cases} \omega_0^L y_{i,0}^{des} = \omega^L(\chi = 1^-) y_i^L(\chi = 1^-) - \frac{1}{\mathrm{Pe}^L}\left.\frac{\partial y_i^L}{\partial \chi}\right\|_{\chi=1^-} \\ \omega^L(\chi = 1^-) = \omega_0^L \\ \left.\frac{\partial y_i^L}{\partial \chi}\right\|_{\chi=0^+} = 0 \end{cases}$

TAB. 7.4 – *Modèle adimensionnel du système C.C.F.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Bilan de matière extra-granulaire sur le constituant i $\frac{\partial y_i}{\partial \vartheta} = -\frac{1}{\vartheta_0}\frac{\partial}{\partial \chi}\left(\omega y_i - \frac{1}{\mathrm{Pe}^{step}}\frac{\partial y_i}{\partial \chi}\right) - \vartheta_{LDF,i}^{step}\left(y_i - \bar{y}_i^*\right)$
Bilan de matière extra-granulaire global $\frac{\partial \omega}{\partial \chi} = -\sum_{i=1}^{n_c} \vartheta_0 \vartheta_{LDF,i}^{step}\left(y_i - \bar{y}_i^*\right)$
Bilan de matière intra-granulaire sur le constituant i $\sum_{j=1}^{n_c} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\bar{C}_{i,j}^{q}\frac{\partial \bar{c}_j^*}{\partial t} = \vartheta_{LDF,i}^{step}(c_i - \bar{c}_i^*)$
Conditions aux limites des étapes de pressurisation et d'adsorption $\begin{cases} \omega_0^{step} y_{i,0}^{step} = \omega(\chi = 0^+) y_i(\chi = 0^+) - \frac{y_t^{step}}{\mathrm{Pe}}\left.\frac{\partial y_i}{\partial \chi}\right\vert_{\chi=0^+} \\ \omega(\chi = 0^+, \vartheta) = \omega_0^{step}(\vartheta) \\ \left.\frac{\partial y_i}{\partial \chi}\right\vert_{\chi=1^-} = 0 \end{cases}$
Conditions aux limites des étapes de désorption à contre-courant $\begin{cases} \omega_0^{des} y_{i,0}^{des} = \omega(\chi = 1^-) y_i(\chi = 1^-) - \frac{1}{\mathrm{Pe}}\left.\frac{\partial y_i}{\partial \chi}\right\vert_{\chi=1^-} \\ \omega(\chi = 1^-) = \omega_0^{des} \\ \left.\frac{\partial y_i}{\partial \chi}\right\vert_{\chi=0^+} = 0 \end{cases}$
Conditions aux limites des étapes de dépressurisation à contre-courant $\left.\frac{\partial y_i}{\partial x}\right\vert_{\chi=1^-} = 0 \qquad \omega(\chi = 1^-) = 0 \qquad \left.\frac{\partial y_i}{\partial \chi}\right\vert_{\chi=0^+} = 0$

TAB. 7.5 – *Modèle adimensionnel de P.S.A., basé sur l'approximation de L.D.F.G. pour des grains d'adsorbant monodisperses, dans des conditions isothermes.*

Les variables employées sont les suivantes :

$$\omega \equiv \frac{v}{v_0^{ads}} \qquad y_i \equiv \frac{c_i}{c_t^{ads}} \qquad \bar{y}_i^* \equiv \frac{\bar{c}_i^*}{c_t^{ads}} \tag{7.15}$$

En supposant que les coefficients de dispersion axiale des différentes étapes soient égaux, les macro-paramètres nécessaires à la description du système sont :

$$\begin{array}{lllll} \mathrm{Pe} \equiv \frac{v_0^{ads} L}{D_{ax}} & \vartheta_i^{ads} \equiv \Delta t^{ads} a_s k_i^{ads} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} & & \vartheta_i^{des} \equiv \Delta t^{ads} a_s k_i^{des} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} & \\ \vartheta_0 \equiv \frac{L}{v_0^{ads} \Delta t^{ads}} & Q_i^{max} \equiv \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} q_i^s & b_i & y_{i,0}^{ads} & y_{i,0}^{des} \qquad \omega_0^{des} \end{array} \tag{7.16}$$

iii. Relations entre les macro-paramètres des deux modèles

D'après les relations contenues dans le tableau 7.1, les macro-paramètres des deux modèles adimensionnels ci-dessus sont liés par les relations suivantes :

$$\mathrm{Pe}^H = \mathrm{Pe}\left(1 + \frac{\Delta t^{des}}{\Delta t^{ads}}\right) \qquad \vartheta_i^H = \vartheta_i^{ads} \frac{\Delta t^{ads}}{\Delta t^{ads} + \Delta t^{des}} \qquad \vartheta_i^L = \vartheta_i^{des} \frac{\Delta t^{des}}{\Delta t^{ads} + \Delta t^{des}} \tag{7.17}$$

7.3.2 Critères de comparaison des modèles et paramètres de simulation

Préalablement à toute étude comparative entre différents modèles, il convient de déterminer les critères de comparaison (§ i.), ainsi que les paramètres des systèmes simulés (§ ii.).

i. Critères de comparaison des modèles

Nous comparons les divers modèles en nous appuyant sur deux critères :

- les écarts de rendements calculés à l'aide des différents modèles ;
- les écarts de puretés obtenues avec les différents modèles.

On définit les rendements par la relation :

$$rdm_i^{H,L} \equiv \frac{F_{i,S}^{H,L}}{F_{i,E}} \tag{7.18}$$

Si dans le cas des modèles C.C.F., il n'y a pas d'ambiguïté sur la signification des flux de sortie $F_{i,S}^{H,L}$ et du flux d'entrée $F_{i,E}$, il convient de les définir pour le modèle P.S.A. détaillé. $F_{i,S}^{H}$ correspond au flux moyen de sortie sur l'ensemble de l'étape d'adsorption, alors que $F_{i,S}^{L}$ est le flux moyen en sortie des étapes de désorption et de dépressurisation. De plus, $F_{i,E}$ correspond au flux moyen introduit lors des étapes d'adsorption et de pressurisation.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Les puretés employées par la suite sont définies par rapport aux adsorbats, sans tenir compte de la présence d'inerte (gaz désorbant). Elles sont donc définies ainsi :

$$pur_1^{H,L} \equiv \frac{F_{1,S}^{H,L}}{F_{1,S}^{H,L} + F_{2,S}^{H,L}} \qquad pur_2^{H,L} = \frac{F_{2,S}^{H,L}}{F_{1,S}^{H,L} + F_{2,S}^{H,L}} \tag{7.19}$$

ii. Paramètres de simulation

Pour comparer les différents modèles, considérons un mélange gazeux constitué de deux adsorbats et d'un inerte. Nous fixons un certain nombre de paramètres, en particulier les paramètres thermodynamiques, et nous faisons évoluer les paramètres cinétiques.

Les systèmes considérés sont des séparations de mélanges binaires par procédé P.S.A. fonctionnant selon un cycle de Skarstrom sans recyclage ($y_{i,0}^{des} = 0$). Les durées des étapes d'adsorption et de désorption sont égales ($\Delta t^{ads} = \Delta t^{des}$), ainsi que les vitesses interstitielles d'alimentation des deux étapes ($v_0^{ads} = v_0^{des}$). Tous les lits considérés présentent la même porosité ($\varepsilon = 0{,}4$), les mêmes pressions de fonctionnement ($P_H = 3$ bar et $P_L = 1$ bar), les mêmes isothermes (de type Langmuir, avec $q_1^s = q_2^s = 1714$ mol.m^{-3} et $b_1 = b_2 = 3{,}5 \times 10^{-3}$m^3.mol^{-1}), et les mêmes compositions d'alimentation ($y_{1,0}^{ads} = 0{,}8$ et $y_{2,0}^{ads} = 0{,}2$). Le nombre de Péclet est supposé constant durant l'ensemble du cycle P.S.A. ($\mathrm{Pe}^{step} = \mathrm{Pe} = 100$), de même que les constantes cinétiques ($k_1^{step} = k_1$ et $k_2^{step} = k_2$).

Les différentes simulations présentées par la suite ne diffèrent que sur les valeurs des paramètres ϑ_0 et ϑ_i^{ads}. Analysons l'influence que ces paramètres peuvent avoir sur la validité du modèle C.C.F. équivalent.

Influence du paramètre ϑ_0 : Le paramètre $\vartheta_0 \equiv \frac{L}{v_0^{ads}\Delta t^{ads}}$ est le rapport entre le temps de passage dans la colonne $\frac{L}{v_0^{ads}}$ et la durée d'une étape d'adsorption Δt^{ads}. Il nous renseigne sur la quantité de matière totale introduite dans le système durant une étape d'adsorption.

Lorsque ϑ_0 augmente, on réduit la quantité de matière introduite dans la colonne, si l'on considère que la concentration d'alimentation reste constante. En effet, une augmentation de ϑ_0 est la conséquence d'une diminution soit de la durée des étapes d'adsorption Δt^{ads}, soit de la vitesse v_0^{ads}, et donc du débit d'alimentation. Ces deux phénomènes provoquent une diminution de la quantité de matière introduite dans le procédé durant les étapes d'adsorption.

De même, ce paramètre a une influence sur le comportement du système durant les étapes de désorption. Lorsque ϑ_0 augmente, on diminue soit la durée des étapes de désorption, soit la vitesse interstitielle de gaz désorbant. Ces deux phénomènes ont pour effet de réduire les quantités désorbées ainsi que l'évacuation des molécules présentent dans la colonne durant les étapes de désorption.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Nous avons vu (§ 7.1.1) que l'approximation d'un procédé P.S.A. par un système C.C.F. repose sur l'hypothèse d'une faible variation des profils de concentration durant les étapes à pression constante. Donc, plus on réduit les quantités de matière introduites durant les étapes d'adsorption et celles évacuées durant les étapes de désorption, moins les profils de concentrations évoluent durant les étapes à pression constante. C'est pourquoi, plus la valeur du paramètre ϑ_0 est élevée, plus le comportement du procédé P.S.A. devrait se rapprocher du comportement du système continu à contre-courant.

Influence des paramètres ϑ_i^{ads} : Une augmentation des valeurs des paramètres $\vartheta_i^{ads} \equiv \Delta t^{ads} a_s k_i^{ads} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}$ est la conséquence soit d'une augmentation du coefficient de transfert k_i^{ads}, soit d'une augmentation de la durée des étapes d'adsorption Δt^{ads}.

Lorsque le coefficient k_i^{ads} est élevé, la résistance au transfert de matière diminue, facilitant ainsi l'adsorption et la désorption des molécules d'adsorbat. Cela facilite les variations de profils de concentration au cours du cycle.

De même, nous avons vu lors de l'analyse du paramètre ϑ_0 que lorsque la durée des étapes à pression constante augmentait, les quantités introduites et évacuées durant ces mêmes étapes augmentaient.

Ainsi, plus les valeurs des paramètres ϑ_i^{ads} sont faibles, plus le procédé P.S.A. se rapproche du comportement du système à contre-courant.

7.3.3 Comparaison des C.S.S.

Dans ce paragraphe, nous comparons les résultats obtenus après convergence des simulateurs basés sur les trois modèles décrits précédemment : le modèle C.C.F. de Suzuki sans flux de court-circuit, le modèle C.C.F. modifié, et le modèle P.S.A. détaillé.

Systèmes à cinétique très lente : Les premières simulations sont obtenues en fixant les paramètres $\vartheta_1^{ads} = \vartheta_1^{des} = 10^{-3}$ et $\vartheta_2^{ads} = \vartheta_2^{des} = 10^{-1}$, et en faisant varier la valeur du paramètre ϑ_0. Dans un tel système, le transfert de matière intra-particulaire des adsorbats est si lent que ces derniers ne sont pas séparés, et ceci même pour des temps de contact élevés entre le mélange à séparer et l'adsorbant, i.e. pour des valeurs élevées de ϑ_0. Ceci est visible sur les figures 7.8 et 7.9 : les rendements sont identiques pour les deux constituants, et les puretés sont très proches des compositions d'alimentation (80% / 20%).

Alors que l'on observe un parfait accord entre le modèle détaillé et le modèle C.C.F. modifié en ce qui concerne les rendements (figure 7.8), on observe figure 7.9 un léger écart entre les puretés obtenues avec ces deux modèles. Toutefois, ces écarts étant inférieurs à 1%, ils ne sont pas significatifs. Notons aussi l'écart important entre le modèle continu de Suzuki et les deux autres.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

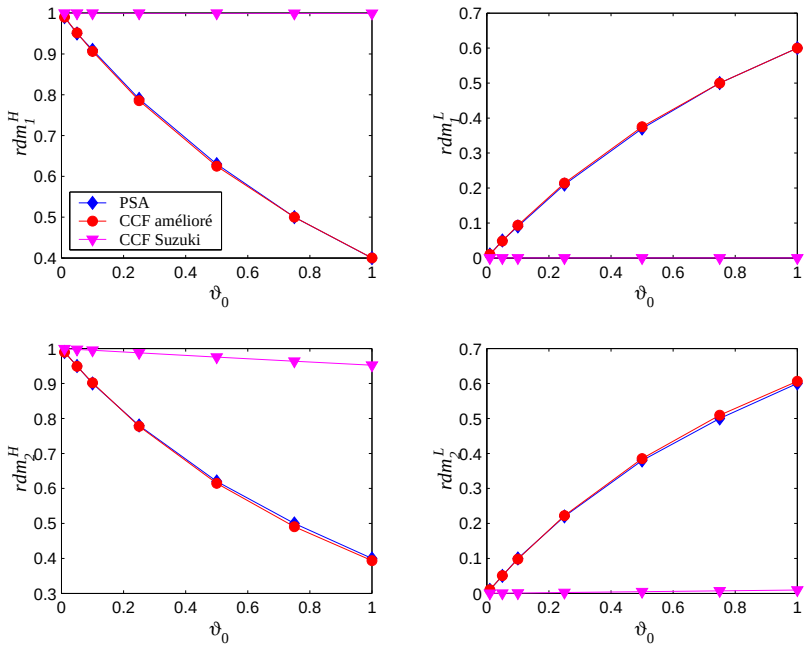


FIG. 7.8 – *Comparaison des modèles : rendements pour* $\vartheta_1^{ads} = \vartheta_1^{des} = 10^{-3}$ *et* $\vartheta_2^{ads} = \vartheta_2^{des} = 10^{-1}$.

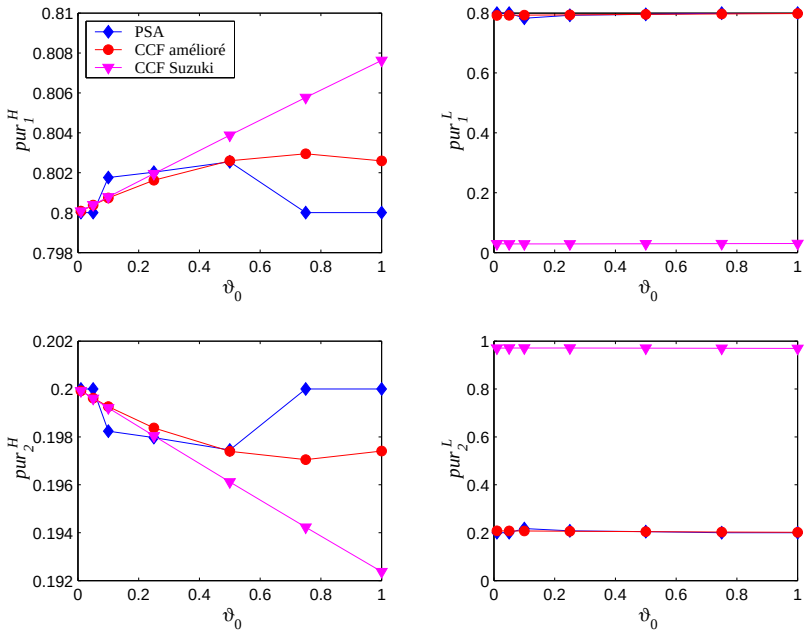


FIG. 7.9 – *Comparaison des modèles : puretés pour* $\vartheta_1^{ads} = \vartheta_1^{des} = 10^{-3}$ *et* $\vartheta_2^{ads} = \vartheta_2^{des} = 10^{-1}$.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Il est intéressant d'observer que dans le cas du système C.C.F. de Suzuki, les rendements sont de 1 en sortie de compartiment à haute pression et sont nuls en sortie de compartiment à basse pression. Cela confirme le fait que la cinétique est trop lente pour qu'il y ait adsorption, mais cela montre aussi l'influence des quantités impliquées lors des commutations d'une étape à l'autre dans le procédé cyclique. Ce sont en effet ces quantités qui font varier les rendements dans le système P.S.A. complet et dans le système C.C.F. modifié ; dans cette situation, elles sont plus importantes que les quantités adsorbées. C'est pourquoi le système C.C.F. modifié avec prise en compte de ces quantités est bien plus proche du système P.S.A. complet que ne l'est le système C.C.F. de Suzuki.

On remarque que cet écart est d'autant plus prononcé que ϑ_0 augmente. Comme nous l'avons vu dans le § 7.3.2.ii., les quantités totales introduites lors d'une étape à pression constante diminuent lorsque ϑ_0 augmente. Or, lorsque ces quantités introduites au cours d'une étape à pression constante diminuent, les quantités liées aux commutations du cycle P.S.A. ont une influence croissante, d'où l'évolution de l'écart entre les systèmes prenant en compte ces quantités, et le système de Suzuki.

Système composé d'un adsorbat à cinétique lente et d'un adsorbat à cinétique plus rapide : Nous conservons la sélectivité cinétique ($k_2/k_1 = 100$) des simulations décrites précédemment, toutefois nous nous plaçons dans un cas où le transfert du premier constituant est très lent, tandis que le second constituant diffuse plus rapidement. Les paramètres cinétiques employés pour les simulations sont $\vartheta_1^{ads} = \vartheta_1^{des} = 10^{-1}$ et $\vartheta_2^{ads} = \vartheta_2^{des} = 10$.

Sur les figures 7.10 et 7.11, pour des valeurs de ϑ_0 supérieures à 0,2 on observe une séparation des deux adsorbats : le premier constituant ne s'adsorbant presque pas, il est récupéré en quasi-totalité durant l'étape d'adsorption, tandis que le second adsorbat est principalement évacué de la colonne durant les étapes à basse pression.

Les profils de concentration en phase adsorbée représentés figure 7.12 illustrent bien la différence de comportement des deux adsorbats une fois atteint le régime établi : les quantités adsorbées du constituant le plus lent n'évoluent pas significativement lors des étapes à pression constante, tandis qu'une quantité non-négligeable du constituant le plus rapide est adsorbée durant l'étape d'adsorption (et désorbée durant l'étape de désorption).

En termes de rendement, on constate figure 7.10 que les améliorations apportées au modèle C.C.F. permettent à ce dernier de mieux représenter le comportement du procédé P.S.A. que le modèle C.C.F. proposé par Suzuki (1985). Ceci est particulièrement visible en ce qui concerne le constituant présentant le cinétique la plus lente, et lorsque ϑ_0 est élevé. On remarque cependant qu'un léger écart se creuse entre le modèle détaillé et le modèle C.C.F. modifié lorsque ϑ_0 augmente, et ceci pour les deux constituants.

On observe figure 7.11 qu'en terme de pureté, le modèle C.C.F. modifié s'éloigne du comportement du modèle P.S.A. détaillé dans le compartiment haute pression

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

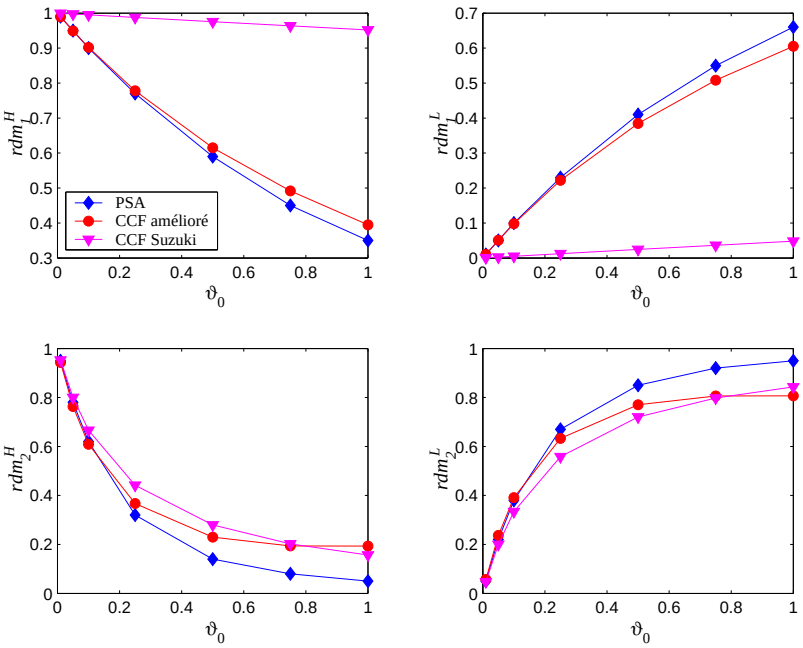


FIG. 7.10 – *Comparaison des modèles : rendements pour* $\vartheta_1^{ads} = \vartheta_1^{des} = 10^{-1}$ *et* $\vartheta_2^{ads} = \vartheta_2^{des} = 10$.

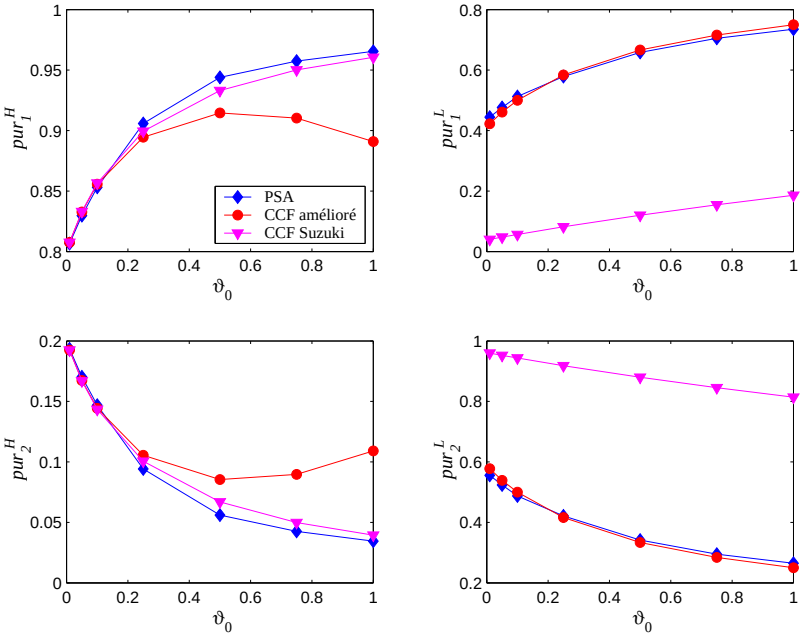


FIG. 7.11 – *Comparaison des modèles : puretés pour* $\vartheta_1^{ads} = \vartheta_1^{des} = 10^{-1}$ *et* $\vartheta_2^{ads} = \vartheta_2^{des} = 10$.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

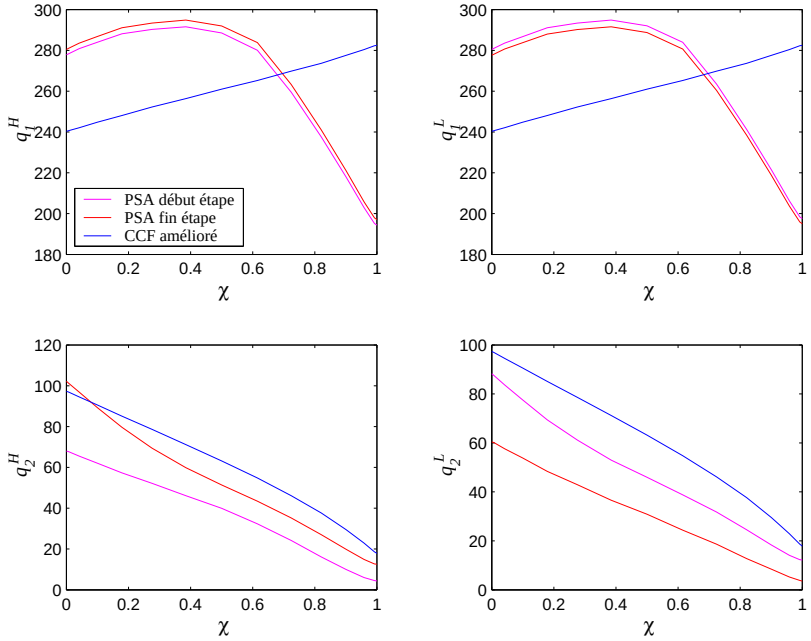


FIG. 7.12 – *Comparaison des modèles : profils de concentrations en phase adsorbée pour* $\vartheta_1^{ads} = \vartheta_1^{des} = 10^{-1}$ *et* $\vartheta_2^{ads} = \vartheta_2^{des} = 10$, $\vartheta_0 = 1$.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

pour des valeurs élevées de ϑ_0, tout comme le modèle de Suzuki. Ce phénomène est probablement la conséquence de l'écart observé sur les rendements lorsque ϑ_0 augmente.

Système à cinétique rapide : Nous conservons une nouvelle fois la sélectivité cinétique ($k_2/k_1 = 100$), mais à présent les paramètres cinétiques utilisés dans les simulations ont été choisis afin de permettre des transferts de matière intra-particulaires significatifs pour chacun des deux adsorbats : $\vartheta_1^{ads} = \vartheta_1^{des} = 1$ et $\vartheta_2^{ads} = \vartheta_2^{des} = 100$.

Comme nous pouvons le voir figures 7.13 et 7.14, pour $\vartheta_0 = 0{,}2$ nous avons une séparation très satisfaisante. Dans de telles conditions, on observe figure 7.15 que les quantités adsorbées évoluent significativement pour chacun des deux adsorbats lors d'une étape à pression constante. Bien que l'hypothèse de « Frozen Solid » ne semble plus vérifiée durant les étapes à pression variable, le système C.C.F. amélioré donne tout de même une bonne approximation de l'état du système une fois l'état stationnaire atteint.

Plus le paramètre ϑ_0 diminue, plus les profils de concentration en phase adsorbée évoluent durant les étapes à pression variable (voir § 7.3.2.ii.). Cela explique la divergence des modèles C.C.F. avec le modèle P.S.A. pour de faibles valeurs de ϑ_0 pour le constituant 2, i.e. celui s'adsorbant le plus.

Lorsque le paramètre ϑ_0 est élevé, on observe aussi une divergence des modèles C.C.F. avec le modèle P.S.A. pour le constituant 1, i.e. celui s'adsorbant le moins. Ce phénomène est identique à celui rencontré dans le cas de systèmes composés d'un adsorbat à cinétique lente et d'un adsorbat à cinétique plus rapide.

Les quantités introduites lors d'une étape à pression constante diminuent lorsque ϑ_0 augmente. Le constituant 1 s'adsorbant peu, les quantités liées aux commutations du cycle P.S.A. ont alors une influence croissante. C'est la raison pour laquelle on note que l'introduction des flux de court-circuit dans le système C.C.F. représente une amélioration notable par rapport au modèle de Suzuki.

Comparaison des profils de concentration en phase adsorbée : Les figures 7.12, 7.15 et 7.16 représentent les profils de concentration en phase adsorbée obtenus à l'aide du modèle C.C.F. amélioré et à l'aide du modèle P.S.A. détaillé.

En employant le modèle P.S.A. détaillé, nous traçons deux profils pour chaque constituant et pour chaque type d'étape (adsorption ou désorption) : un profil en début d'étape et un profil en fin d'étape. Au contraire, avec le modèle continu à contre-courant, on suppose que les profils n'évoluent pas au cours d'un cycle (hypothèses de période infiniment courte et de « Frozen Solid »). Nous n'obtenons donc qu'un seul profil par constituant. Cet unique profil correspond aussi bien aux étapes d'adsorption qu'aux étapes de désorption.

On remarque que, quelques soient les conditions de simulations, les profils obtenus avec le modèle continu à contre-courant sont monotones.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

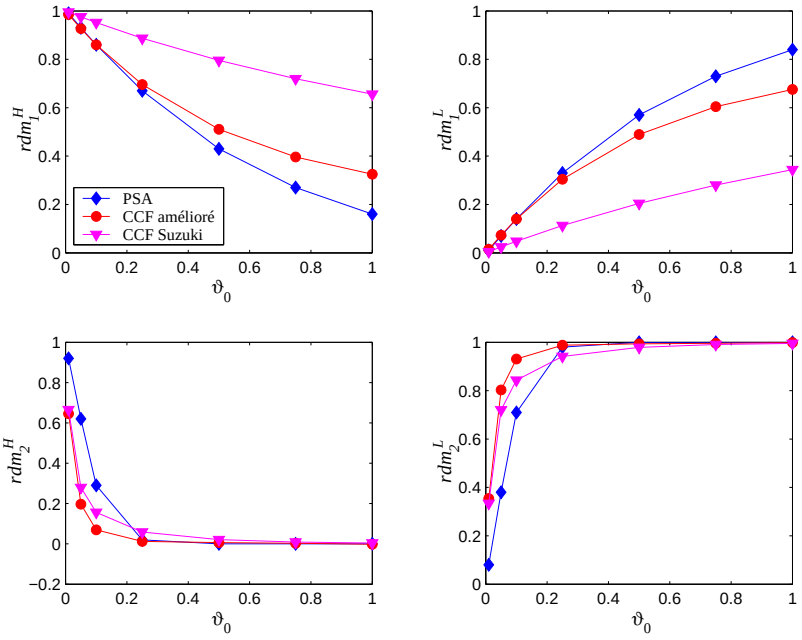


FIG. 7.13 – *Comparaison des modèles : rendements pour* $\vartheta_1^{ads} = \vartheta_1^{des} = 1$ *et* $\vartheta_2^{ads} = \vartheta_2^{des} = 100$.

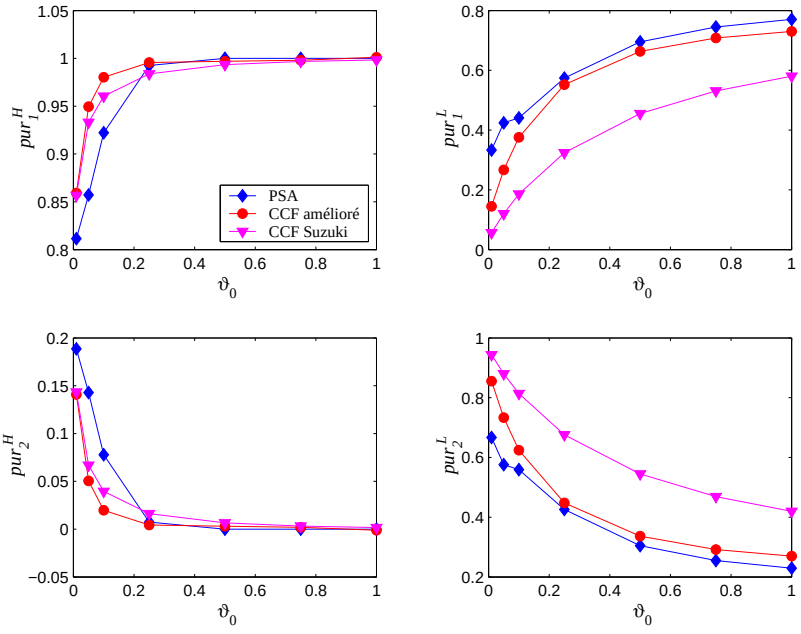


FIG. 7.14 – *Comparaison des modèles : puretés pour* $\vartheta_1^{ads} = \vartheta_1^{des} = 1$ *et* $\vartheta_2^{ads} = \vartheta_2^{des} = 100$.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

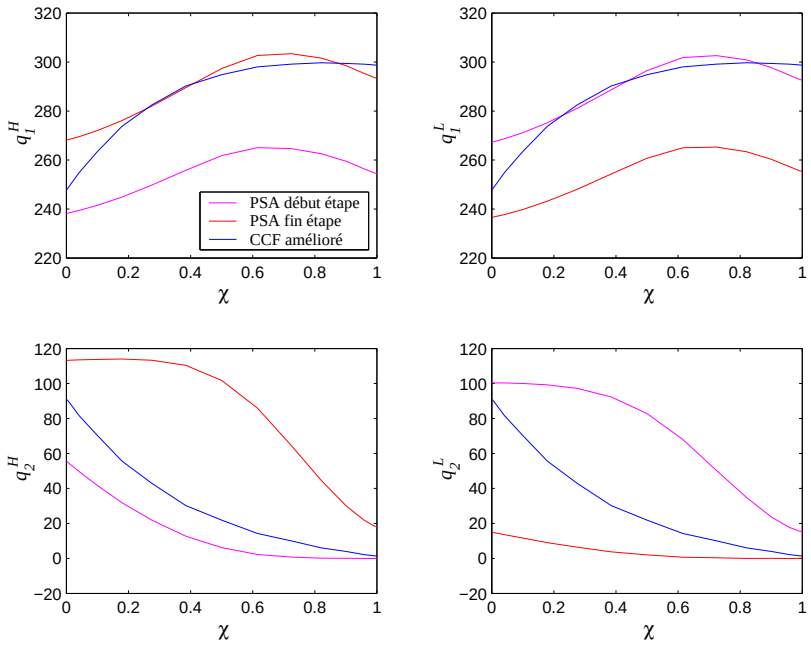


FIG. 7.15 – *Comparaison des modèles : profils de concentrations en phase adsorbée pour* $\vartheta_1^{ads} = \vartheta_1^{des} = 1$ *et* $\vartheta_2^{ads} = \vartheta_2^{des} = 100$, $\vartheta_0 = 0{,}2$.

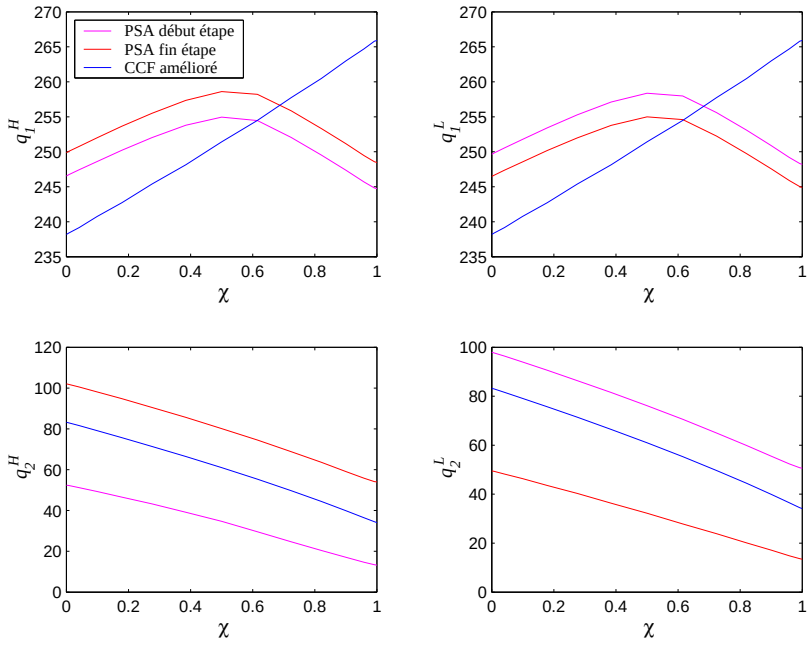


FIG. 7.16 – *Comparaison des modèles : profils de concentrations en phase adsorbée pour* $\vartheta_1^{ads} = \vartheta_1^{des} = 10^{-1}$ *et* $\vartheta_2^{ads} = \vartheta_2^{des} = 10$, $\vartheta_0 = 0{,}2$.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Considérons tout d'abord le cas du constituant s'adsorbant le plus rapidement : le constituant 2. Il est présent en forte concentration dans la zone correspondant à l'entrée du compartiment haute pression. Ceci est prévisible car cela correspond à la zone dans laquelle le flux du compartiment haute pression est le plus riche en constituant 2. Ensuite, au fur et à mesure que ce flux s'écoule dans le compartiment haute pression, il s'appauvrit en constituant 2. De plus, plus on s'approche de l'extrémité d'alimentation du compartiment basse pression, plus le gaz désorbant est pur, et donc efficace pour désorber. D'où l'allure des profils de concentrations en phase adsorbée du constituant 2 : ce sont des courbes décroissantes et monotones.

Penchons-nous à présent sur le premier constituant, celui qui s'adsorbe le plus lentement. Dans la zone correspondant à l'entrée du compartiment haute pression, il est en compétition avec le constituant 2 pour s'adsorber. Souffrant d'une cinétique plus lente que le constituant 2, le constituant 1 s'adsorbe peu dans cette partie de la colonne. Puis, au fur et à mesure que le flux gazeux du compartiment haute pression s'appauvrit en constituant 2, le premier constituant accède plus facilement au solide adsorbant. Sa concentration en phase adsorbée croit alors à mesure que l'on avance le long du compartiment haute pression. De plus, ayant une cinétique lente, il est plus difficile à désorber que le constituant 2. Il peut donc être présent en plus grande quantité dans la zone proche de l'extrémité d'alimentation du compartiment basse pression. D'où l'allure des profils de concentrations en phase adsorbée du constituant 1 dans la première partie du lit : ce sont des courbes croissantes.

Toutefois, dans l'éventualité où le constituant 2 ne serait présent en grande quantité que dans une première portion du lit, on devrait obtenir un profil de concentration en phase adsorbée du constituant 1 décroissant dans la seconde partie du lit. Dans la seconde partie du lit, le constituant 1 est en effet l'adsorbat s'adsorbant le plus et devrait alors présenter un comportement identique à celui du constituant 2. Ce comportement n'a cependant pas été observé avec le système C.C.F., alors que les profils obtenus avec le modèle détaillé présentent parfois un maximum (figures 7.12, 7.15 et 7.16).

Observons l'influence du paramètre ϑ_0, défini précédemment [Eqs. (7.14) et (7.16)], sur l'adéquation des profils obtenus à l'aide des deux modèles. Les figures 7.12 et 7.16 représentent les résultats de simulations qui se distinguent par la valeur du paramètre ϑ_0 ($\vartheta_{0,7.12} = 5\,\vartheta_{0,7.16}$). Dans la figure 7.12, le profil de concentration en constituant 2 obtenu avec le modèle C.C.F. n'est pas compris entre les profils obtenus avec le modèle détaillé, contrairement au profil représenté dans la figure 7.16. Donc lorsque ϑ_0 augmente, les concentrations en phase adsorbée obtenue avec le modèle C.C.F. s'éloigne de celles obtenues avec le modèle détaillé, contrairement à ce que nous avions prévu (§ 7.3.2.ii.).

En comparant les figures 7.15 et 7.16, nous pouvons observer l'influence des paramètres cinétiques ϑ_i^{step} sur l'adéquation des profils obtenus avec les deux modèles. Lorsque les résistances au transfert de matière diminuent, i.e. lorsque les paramètres ϑ_i^{step} augmentent, les profils de concentrations évoluent de plus en plus entre durant les étapes à pression constante. Cependant, il semble que ce n'est que pour des valeurs élevées de ϑ_i^{step} que les profils de concentration en phase

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

adsorbée obtenus avec le modèle C.C.F. sont compris entre les profils obtenus en début et fin d'étape à pression constante avec le modèle P.S.A. détaillé. Bien que les profils obtenus avec le modèle C.C.F. amélioré ne soient pas toujours compris entre les profils en début et fin d'étape obtenu avec le modèle P.S.A. détaillé, on note que les moyennes spatiales des concentrations en phase adsorbée obtenues à l'aide de ces deux modèles sont en bonne adéquation.

Conclusion : Les simulations présentées ci-dessus nous permettent de conclure que le modèle C.C.F. amélioré représente bien plus fidèlement l'état du procédé P.S.A. en régime établi que le modèle de Suzuki (1985). Ceci est particulièrement visible lorsque l'influence des étapes à pression variable devient significative, c'est à dire :

- pour des adsorbats diffusant lentement ;
- lorsque les durées des étapes à pression constante sont faibles.

Toutefois, lorsque le paramètre ϑ_0 est très faible ou lorsque les paramètres ϑ_i^{step} sont très grands, donc lorsque la séparation tend vers une séparation de type thermodynamique, les hypothèses nécessaires au modèle C.C.F. ne sont pas vérifiées.

D'autre part, nous avons noté que sous certaines conditions, l'écart entre le modèle C.C.F. amélioré et le modèle P.S.A. augmente à mesure que le paramètre ϑ_0 augmente. Ceci va à l'encontre de ce que nous avions prévu. Mais, même dans ces conditions, le modèle C.C.F. amélioré reste plus performant que le modèle de Suzuki.

Finalement, bien que nous n'ayons pas encore interprété tous les phénomènes mis en jeux, nous pouvons tout de même conclure que les modifications du modèle C.C.F. que nous proposons améliorent très nettement les performances du modèle.

7.3.4 Comparaison du comportement dynamique des deux modèles

Afin de comparer le comportement dynamique du modèle P.S.A. complet avec celui du modèle C.C.F. modifié, il convient d'une part de tenir compte à chaque instant des flux de court-circuit, et non plus uniquement une fois le C.S.S. atteint.

D'autre part, le système C.C.F. ne permet pas aisément de prendre en compte les durées des étapes à pression variable : sa fréquence est définie comme la somme des durées des étapes d'adsorption et de désorption. Donc, pour comparer les deux dynamiques, il ne faut négliger les durées des étapes à pression variable dans le modèle P.S.A. détaillé. Pour cela, nous avons simuler les étapes à pression variables avec le modèle détaillé, en leur imposant une durée finie. Les résultats de ces simulations sont employés comme état initial pour les étapes à pression constante. Toutefois la durée de ces étapes à pression variable n'est pas comptabilisée dans le temps écoulé.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

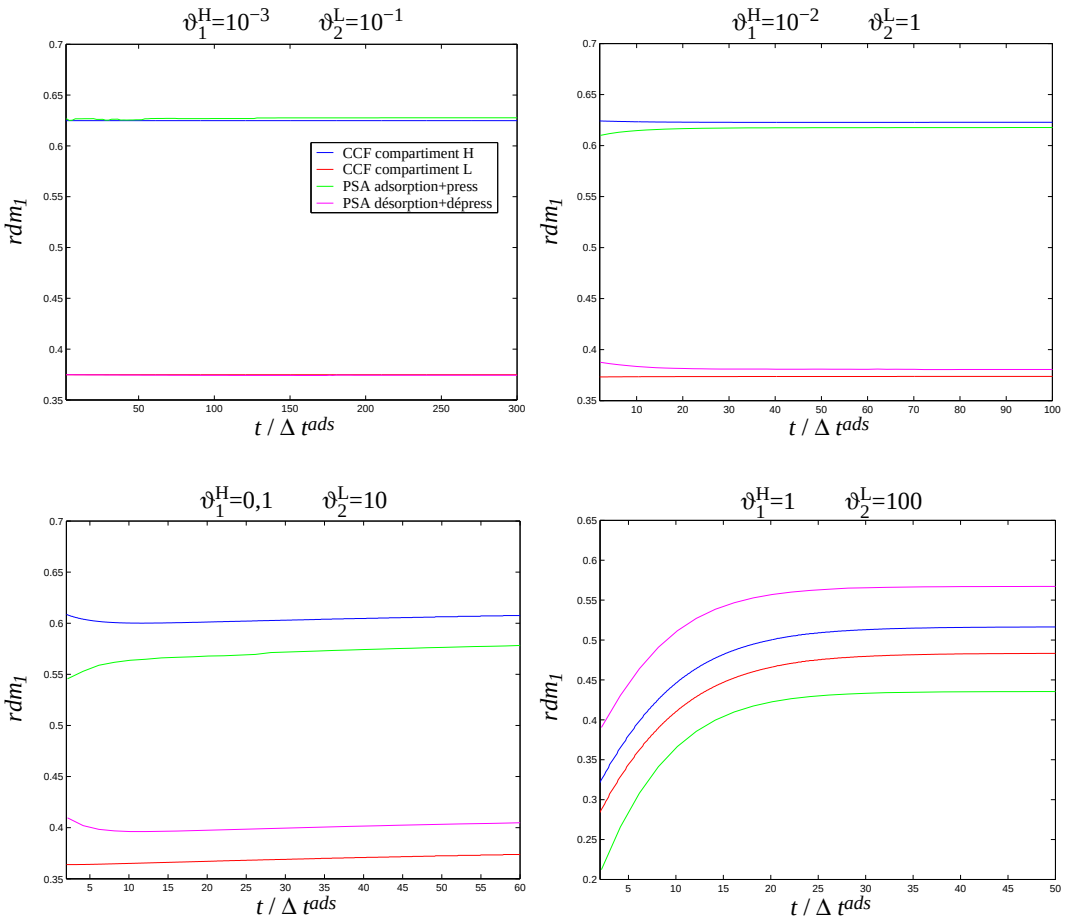


FIG. 7.17 – *Comparaison des rendements en constituant 1 obtenus avec le modèle C.C.F. amélioré et avec le modèle P.S.A. détaillé, avec* $\vartheta_0 = 0{,}5$.

En respectant ces contraintes, nous obtenons les résultats tracés dans les figures 7.17, 7.18, 7.19 et 7.20.

Résultats et conclusion : Nous voyons sur les figures 7.17 et 7.18 que le modèle C.C.F. amélioré donne une bonne approximation de rendements en sortie du procédé de cyclique. A mesure que le paramètre ϑ_0 augmente et que les paramètres ϑ_i^{step} diminuent, cette approximation s'affine. Toutefois, ces figures ne permettent pas de bien mettre en évidence le comportement dynamique des deux systèmes : en ne considérant que les flux de sortie de colonne, le système converge presque instantanément.

Ce n'est pas le cas des concentrations moyennes en phase adsorbée : leur évolution au cours du temps est lente. Cela permet de comparer les comportements

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

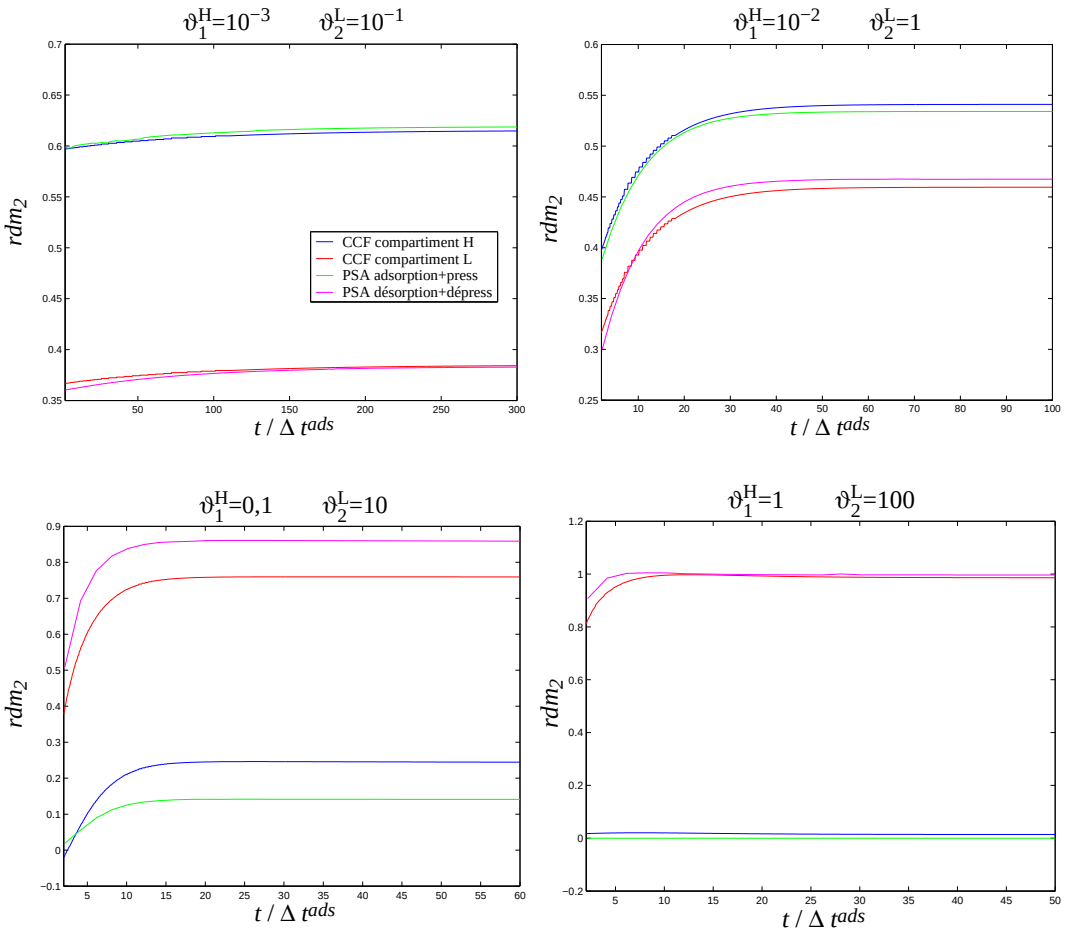


FIG. 7.18 – *Comparaison des rendements en constituant 2 obtenus avec le modèle C.C.F. amélioré et avec le modèle P.S.A. détaillé, avec* $\vartheta_0 = 0{,}5$.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

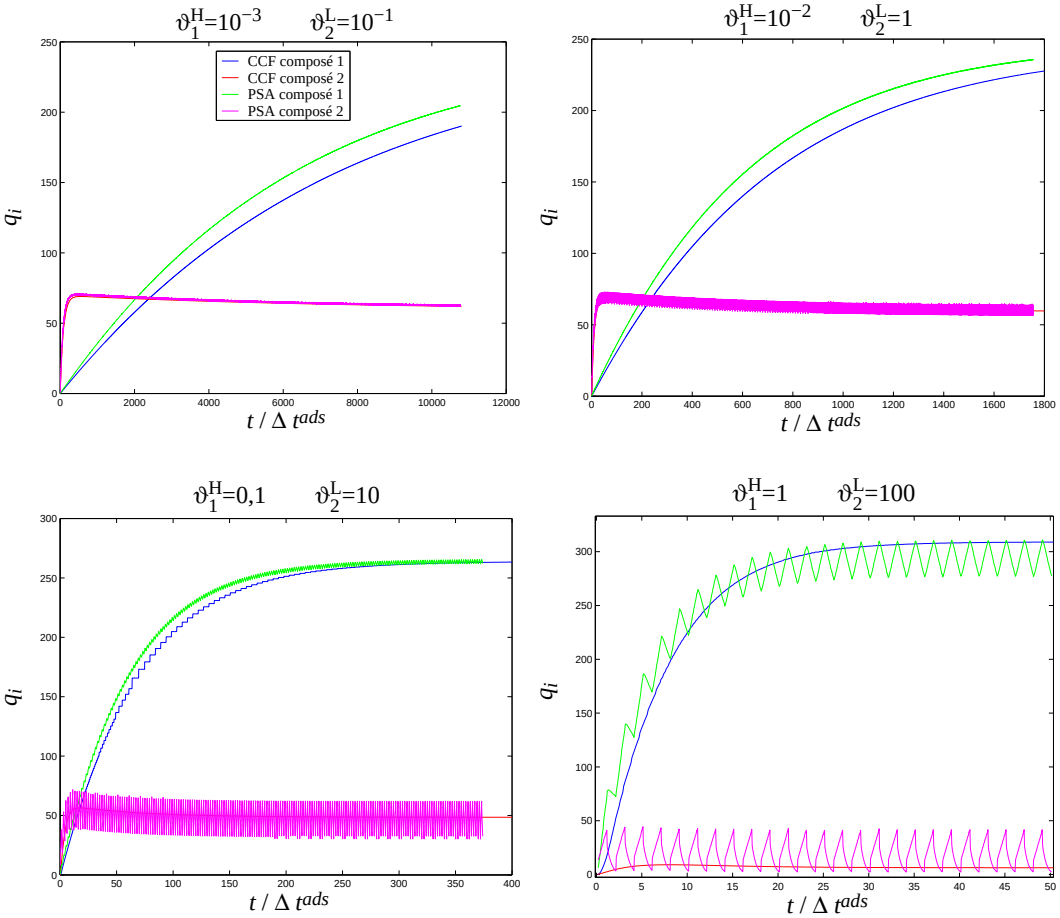


FIG. 7.19 – *Comparaison des moyennes spatiales des concentrations en phase adsorbée obtenue avec le modèle C.C.F. amélioré et avec le modèle P.S.A. détaillé, avec* $\vartheta_0 = 0{,}5$.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

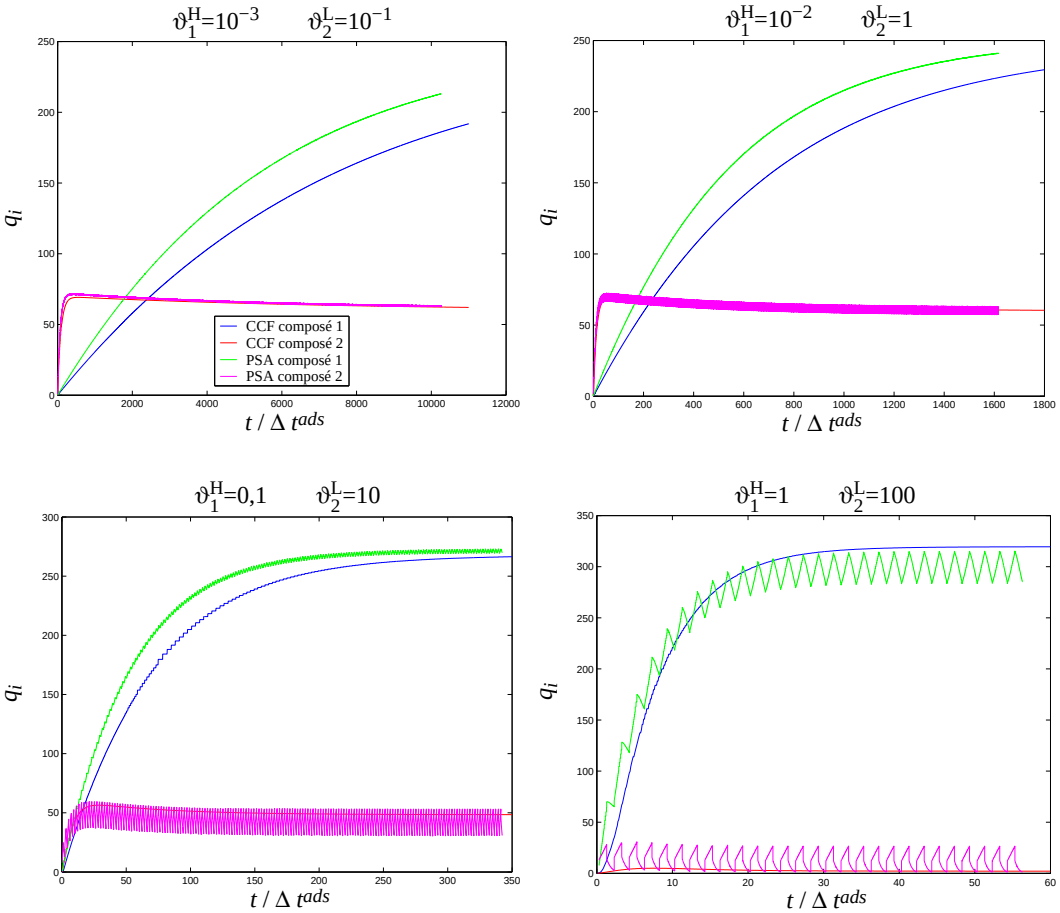


FIG. 7.20 – *Comparaison des moyennes spatiales des concentrations en phase adsorbée obtenue avec le modèle C.C.F. amélioré et avec le modèle P.S.A. détaillé, avec* $\vartheta_0 = 1$.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

dynamiques des deux modèles. Les figures 7.19 et 7.20 montrent une bonne adéquation entre le modèle équivalent et le modèle cyclique. Nous avons vu (§ 7.3.2.ii.) que l'approximation du système cyclique par le système C.C.F. est d'autant plus efficace que les quantités adsorbées et désorbées au cours d'un cycle sont faibles. Or, aux vues des figures 7.19 et 7.20, nous remarquons que plus ϑ_0 est faible et plus les ϑ_i^{step} sont élevés, i.e. plus les quantités adsorbées et désorbées au cours d'un cycle sont élevées, plus les courbes de concentration moyenne en phase adsorbée coïncident.

Nous avons vu (§ 7.3.3) que les profils de concentration en phase adsorbée obtenus après convergence du modèle C.C.F. ne sont pas parfaitement compris entre les profils de début et de fin d'étape obtenus avec le modèle P.S.A. détaillé. Toutefois, nous venons de voir que les concentrations moyennes en phase adsorbée estimées à l'aide du modèle C.C.F. sont en bon accord avec celles calculées à l'aide du modèle P.S.A. détaillé, et ceci même lors de la mise en régime.

Le fait que le modèle C.C.F. proposé dans ce chapitre soit capable de représenter la dynamique globale des systèmes P.S.A. ouvre des perspectives en ce qui concerne la commande de ces procédés. Une telle approche a déjà été employée pour la commande des réacteurs catalytiques à inversion de flux [Edouard (2003)].

7.4 Conclusion

La modélisation dynamique des procédés d'adsorption modulée en pression a différentes finalités : le dimensionnement et l'optimisation d'installations, ainsi que le contrôle de ces procédés. Quelle que soit l'objectif recherché, le modèle doit nous permettre d'estimer rapidement l'état du système en régime périodique établi. De plus, la commande d'un tel procédé impose une représentation fiable de la mise en régime du procédé.

Pour cela, nous avons modélisé le procédé en simplifiant ses sous-modèles liés aux particules d'adsorbant bidisperse (chapitre 5). Le modèle de colonne qui en découle a ensuite été testé sur des données de la littérature, et nous avons donné un exemple de simulation de procédé de P.S.A. (chapitre 6). La vitesse de simulation du procédé a ainsi été grandement diminuée. Dans certains cas la résolution de ce modèle ne prend que quelques minutes. Toutefois, les temps de calculs peuvent parfois s'étendre sur plusieurs heures lorsque le système converge lentement vers le régime établi.

Ces temps de calculs restent très élevés devant la résolution quasi instantanée du modèle basé sur l'approximation du procédé cyclique par un système continu équivalent présenté dans ce chapitre. De plus, ce modèle continu donne une bonne représentation du régime transitoire du procédé. Ce type d'approximation pourrait donc servir au contrôle des procédés d'adsorption modulée en pression.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Troisième partie

Étude expérimentale

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Chapitre 8

Dispositif expérimental

L'objectif de cette étude expérimentale est de vérifier nos modèles de colonne et de procédé d'adsorption modulée en pression. Pour cela, nous avons conçu un dispositif expérimental modulable, permettant de réaliser à la fois des expériences de perçage et des expériences d'adsorption modulée en pression. Notre objectif étant, à terme, d'étudier les possibilités de commander ce procédé, le pilote doit être intégralement contrôlé par informatique.

Le mélange $CH_4/CO_2/N_2$ a été choisi comme exemple d'application. Notre choix s'est porté sur ce mélange pour des raisons de disponibilité des données dans la littérature, mais aussi pour des raisons techniques. En effet, le choix du mélange à séparer est conditionné par les contraintes liées à l'analyse en ligne des effluents.

On trouve dans la littérature un certain nombre d'exemples de pilotes de laboratoire de procédé P.S.A., du fait de la complexité d'un tel système, et de ses coûts de fabrication et d'exploitation.

En particulier, une équipe de l'université New Brunswick à Fredericton (Canada) a beaucoup travaillé en utilisant un pilote de laboratoire de dimension comparable au nôtre. Ce dispositif est constitué de deux colonnes de 35 cm de long et de 3,5 cm de diamètre interne. L'analyse des compositions de sortie est effectuée soit à l'aide d'un détecteur de conductivité thermique (T.C.D.) pour la séparation de l'éthylène dans de l'hélium sur des zéolithes 4A et 5A [Hassan et al. (1985)], soit avec un analyseur d'oxygène paramagnétique pour la séparation de O_2/N_2 [Hassan et al. (1986) ; Hassan et al. (1987) ; Farooq et al. (1989)]. Il est utilisé pour différents types de cycle. Il est à noter que rien n'est prévu pour mesurer les profils de température dans les colonnes.

Fernandez et Kenney (1983) ont prévu quant à eux des mesures de température, de pression et de composition en phase gazeuse en cinq points d'une unique colonne – de 1,08 m de long et de 14 cm de diamètre interne – à l'aide d'orifices munis de vannes reliés au spectromètre de masse.

Yang et Doong (1985) utilisent aussi un pilote de procédé P.S.A. ne comprenant qu'une seule colonne.

Mutasim et Bowen (1991, 1992) utilisent deux colonnes de 25 cm de long et de 2,7 cm de diamètre interne pour la séparation d'un mélange $C_2H_6/CO_2/N_2$ sur un lit de zéolithe 5A. Chaque colonne est munie de quatre thermocouples et l'analyse en sortie de colonne est effectuée par un Katharomètre – analyse non-sélective ne permettant pas de différencier l'éthane du dioxyde de carbone. L'originalité de ce pilote réside dans la division de chaque colonne en dix sections pouvant être pesées indépendamment les unes des autres afin de déterminer un profil de quantité totale adsorbée.

Malek et Farooq (1997) ont mis en place un pilote de six colonnes de 40 cm de long et de 4 cm de diamètre interne, afin de purifier de l'hydrogène pollué par des hydrocarbures. Cinq thermocouples sont placés le long de trois des six colonnes. Le suivi des compositions de sortie est effectué par prélèvement, puis analyse par un système de chromatographie couplée à un détecteur de conductivité thermique (GC/TCD).

Iyuke et al. (2000) utilisent un photomètre UV-visible pour analyser en ligne la séparation d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone à l'aide de deux colonnes de 66 cm de long et de 4 cm de diamètre interne.

8.1 Caractéristiques générales de l'installation

8.1.1 Schéma du procédé

	EV	Électrovanne normalement fermée Burkert type 6013 avec parties en contact avec le fluide en inox et joints viton.
	EV NO	Électrovanne normalement ouverte Burkert type 6013 avec parties en contact avec le fluide en inox et joints viton.
	P	Transmetteur de pression Keller type PR-23 S avec parties en contact avec le fluide en inox et joints viton.
	reg.	Régulateur West type 8200.
	I /P	Convertisseur Norgren VP50 signal électrique/pression.
		Déverseur Norgren VP50.
	RDM	RDM Régulateur de débit massique Brooks type 5850 TR avec parties en contact avec le fluide en inox et joints viton.
		Débitmètre à flotteur Brooks type GT1350 – embouts inox avec vanne de réglage VD 6 tours et joints viton.

Tab. 8.1 – *Organes du dispositif expérimental.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Nous avons conçu le plan du pilote présenté figure 8.1. Ce pilote a ensuite été assemblé par la société Serv'Instrumentation. Les différents organes du dispositif sont répertoriés dans le tableau 8.1.

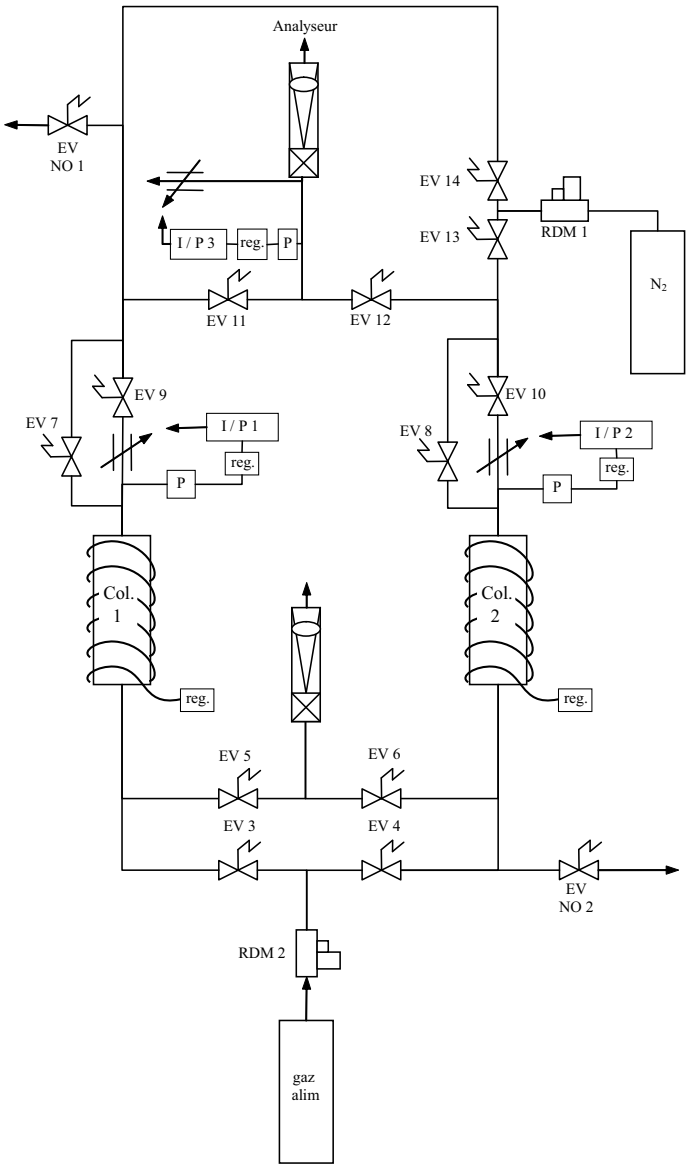


FIG. 8.1 – *Schéma du micro-pilote.*

Les figures 8.4 et 8.3 donnent un aperçu du pilote et de son implantation dans le laboratoire. Comme on peut le voir figure 8.3, une structure ventilée entoure le procédé pour des raisons de sécurité.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Nous allons décrire à présent les différents organes du procédé, en commençant par les deux colonnes. Nous verrons ensuite les différents organes de régulation des débits, des pressions et des températures de notre système.

Description des colonnes Le procédé comprend deux colonnes en acier inoxydable, qui ont été réalisées à l'atelier de l'Institut de Recherche sur la Catalyse, selon le schéma présenté en figure 8.2.

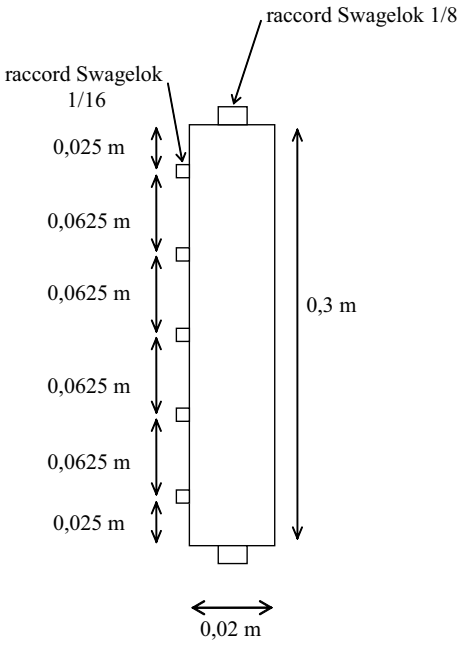


FIG. 8.2 – *Schéma des colonnes.*

Elles font 30 cm de long, mais seulement 25 cm sont occupés par le solide adsorbant : 2,5 cm de billes de verre sont placés à chaque extrémité de la colonne, afin de permettre à l'écoulement de fluide de bien se répartir uniformément sur la section de la colonne avant d'atteindre le lit d'adsorbant.

Chaque colonne présente dans sa longueur cinq orifices, permettant d'introduire autant de thermocouples, afin d'obtenir les profils thermiques. L'étanchéité de chaque orifice est assurée par une bague se plaçant sur le thermocouple et adaptée aux raccords 1/16" Swagelok.

Régulation des débits Afin de pouvoir modifier la composition du mélange d'entrée, on ajoute au schéma précédent (figure 8.1) trois régulateurs de débit massique Brooks 5850 TR supplémentaires. Ils sont placé en amont du régulateur de débit massique RDM 2, chacun étant relié à une bouteille de gaz contenant l'un des trois constituants du mélange.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005



FIG. 8.3 – *Photographie de la face avant du micro-pilote.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

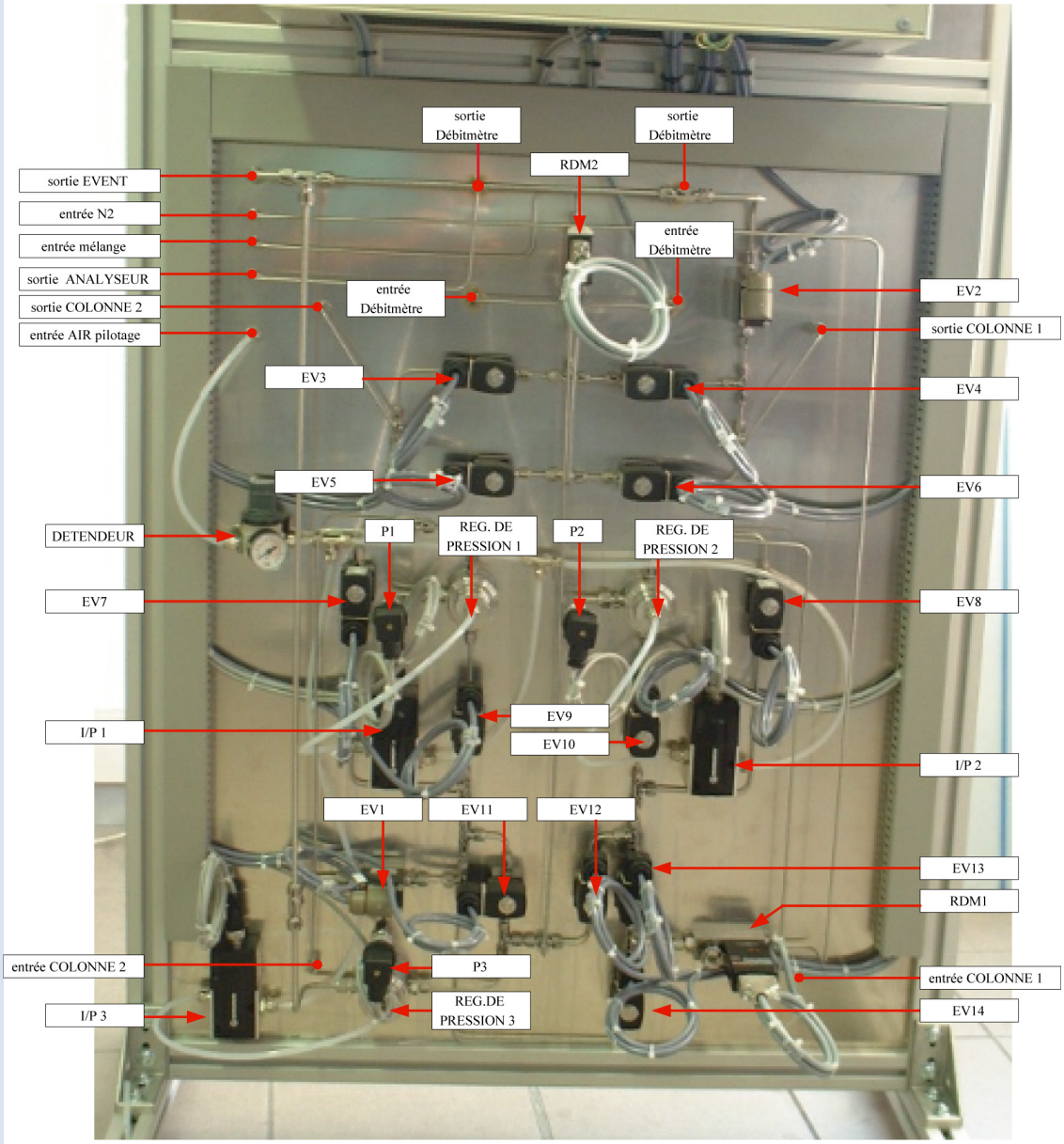


FIG. 8.4 – *Photographie de la face arrière du micro-pilote.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Les régulateurs de débit massique Brooks 5850 TR sont réglés pour une gamme de débit de 0-100 L/h à 20°C et 1 atm. Les signaux de consigne et de sortie sont de type 0-5 V.

Régulation de pression Afin de réguler les pressions en différents point du dispositif, on emploie des transmetteurs piezorésistifs Keller PR-23 S présentant une plage de mesure de pression relative allant de 0 à 10 bar. Le signal de sortie, qui est envoyé vers un régulateur West 8200, est de type 4-20 mA (4 mA à la pression environnante).

Les régulateurs West logique floue 8200 employés pour la régulation de pression fonctionnent en mode tout ou rien. Le signal de mesure fourni par un transmetteur Keller est du type 4-20 mA. Les signaux de consigne et de recopie mesure sont tous deux du type 0-5 V. Le signal de sortie, qui est envoyé au convertisseur signal électrique/pression contrôlant le déverseur, est de type 0-10 V.

L'interface électrique/pneumatique Norgren VP50 comprend le convertisseur et le déverseur. Elle reçoit d'un régulateur West 8200 un signal de type 0-10 V qu'elle convertit en pression (0-10 bar). Elle est alimentée par de l'air comprimé.

Système de chauffe Afin d'effectuer des expériences de séparation à différentes températures, nous avons installé un système de chauffe sur chaque colonne. Il est constitué d'un cordon chauffant VWR isolé par silicone de 3,5 mm de diamètre et de 4 m de long, montant à 200°C, contrôlé par un régulateur PID de type West 8200 via un relais statique. La mesure de température utilisée par le régulateur se fait à l'aide du thermocouple situé au milieu de chaque colonne.

L'ensemble constitué d'une colonne et de son fil chauffant est calorifugé à l'aide de laine de verre afin de limiter les échanges thermiques avec le milieu extérieur.

Sécurité Pour des raisons de sécurité, en cas de coupure de courant, la mise à pression atmosphérique d'une partie du système est assurée par les deux électrovannes normalement ouvertes (EV 1 et 2) comme nous pouvons le voir figure 8.1. Tant que le pilote reste sous tension, ces électrovannes restent fermées.

8.2 Instrumentation

8.2.1 Mesures de température

Comme nous l'avons vu précédemment, cinq thermocouples sont placés le long de chaque colonne. Ce sont des thermocouples TC chemisés de type K, avec gaine inconel de 50 mm de long et de diamètre externe 1/16".

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

8.2.2 Mesures de composition

Les contraintes liées au choix de l'analyseur sont de plusieurs sortes : il doit être sélectif, donner une réponse quantitativement fiable, fonctionner en continu, et rester à un prix abordable.

L'analyseur choisi est un photomètre Infra-Rouge. Il mesure l'absorption du fluide aux longueurs d'ondes caractéristiques des constituants du mélange (chaque liaison chimique adsorbe à une longueur d'onde donnée). La réponse est proportionnelle à la concentration de chaque espèce.

L'analyseur utilisé est un modèle Easyline IR d'ABB, fonctionnant dans des gammes de compositions allant de 0 à 100% pour chaque constituant (CH_4 et CO_2), pour des températures comprises entre 5 et 45°C, à des pressions relatives variant de 2 à 5 hPa, et pour une plage de débits allant de 20 à 100 L/h. Il est muni d'un capteur de pression et de cellules de calibration.

Il présente différents types de sorties : des sorties numériques RS-232 et RS-485 et des sorties analogiques en intensité (4-20 mA). Pour des questions de vitesse d'acquisition, nous avons choisi d'utiliser les sorties analogiques. Notre système d'acquisition étant prévu pour des entrées analogiques en tension, nous utilisons des convertisseurs courant/tension (4-20 mA / 0-10 V) Elecdan.

8.3 Principe de fonctionnement du pilote

Après avoir décrit le schéma du procédé, nous nous intéressons à présent à son fonctionnement. Nous allons voir les différentes configurations adoptées pour mettre en œuvre les différentes étapes du cycle P.S.A. de Skarstrom.

Du fait de la symétrie de l'installation, nous ne détaillerons que les configurations correspondant aux deux premières étapes du cycle de Skarstrom (figure 8.5). Les deux étapes suivantes sont identiques aux premières, seules les colonnes sont inversées.

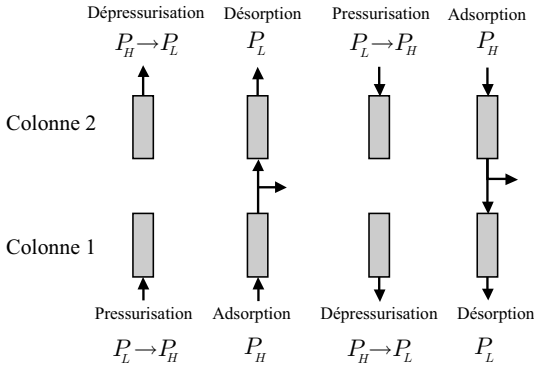


FIG. 8.5 – *Cycle de Skarstrom.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Étapes de pressurisation de la première colonne, et de dépressurisation de la deuxième colonne. Afin de pressuriser la première colonne, il suffit en théorie d'ouvrir l'électrovanne EV 3. Toutefois, l'ouverture des électrovannes EV 9 et 11 au début de l'étape suivante (étape d'adsorption) entraîne une chute de pression incompatible avec l'hypothèse de pression constante. C'est pourquoi, pour pressuriser la première colonne, nous ouvrons les électrovannes EV 3, 9 et 11. En imposant une consigne de pression égale à la pression haute, le déverseur ferme l'extrémité de la colonne. Le régulateur de débit massique (RDM 2) impose alors le flux de mélange gazeux alimentant la colonne 1 (figure 8.6).

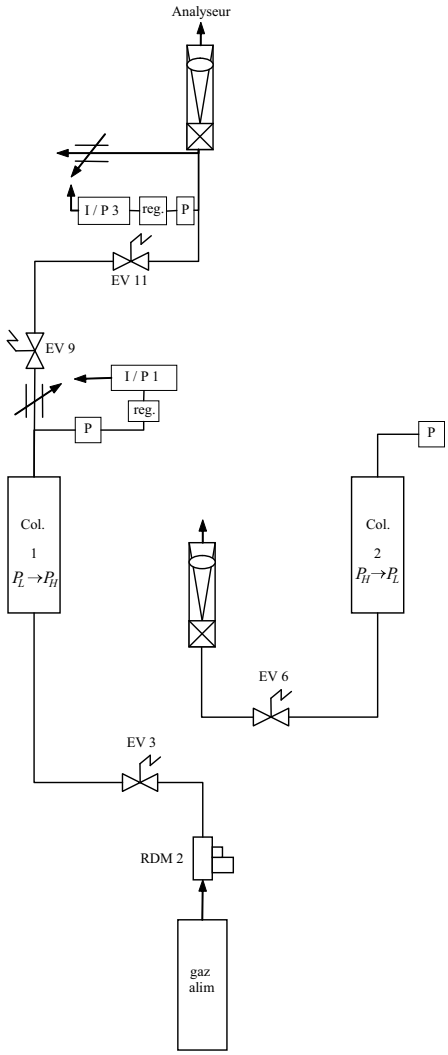


FIG. 8.6 – *Configuration du micro-pilote lors de la pressurisation de la colonne 1 et la dépressurisation de la colonne 2.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

La dépressurisation s'effectue en ouvrant l'électrovanne EV 6. Il se forme alors un flux convectif naturel vers l'extrémité de la colonne. Nous pouvons influer sur ce débit de sortie à l'aide de la vanne manuelle située sur le débitmètre à flotteur.

Étape de d'adsorption de la première colonne, et de désorption de la deuxième colonne. Nous disposons de deux sources possibles de gaz appauvri en constituant s'adsorbant le plus facilement, nécessaire à la désorption : il peut provenir d'une source extérieure (bouteille d'azote), ou d'un recyclage du flux de sortie d'une colonne en adsorption. La figure 8.7 illustre ces deux types de fonctionnement.

Afin d'effectuer une désorption avec recyclage, les électrovannes EV 3, 6, 8, 9, 11 et 12 sont ouvertes. Le débit dans la première colonne est imposé par le régulateur de débit massique RDM 2. Le déverseur piloté I/P 1 en amont de l'électrovanne EV 9 permet de réguler la pression dans le premier lit. La vanne manuelle au niveau du débitmètre à flotteur situé en aval de la seconde colonne permet de régler la pression dans la seconde colonne, tandis que le flux gazeux traversant l'analyseur est réglé à l'aide du second débitmètre à flotteur et du déverseur piloté I/P 3.

La configuration permettant d'utiliser une source extérieure de gaz désorbant est obtenue en ouvrant les électrovannes EV 3, 6, 8, 9, 11 et 13. Tout comme dans la configuration précédente, le débit dans la première colonne est contrôlé par le régulateur de débit massique RDM 2, tandis que la pression dans le premier lit est imposée par le déverseur piloté I/P 1. Le débit dans la seconde colonne est imposé par le régulateur de débit massique RDM 1. La vanne manuelle du débitmètre à flotteur situé en aval du deuxième lit permet de contrôler la pression dans la seconde colonne. Le flux gazeux entrant dans l'analyseur est réglé à l'aide de la vanne du second débitmètre à flotteur et de la consigne de pression imposé au déverseur I/P 3.

Configuration sans recyclage : fonctionnement à une seule colonne. Durant un cycle P.S.A. avec recyclage, le gaz alimentant la colonne en désorption a une composition et une température imposées par l'état de la colonne en adsorption.

En revanche, durant un cycle P.S.A. sans recyclage, les colonnes fonctionnent indépendamment l'une de l'autre. Elles suivent les mêmes étapes dans les mêmes conditions ; elles sont simplement décalées l'une par rapport à l'autre d'un demi cycle. Ainsi, dans le cas d'une séparation par adsorption modulée en pression sans recyclage, on peut simuler le procédé complet en n'utilisant qu'une seule colonne. Les configurations correspondantes sont représentées figure 8.8.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

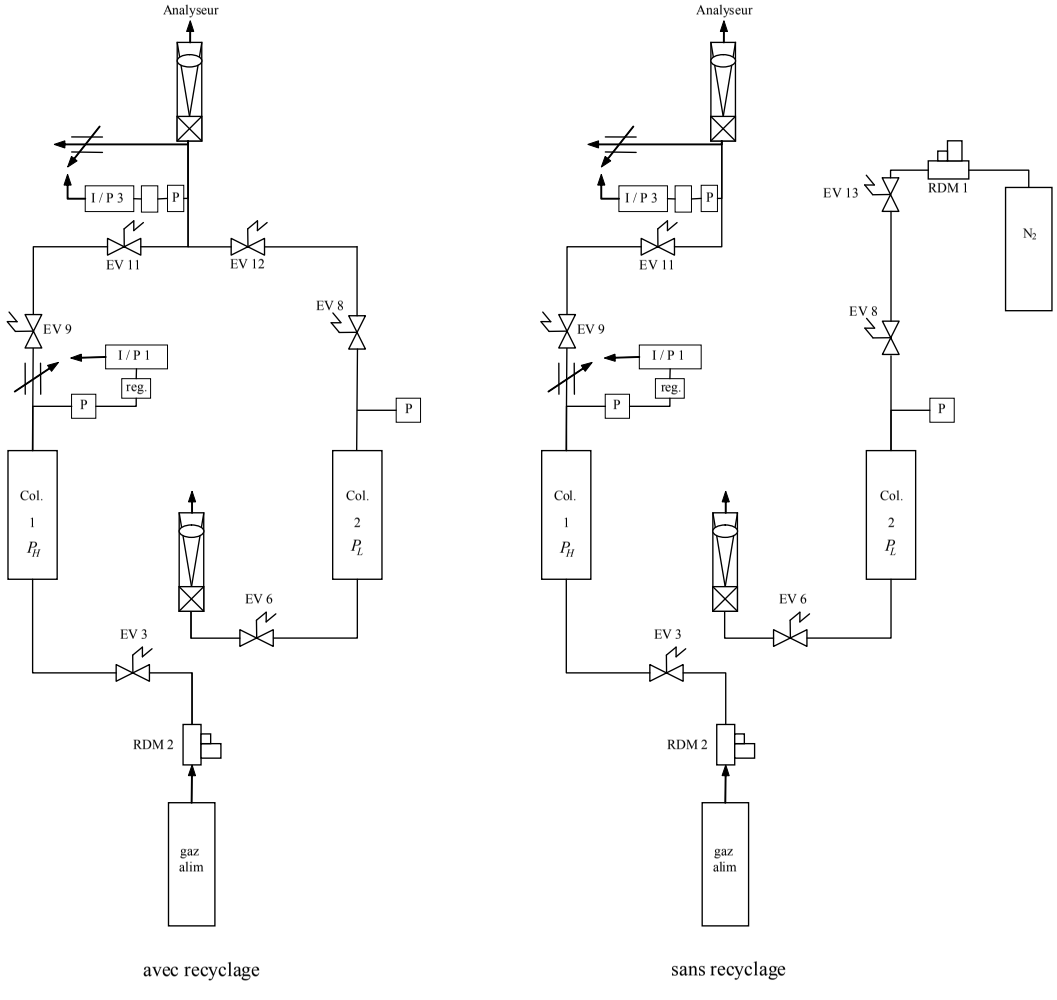


FIG. 8.7 – *Configurations du micro-pilote lors de l'étape d'adsorption de la colonne 1 et de désorption à contre-courant de la colonne 2.*

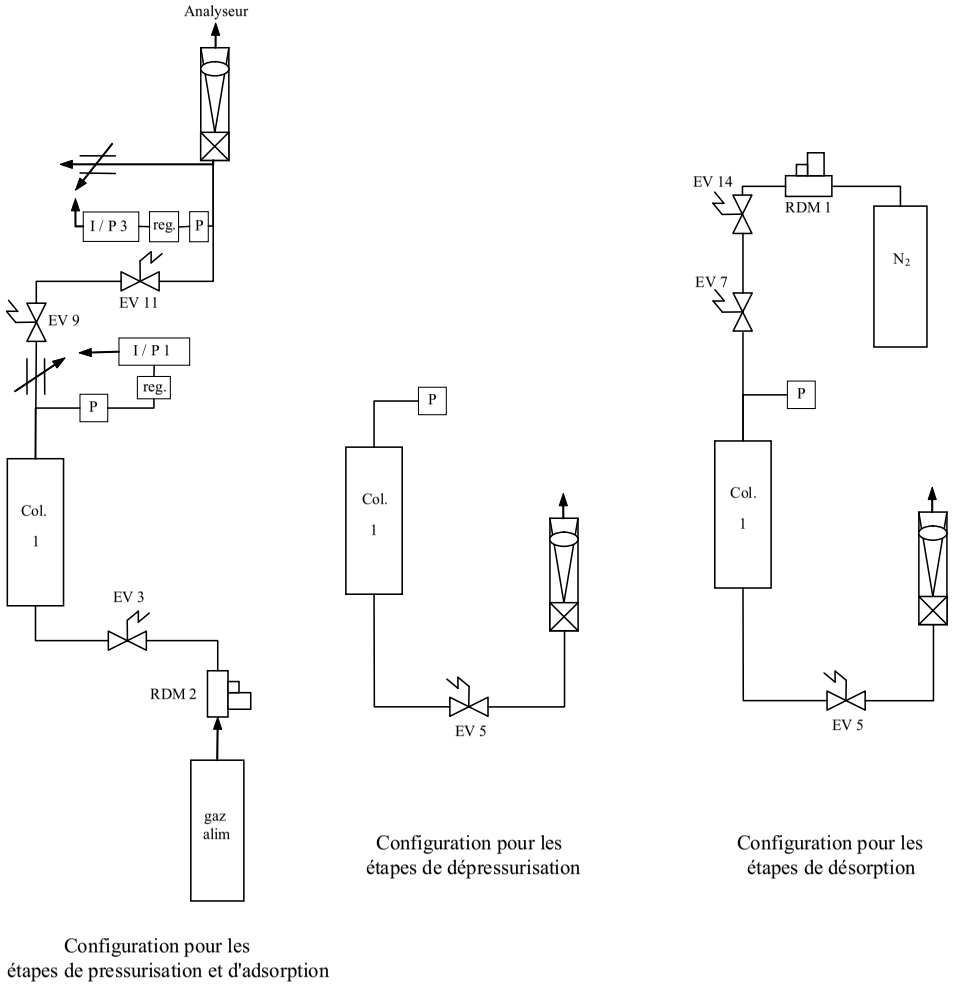


FIG. 8.8 – *Configurations du micro-pilote lors d'un cycle à une seule colonne sans recyclage.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

8.4 Interface informatique

Afin de piloter le procédé et d'acquérir les différentes données, nous avons interfacé le système par informatique. Nous avons développé le programme d'interfaçage sous l'environnement LabVIEW 6.1, en utilisant les cartes PCI suivantes :

- une carte d'entrées analogiques PCI National Instrument 4351 reliée à un boîtier TBX-68T via un câble assy SH6868-D1 ; elle possède 16 entrées analogiques différentielles en tension – adaptées aux thermocouples –, ainsi que 8 entrées/sorties numériques ;
- une carte de sorties analogiques National Instrument PCI-6703 reliée à un boîtier SCB-68 via un câble SH68-68-EP ; elle possède 16 sorties analogiques en tension (+/- 10 V), en haute résolution (16 bits), ainsi que 8 entrées/sorties numériques.

Suite à des problèmes techniques rencontrés lors de l'utilisation de la carte d'acquisition PCI 4351 de National Instrument, une solution alternative a été adoptée pour l'acquisition de données : l'utilisation d'une centrale de mesure Keithley 2700 munie d'un module d'acquisition 20 voies analogiques Keithley 7700. Elle est reliée à l'ordinateur par liaison RS-232, et est gérée sous LabVIEW par le driver IVI KE2700. La fréquence d'acquisition est alors un peu plus faible qu'avec la carte PCI (0,55 balayages.s^{-1} au lieu de 0,88 balayages.s^{-1}), mais le système est nettement plus fiable. Les voies numériques de la carte PCI sont toutefois encore utilisées pour contrôler une partie des électrovannes.

La centrale gère l'acquisition de toutes les voies et le stockage des données correspondantes dans une zone mémoire de dimension finie appelée buffer. Une fois finie l'acquisition de toutes les voies, la centrale communique à l'ordinateur l'ensemble des données contenues dans son buffer. Ces données sont directement enregistrées dans un fichier de sortie. Notre matériel ne disposant pas d'horloge matérielle, l'horloge de l'ordinateur est utilisée afin de dater les données et contrôler les durées des étapes.

Le programme est donc composé d'une boucle dans laquelle s'alternent des étapes dites de contrôles, durant lesquelles on impose la configuration du procédé (ouverture et fermeture des électrovannes) et les consignes (de pression, de température, de débits, etc ...), et des étapes dites d'acquisitions, durant lesquelles l'ordinateur récupère et enregistre les données reçues de la centrale de mesure. L'interface de contrôle est représentée figure 8.9.

8.5 Conclusion

Nous avons conçu un pilote de procédé P.S.A. permettant de suivre en ligne les compositions de sortie , de mesurer les températures en cinq points le long de chaque colonne ainsi que les débits et pression en différents points de l'installation. Ce dispositif est grandement modulable, permettant ainsi d'envisager de très nombreuses configurations, allant du simple perçage aux cycles P.S.A. plus complexes

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

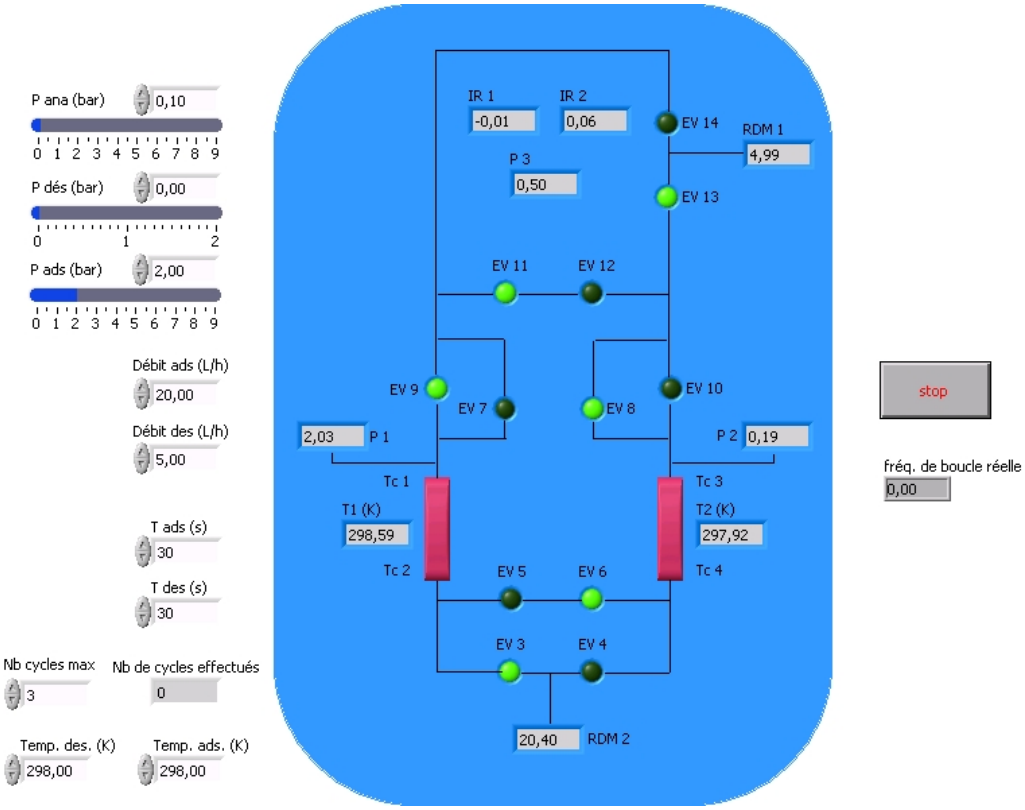


FIG. 8.9 – *Interface de contrôle du procédé.*

à deux colonnes avec recyclage. Nous allons ainsi pouvoir vérifier nos différents modèles non-isothermes de colonne et de procédé P.S.A. dans le prochain chapitre.

Enfin, nous avons interfacé ce pilote afin de le contrôler intégralement par informatique, si bien que nous pourrons dans le futur tester des stratégies de commande sur ce procédé.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Chapitre 9

Résultats expérimentaux

Dans ce chapitre, nous décrivons les différentes expériences menées au laboratoire. Pour cela, nous avons choisi la séparation d'un mélange $CH_4/CO_2/N_2$ sur une zéolithe 5A. Notre objectif n'est pas d'étudier en détail cette séparation, mais mettre en place l'exploitation du pilote décrit dans le chapitre 8 et de valider les modèles décrits précédemment (partie II).

Ce dispositif étant modulable, il nous a permis d'étudier le perçage de différents constituants et de leurs mélanges ainsi que leur séparation par adsorption modulée en pression.

Préalablement à toute expérience d'adsorption, nous avons caractérisé le lit d'adsorbant.

9.1 Propriété du lit d'adsorbant

Les colonnes contiennent à chaque extrémité une couche de billes de verre, afin que le régime d'écoulement soit établi lorsque le fluide atteint les premiers grains d'adsorbant.

La première colonne a été conditionnée de manière à ce que l'ensemble des deux zones occupées par les billes corresponde à une longueur de colonne d'environ 4,2 cm. La longueur réelle du lit d'adsorbant est donc $L = 25{,}8\,\text{cm}$. Le lit d'adsorbant occupe donc un volume $V_c = 8{,}1 \times 10^{-5}\,\text{m}^3$.

La masse d'adsorbant introduite dans la colonne est de $m_p = 59{,}24\,\text{g}$. L'adsorbant employé est une zéolithe 5A (Merck KGaA) se présentant sous forme de sphères d'environ 2 mm de diamètre.

9.1.1 Détermination du diamètre moyen des grains d'adsorbant

Le diamètre moyen des grains d'adsorbant a été déterminé par analyse d'image sur un échantillon de 250 grains, en les considérant comme parfaitement sphériques. Pour cela, nous avons employé le matériel disponible au laboratoire, constitué d'un microscope Leica muni d'une caméra Sony Hyper HAD, et du logiciel Visiolab 1000.

Les résultats de cette analyse granulométrique sont présentés figure 9.1. Les grains présentent un diamètre moyen de 2,49 mm, et un volume moyen de $8{,}26 \times 10^{-9}\,\mathrm{m}^3$.

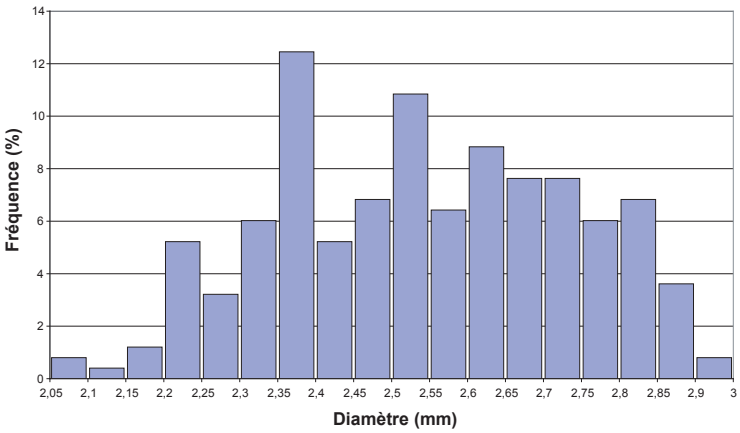


FIG. 9.1 – *Diamètre des grains d'adsorbant : répartition statistique.*

9.1.2 Détermination de la densité apparente des grains d'adsorbant

Nous ne disposons d'aucune information concernant la masse volumique apparente des grains ρ. Or, sa connaissance est nécessaire pour déterminer la porosité extra-granulaire du lit.

Nous déterminons donc la densité apparente des grains à partir du volume moyen d'un grain d'adsorbant déterminé par l'analyse d'image (§ 9.1.1). Pour cela, nous pesons plusieurs échantillons composés de 150 grains d'adsorbant. Les résultats sont regroupés dans le tableau 9.1.

9.1.3 Détermination de la porosité extra-granulaire du lit

La porosité extra-granulaire ε est le rapport entre le volume gazeux contenu entre les grains d'adsorbant et le volume total V_c de la colonne.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

N° d'échantillon	masse de l'échantillon [g]	ρ [kg.m^{-3}]
1	1,378	1112
2	1,400	1130
3	1,398	1128

TAB. 9.1 – *Masse volumique apparente des grains d'adsorbants.*

On peut calculer la valeur de ε à partir de la masse de grain d'adsorbant m_p introduite dans la colonne et de la masse volumique apparente ρ de ces particules :

$$\varepsilon = \frac{V_c - V_p}{V_c} = 1 - \frac{m_p}{\rho V_c}$$

où V_p est le volume de particules introduit dans la colonne.

En employant les valeurs de ρ obtenues dans le paragraphe 9.1.2, nous obtenons les résultats regroupés dans le tableau 9.2.

N° d'échantillon	ρ [kg.m^{-3}]	ε
1	1112	0,342
2	1130	0,353
3	1128	0,352

TAB. 9.2 – *Porosité extra-granulaire du lit.*

9.1.4 Estimation de la porosité du liant macroporeux

La porosité du liant macro-poreux est définie comme le rapport entre le volume de vide macroporeux contenu dans un grain et le volume total d'un grain V_p :

$$\varepsilon_p \equiv \frac{V_p - V_s}{V_p}$$

où V_s est le volume de solide contenu dans un grain.

En supposant que le liant et les cristaux ont la même densité, on obtient :

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho}{\rho_c}$$

En appliquant ce calcul de densité des cristaux aux données de Ahn et al. (2002), qui emploient des grains de zéolithe 5A dont le conditionnement est proche de celles que nous employons, on obtient $\rho_c = 1813\,\text{kg.m}^{-3}$.

Finalement, on estime la porosité macroporeuse ε_p à 0,38.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

9.2 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption employées dans ce chapitre sont de type Langmuir étendues au cas multi-constituant [Eq. (9.1)].

$$\frac{q_i}{q_i^s} = \frac{b_i c_i^*}{1 + \sum_{j=1}^{n_c} b_j c_j^*} \qquad b_i = b_{0i} T_s e^{-\frac{E_i^b}{RT_s}} \tag{9.1}$$

Les paramètres d'équilibre ont été estimés à l'aide des résultats expérimentaux de perçage, en nous appuyant sur les données de la littérature [Yang et al. (1995) ; Kabir et al. (1998) ; Jee et al. (2001) ; Pakseresht et al. (2002) et Gardner et al. (2002)]. Ces paramètres sont regroupés dans le tableau 9.3.

produit	q_i^s [mol.m^{-3}]	b_{0i} [m^3.mol^{-1}.K^{-1}]	E_i^b [J.mol^{-1}]	ΔH_i [J.mol^{-1}]
CH_4	5781	$3{,}870 \times 10^{-7}$	10106,8	-15000
CO_2	9935	$4{,}948 \times 10^{-8}$	25694,3	-30778
N_2	6467	$1{,}66 \times 10^{-8}$	15481	-23800

TAB. 9.3 – *Isothermes d'adsorption du méthane, du dioxyde de carbone et de l'azote sur une zéolithe 5A.*

Afin de comparer ces isothermes aux données disponibles dans la littérature, il nous faut exprimer les concentrations q_i en phase adsorbée en mol.kg$^{-1}_{grain}$. Pour cela, nous employons la relation suivante :

$$q_i(mol.kg^{-1}_{grain}) = q_i(mol.m^{-3}_{cristaux})\frac{\alpha_c}{\rho_c}$$

Le paramètre α_c est le taux de cristal, défini comme le rapport entre la masse de cristal contenue dans un grain et la masse totale du grain. Ce paramètre n'est pas donné par le fournisseur. Nous employons donc une valeur de α_c de 0,8 en nous basant sur à l'ordre de grandeur donné par Ruthven (1984) (p.20). Nous employons de plus la valeur de densité des cristaux ρ_c calculée dans le paragraphe 9.1.4.

Les isothermes obtenues sont représentées figures 9.2, 9.3 et 9.4. Étant données les nombreuses approximations faites pour obtenir ces résultats, ils sont à considérer avec la plus grande prudence. Ils permettent toutefois de vérifier que les paramètres d'équilibre employés ne sont pas absurdes.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

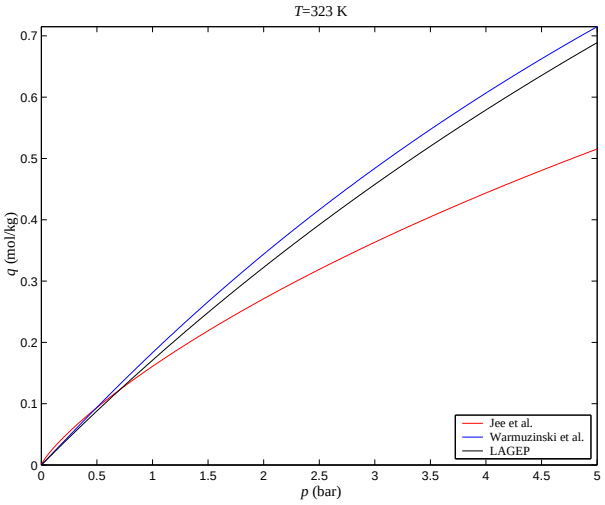


FIG. 9.2 – *Comparaison des isothermes d'adsorption de l'azote sur une zéolithe 5A avec les isothermes de Jee et al. (2001) et Warmuzinski et Tanczyk (1997).*

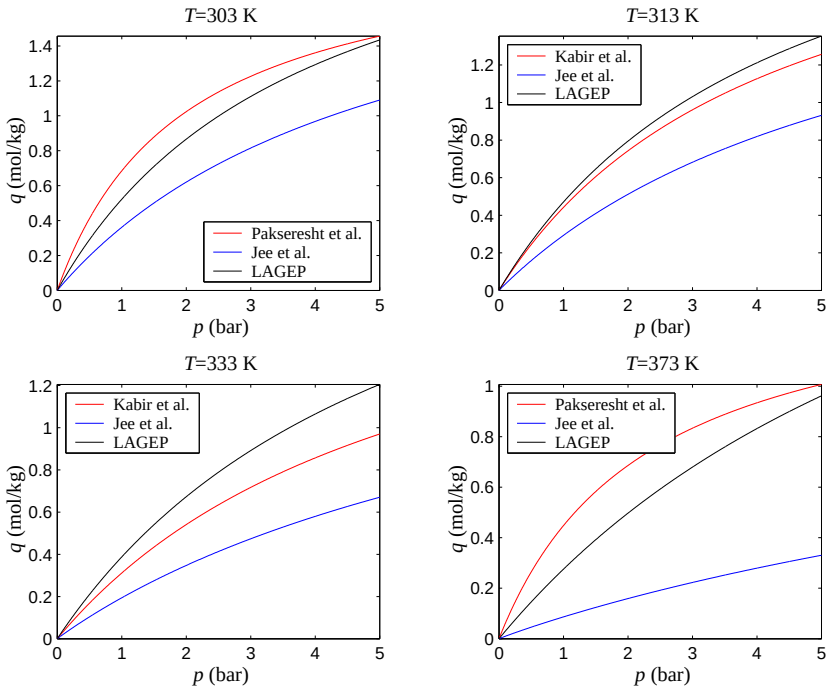


FIG. 9.3 – *Comparaison des isothermes d'adsorption du méthane sur une zéolithe 5A avec les isothermes de Paksereshet et al. (2002), Jee et al. (2001) et Kabir et al. (1998).*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

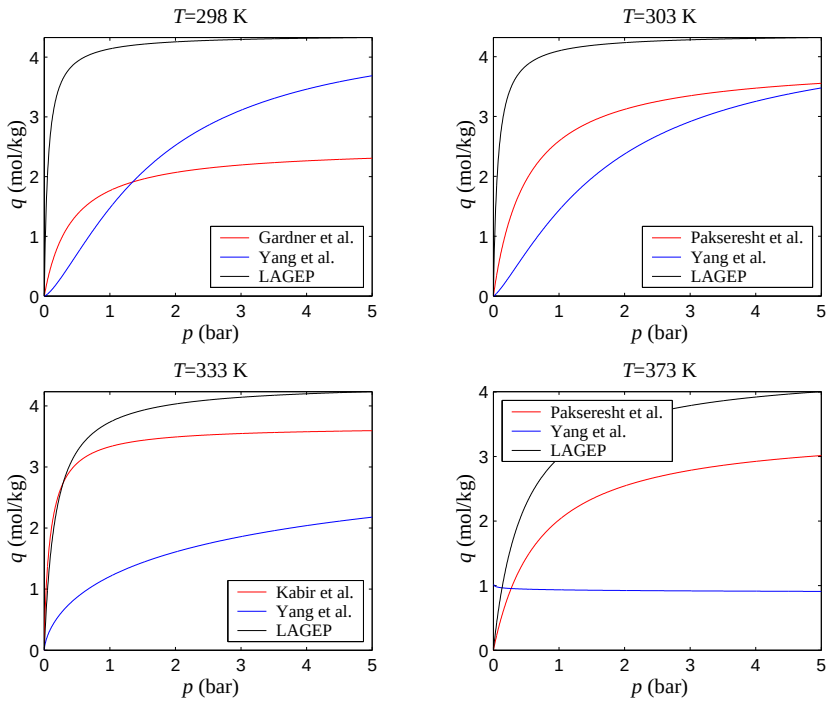


FIG. 9.4 – *Comparaison des isothermes d'adsorption du dioxyde de carbone sur une zéolithe 5A avec les isothermes de Gardner et al. (2002), Yang et al. (1995), Paksereshт et al. (2002) et Kabir et al. (1998).*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

9.3 Paramètres cinétiques

Nous avons considéré que les diffusivités dans le liant macro-poreux D_i^{mac} sont égales aux diffusivités moléculaires des binaires. Ces diffusivités sont calculées à l'aide de la relation de Chapman-Enskog [Eq. (1.17)], en employant les paramètres de Lennard-Jones fournis par Bird et al. (1960).

mélange	D_{AB}^{mac} [$m^2.s^{-1}$]
CH_4 / N_2	$8{,}37 \times 10^{-6}$
CO_2 / N_2	$5{,}86 \times 10^{-6}$
CO_2 / CH_4	$6{,}39 \times 10^{-6}$

TAB. 9.4 – *Diffusivités moléculaires à 323 K et 3 atm.*

Les diffusivités intra-cristallines de l'azote et du méthane que nous avons employées sont celles données par Kärger et Ruthven (1992) (p.391). Elles sont exprimées à 323 K, en employant la relation (1.24) :

$$D^c = D^{c*} \mathrm{e}^{-E/RT}$$

produit	T [K]	$D_i^c\,(T)$ [$m^2.s^{-1}$]	E [$kJ.mol^{-1}$]	$D_i^c\,(323\,K)$ [$m^2.s^{-1}$]
N_2	250	5×10^{-11}	9,5	$1{,}40 \times 10^{-10}$
CH_4	300	$\sim 10^{-9}$	4	$1{,}12 \times 10^{-9}$

TAB. 9.5 – *Diffusivités intra-cristallines.*

La diffusivité intra-cristalline du dioxyde de carbone a été estimée quant à elle à partir du coefficient de transfert global (de type L.D.F.S.) utilisé par Jee et al. (2001), en employant la relation suivante :

$$D_i^c = \frac{a_s^p\, k_i^{LDFS}\, R_p^2}{15}$$

On obtient :

$$D_{CO_2}^c = 2{,}3 \times 10^{-9}\,\mathrm{m}^2.\mathrm{s}^{-1}$$

9.4 Expériences de perçage

9.4.1 Conditions opératoires

Le montage expérimental a été conçu de manière à minimiser les volumes morts. Nous les avons donc négligés.

Les expériences de perçage ont été menées sur la colonne d'adsorption caractérisée précédemment (§ 9.1). Ses caractéristiques sont résumées dans le tableau 9.6.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Longueur de la colonne, L (m)	0,258
Rayon interne de la colonne, R_{int} (m)	10^{-2}
Rayon externe de la colonne, R_{ext} (m)	$1{,}25 \times 10^{-2}$
Rayon des grains, R_p (m)	$1{,}24 \times 10^{-3}$
Rayon des cristaux, R_c (m)	10^{-6}
Porosité extra-granulaire, ε	0,35
Macro-porosité intra-granulaire, ε_p	0,38
Densité du solide, ρ (kg.m^{-3})	1120
Capacité calorifique du solide, C_s (J.kg^{-1}.K^{-1})	1000
Coefficient de transfert de chaleur entre la phase extra-granulaire et le solide, k_{th} (W.m^{-2}.K^{-1})	34
Coefficient de transfert de chaleur entre la paroi et le gaz, k_w (W.m^{-2}.K^{-1})	60
Capacité calorifique des parois de la colonne, C_w (J.m^{-3}.K^{-1})	$4{,}12 \times 10^6$
Coefficient global de transfert de chaleur entre la paroi et le milieu extérieur, U_w (W.m^{-2}.K^{-1})	30

TAB. 9.6 – *Caractéristiques du lit d'adsorbant.*

Pour chaque expérience, le lit est initialement rempli d'azote à la température et à la pression de consigne. A $t = 0$, on alimente la colonne avec le mélange à séparer. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau 9.7. Pour chaque expérience de perçage, nous représentons les courbes de composition obtenues en sortie de colonne à l'aide du détecteur Infra-Rouge, ainsi que les évolutions de température au centre du lit.

Perçage n^0	T_{f0} (K)	T_{ext} (K)	Q_0 (L.h^{-1} à 20°C et 1 atm)	P (bar)	$x^0_{CH_4}$	$x^0_{CO_2}$	$x^0_{N_2}$
1	322	322	36	3	0,73	0	0,27
2	323	323	24	3	0	0,64	0,36
3	323	323	34	1,5	0,70	0,30	0
4	323	323	34	3	0,70	0,30	0
5	323	323	34	5	0,70	0,30	0

TAB. 9.7 – *Conditions opératoires pour les courbes de perçage.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

9.4.2 Résultats et discussion

L'adsorption étant un phénomène exothermique, nous observons figure 9.5 un pic de température lorsque le méthane atteint la zone où se situe le thermocouple, et s'adsorbe. De même, figure 9.6, le pic de température correspond à l'adsorption du CO_2.

Les figures 9.7, 9.8 et 9.9 représentent les courbes de perçage obtenues pour un mélange de CH_4 / CO_2 pour différentes pressions. On observe sur chacune de ces courbes deux pics de température au milieu de la colonne. Le premier, de faible amplitude, est dû au dégagement d'énergie liée à l'adsorption du méthane. Le second pic, nettement plus marqué, est provoqué par l'adsorption du dioxyde de carbone. Le second pic de température est plus élevé car le CO_2 présente une enthalpie d'adsorption supérieure à celle du CH_4.

Les courbes de composition de sortie présentent une allure traînante. Cela est dû à l'influence de la température sur l'équilibre d'adsorption : plus la température est élevée, plus la capacité d'adsorption du solide diminue. Donc lorsque le flux gazeux concentré en méthane atteint une zone du lit ne contenant que de l'azote, une grande quantité de CH_4 est adsorbée. Cela dégage une grande quantité d'énergie, la température augmente, et donc la capacité d'adsorption diminue. L'énergie ainsi dégagée est ensuite éliminée via le flux gazeux et les parois de la colonne. Ainsi la température diminue, rendant alors possible l'adsorption d'une certaine quantité de matière.

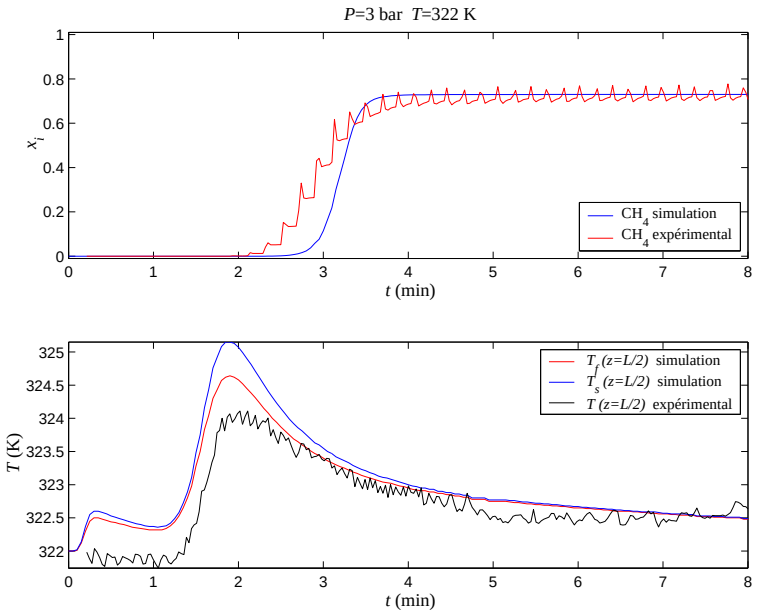


FIG. 9.5 – *Courbes de perçage n° 1 : mélange de CH_4 / N_2 obtenues avec une température de consigne de 322 K et une pression de 3 bar.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

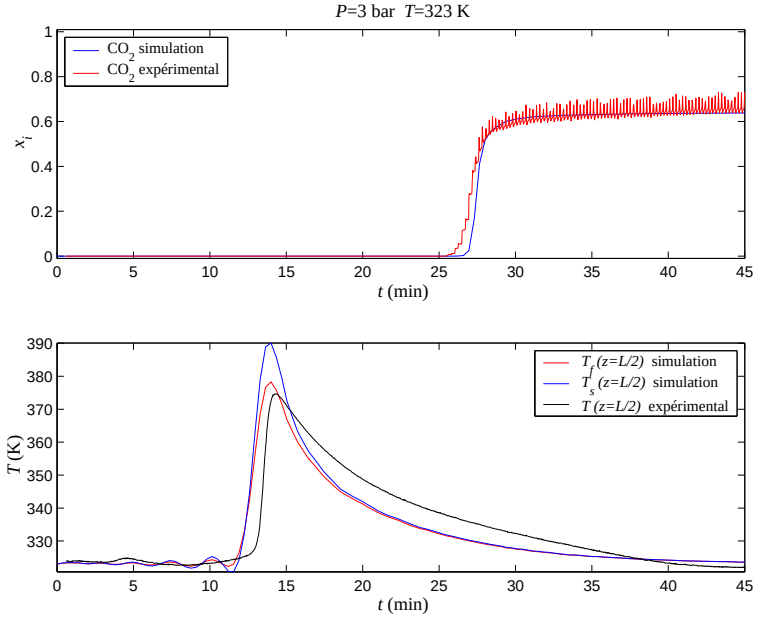


FIG. 9.6 – *Courbes de perçage n° 2 : mélange de CO_2 / N_2 obtenues avec une température de consigne de 323 K et une pression de 3 bar.*

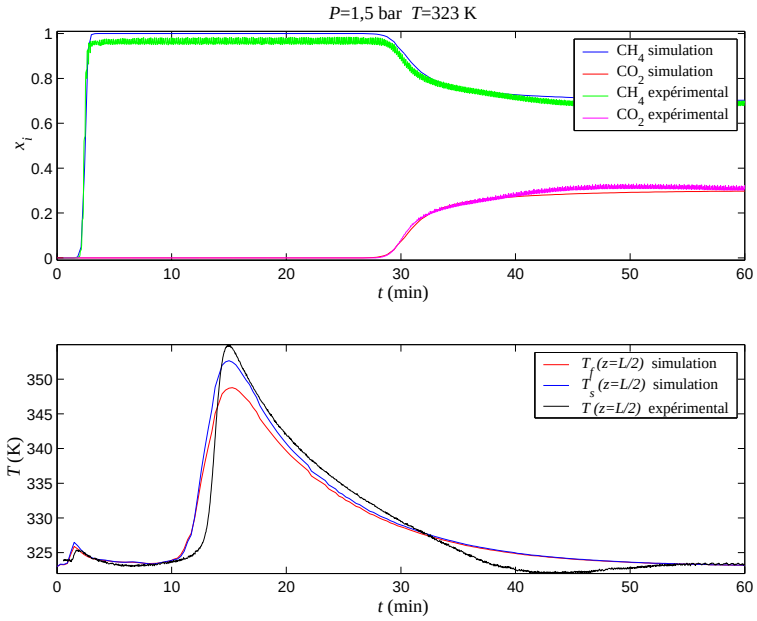


FIG. 9.7 – *Courbes de perçage n° 3 : mélange de CH_4 / CO_2 obtenues avec une température de consigne de 323 K et une pression de 1,5 bar.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

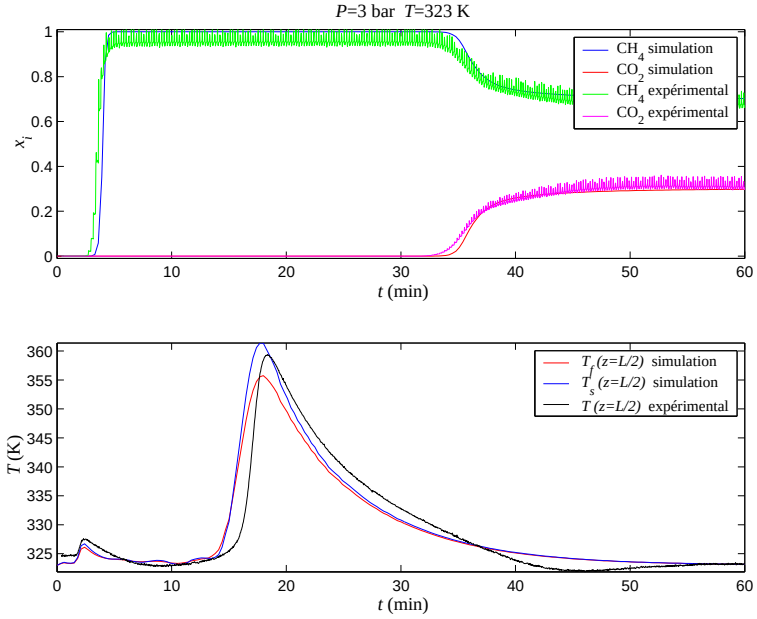


FIG. 9.8 – *Courbes de perçage n°4 : mélange de CH_4 / CO_2 obtenues avec une température de consigne de 323 K et une pression de 3 bar.*

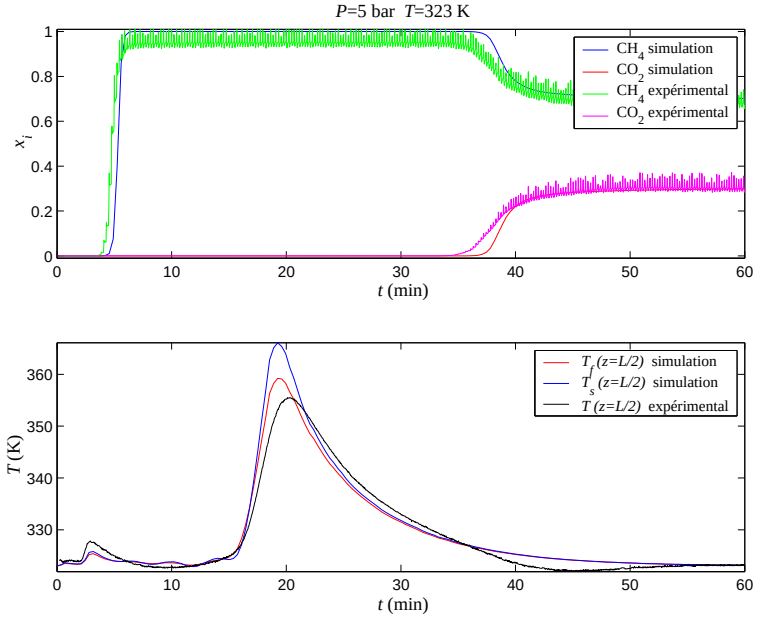


FIG. 9.9 – *Courbes de perçage n°5 : mélange de CH_4 / CO_2 obtenues avec une température de consigne de 323 K et une pression de 5 bar.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Nous observons pour l'ensemble des expériences de perçage que notre modèle est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

En effectuant une étude de sensibilité sur les paramètres cinétiques, nous avons observé que le système n'est pas sensible aux paramètres de transfert de matière.

Aspects thermiques Penchons-nous à présent sur les aspects thermiques de ces expériences. Nous observons là encore un bon accord entre la simulation et l'expérience. Pour cela, nous avons ajouté au modèle décrit dans le chapitre 6 un bilan d'énergie au niveau de la paroi de la colonne. En effet, la masse d'adsorbant contenue dans une colonne étant faible, il faut prendre en compte l'inertie thermique due à la paroi. Ce bilan s'écrit (§ 3.1.2.iv.) :

$$\frac{\partial T_w}{\partial t} = \frac{S_{int}}{V_w\, C_w} k_w (T_f - T_w) - \frac{S_{log}}{V_w\, C_w} U_w (T_w - T_{ext}) \tag{9.2}$$

où S_{int} est la surface interne de la colonne, V_w le volume de paroi, C_w la capacité calorifique des parois de la colonne ($\mathrm{J.m^{-3}.K^{-1}}$), k_w le coefficient de transfert de chaleur entre la paroi et le gaz ($\mathrm{W.m^{-2}.K^{-1}}$), U_w le coefficient global de transfert de chaleur de la paroi ($\mathrm{W.m^{-2}.K^{-1}}$). La surface logarithmique S_{log} de la paroi est calculée à partir du rayon moyen logarithmique R_{log} :

$$R_{log} \equiv \frac{(R_{ext} - R_{int})}{\ln(\frac{R_{ext}}{R_{int}})}$$

Bien que notre modèle donne de bons résultats, il convient de relever certaines incertitudes concernant les mesures effectuées et les paramètres employés dans le modèle.

Tout d'abord, il faut s'interroger sur ce que mesurent les thermocouples. Ils sont en effet en contact à la fois avec la phase extra-granulaire, le solide adsorbant et la paroi de la colonne.

Notons ensuite que la valeur de T_{ext} employée dans ces simulations est une valeur estimée. En effet, la température externe au voisinage de la colonne est imposée par un cordon chauffant. Ce dernier est commandé par un régulateur ayant pour consigne 323 K au centre de la colonne. Cette température est donc amenée à varier au cours du perçage.

9.5 Mise en œuvre du pilote en mode P.S.A.

9.5.1 Conditions opératoires et paramètres de simulation

Le système fonctionne selon le cycle de Skarstrom, en employant une source externe d'azote comme gaz désorbant. Nous n'employons alors qu'une seule colonne.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Afin de simuler le procédé P.S.A., nous avons employé le modèle décrit dans le chapitre 6. Nous employons le modèle d'étape de pressurisation dans lequel on impose le débit d'alimentation en laissant varier la pression. De plus, pour décrire convenablement le fonctionnement de notre système, nous avons ajouté le bilan d'énergie sur la paroi des colonnes.

Ce modèle est comparé aux résultats expérimentaux, obtenus dans les conditions décrites dans les tableaux 9.6 et 9.8.

Pression haute, P_H (bar)	5,13
Pression basse, P_L (bar)	1,05
Durée des étapes d'adsorption, Δt^{ads} (s)	240
Durée des étapes de désorption, Δt^{des} (s)	240
Durée des étapes de dépressurisation, $\Delta t^{depress}$ (s)	20
Température d'alimentation, T_{f0} (K)	323
Température externe, T_{ext} (K)	328
Débit d'alimentation, Q_0 (L.h^{-1} à 20°C et 1 atm)	34
Fraction molaire d'alimentation de CH_4, $y_{1,0}^{ads}$	0,73
Fraction molaire d'alimentation de CO_2, $y_{2,0}^{ads}$	0,27
Rapport de vitesse d'alimentation, $\alpha \equiv \frac{v_0^{des}}{v_0^{ads}}$	1,73

TAB. 9.8 – *Caractéristiques du lit d'adsorbant.*

Comme pour les expériences de perçage, la valeur de T_{ext} employée dans ces simulations est une valeur estimée. En effet, cette température est amenée à varier au cours des cycles. Il convient d'en estimer la valeur moyenne. Or, lorsque la température au centre de la colonne passe en dessous de la barre des 323 K, le système de chauffe réagit instantanément en apportant de l'énergie. Par contre, lorsque la température au centre de la colonne dépasse la valeur seuil de 323 K, le système de chauffe ne peut pas évacuer l'énergie rapidement puisqu'il est entouré d'un calorifuge. Donc, globalement le système réagit aux baisses de température, mais pas ou peu aux hausses de température. La moyenne de la température externe est donc probablement supérieure à la valeur de consigne au centre de la colonne.

9.5.2 Résultats et discussion

On observe un déphasage entre les courbes expérimentales et les courbes simulées sur les figures 9.10 et 9.12 après une longue période de fonctionnement. Ce déphasage, causé par des écarts entre les temps de cycle expérimentaux et théoriques, peut s'expliquer de différentes façons.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

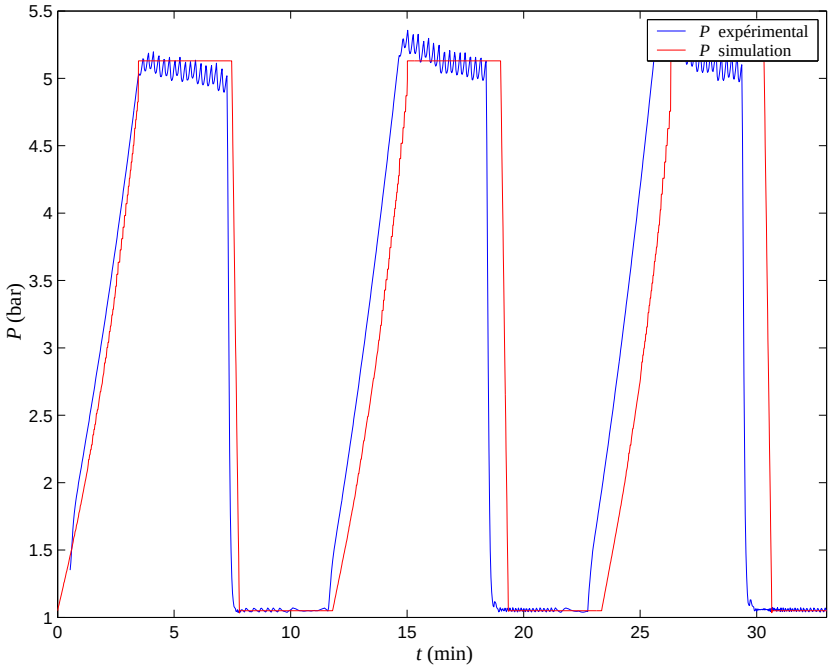


FIG. 9.10 – *Évolution de la pression.*

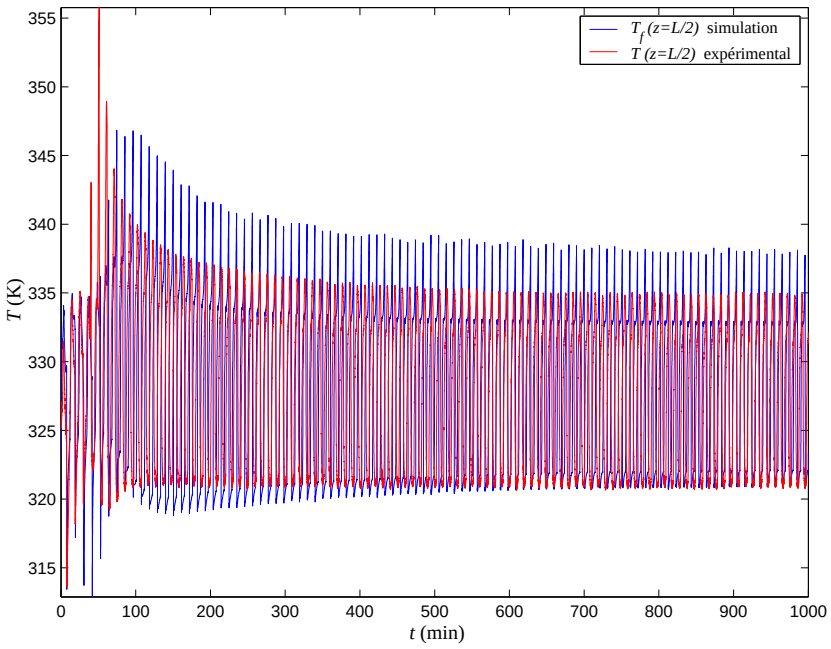


FIG. 9.11 – *Évolution de la température au centre de la colonne.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

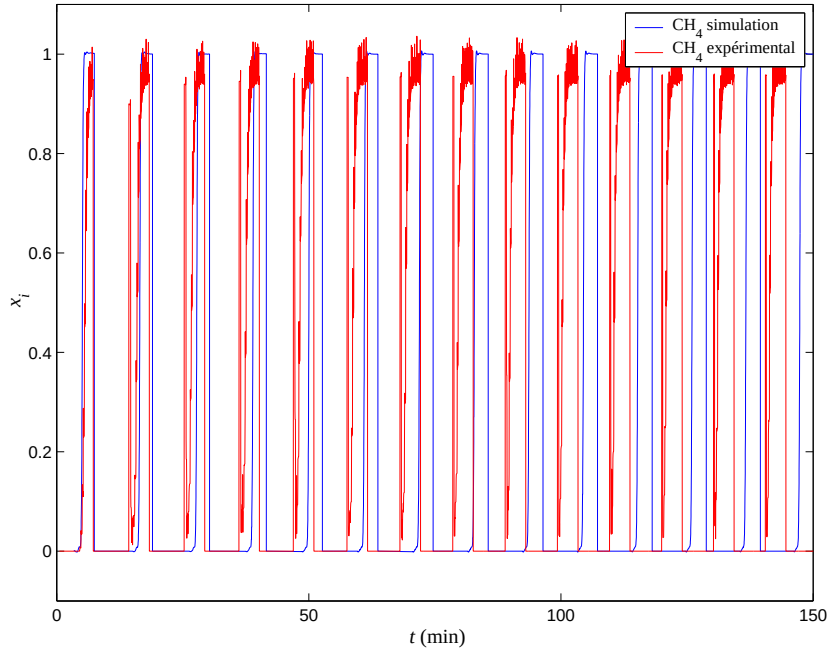


FIG. 9.12 – *Évolution de la fraction molaire de CH_4 en sortie d'étape d'adsorption.*

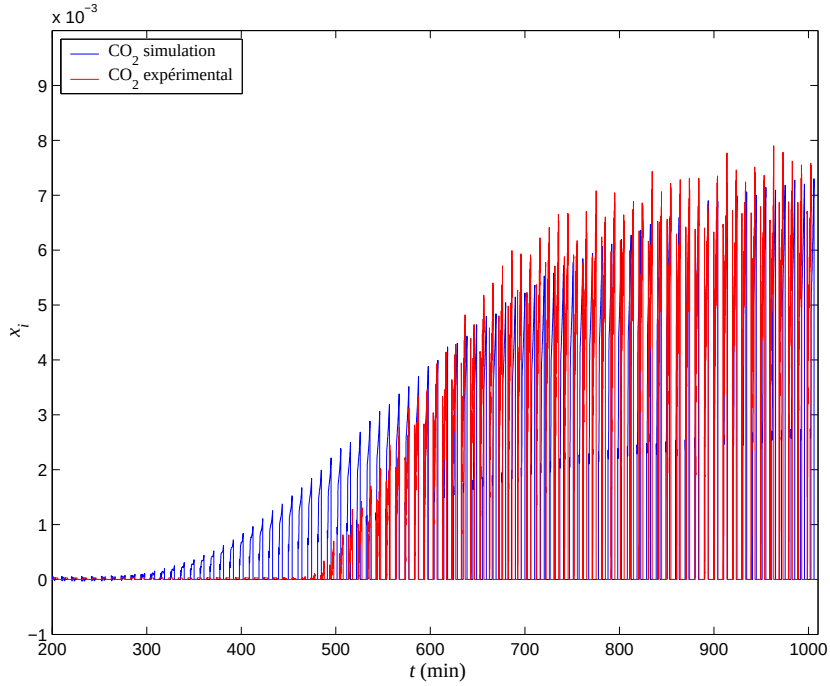


FIG. 9.13 – *Évolution de la fraction molaire de CO_2 en sortie d'étape d'adsorption.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

D'une part, cet écart peut être en partie imputable à la valeur de durée des étapes de dépressurisation employée dans le simulateur. En effet, la valeur $\Delta t^{depress} = 20$ s a été estimée à partir des résultats expérimentaux, après que le système ait convergé vers le régime établi. Cette valeur est mise à défaut lors de la mise en régime.

D'autre part, le fréquence d'acquisition de notre système peut être mise en cause. En effet, la transition entre les étapes à pression variable et les étapes à pression constante est conditionnée par un test sur la pression dans la colonne. Or, cette pression n'est mesurée environ qu'une fois toute les deux secondes. Le pilote peut donc être amené à prolonger les étapes à pression variable de près de deux secondes.

De plus, le modèle donne bien l'allure de la courbe d'évolution de la température au centre de la colonne obtenue expérimentalement (figure 9.11). L'amplitude des oscillations obtenues par simulation est toutefois un peu surestimée. Cela peut s'expliquer par les nombreuses incertitudes entourant les aspects thermiques du système. La première concerne la prise en compte du système de chauffe par la valeur de température externe T_{ext}. N'oublions pas non plus celles concernant les mesures de température par les thermocouples au contact à la fois avec la phase extra-granulaire, avec le solide adsorbant et avec la paroi de la colonne.

Enfin, les compositions du flux de sortie des étapes d'adsorption pour chacun des deux constituants obtenues expérimentalement et par simulation sont en bon accord (figures 9.12 et 9.13), si l'on néglige les problèmes de déphasage décrits précédemment.

Notons enfin que le régulateur de pression provoque des oscillations de pression d'amplitude non-négligeable au cours des étapes à pression variable.

Nous pouvons conclure de ces différentes courbes que notre modèle donne des résultats en bon accord avec la pratique, compte tenu des nombreux paramètres estimés, des nombreux calculs numériques effectués, ainsi que des incertitudes de mesure et celles liées au fonctionnement du pilote.

9.6 Conclusion

Les différentes expériences menées au cours de cette étude nous permettent de conclure que notre modèle représente convenablement les courbes de perçage ainsi que le cycle P.S.A., compte tenu des nombreuses incertitudes paramétriques et pratiques.

Cette étude expérimentale a permis de mettre en avant l'influence des variations de températures dans les colonnes d'un procédé d'adsorption modulée en pression.

Le système étant peu sensible aux paramètres cinétiques, cette étude ne permet donc pas de vérifier notre modèle de transfert de matière intra-granulaire. On peut cependant conclure quant à la validité du changement de variable.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Conclusion générale

Dans ce travail, nous proposons une étude concernant la modélisation dynamique des procédés d'adsorption modulée en pression. Notre objectif était d'augmenter la vitesse de simulation de ces systèmes, tout en conservant une bonne fiabilité et un large domaine d'application, afin d'obtenir des modèles utilisables dans le futur pour contrôler ces procédés.

L'étude bibliographique nous a permis de mettre en évidence les limites actuelles concernant la modélisation des procédés d'adsorption modulée en pression : la simulation de tels procédés exige des temps de calcul élevés. Face à ce problème, de nombreuses méthodes de simplification des modèles sont proposées dans la littérature. Toutefois, ces modèles conduisent pour la plupart à des systèmes d'équations complexes à résoudre et restent coûteux en temps de calcul. Seuls les modèles basés sur l'hypothèse d'équilibre local semblent pouvoir être résolus assez rapidement pour contrôler les procédés d'adsorption modulée en pression. Toutefois, leur utilisation se limite aux séparations de type thermodynamique.

De plus, la plupart des modèles simplifiés proposés dans la littérature sont basés sur la simplification du modèle de particule d'adsorbant monodisperse. La littérature présente un nombre assez restreint de modèles simplifiés de grains bidisperses tels que les grains de zéolithe.

Nous avons alors développé nos propres modèles, en nous basant sur différentes idées rencontrées dans la littérature. Nous avons ainsi suivi deux approches de simplification du modèle P.S.A.

- La première consiste à simplifier le modèle intra-granulaire de particules bidisperses, en nous interrogeant sur le choix de variable décrivant l'état de la phase adsorbée, et sur la répartition spatiale des résistances au transfert de matière. Nous avons montré l'influence de ces deux paramètres sur la structure du modèle.
- La seconde approche vise à représenter le système cyclique par un système continu dont la simulation est quasi-instantanée. Ce modèle a été comparé à un modèle P.S.A. cyclique détaillé. Cette seconde approche a donné des résultats satisfaisants dans le cas de séparations cinétiques.

Nous avons ensuite mené une étude expérimentale sur la séparation d'un mélange de CH_4 / CO_2 / N_2 sur une zéolithe 5A. Cette séparation a été choisie à titre

d'illustration pour des raisons techniques – ce mélange peut être analysé en ligne – et parce que de nombreuses données sont disponibles dans la littérature.

Pour effectuer cette étude, nous avons conçu et mis en œuvre un pilote constitué de deux colonnes de 30 cm de long, dont seulement 25 cm rempli d'adsorbant, et de 2 cm de diamètre interne. Chaque colonne présente cinq points de mesure de température de façon à déterminer les profils de température. L'analyseur employé pour la détection et la mesure de CH_4 et de CO_2 dans les effluents est un photomètre Infra-Rouge.

Lors de cette étude expérimentale, nous avons vérifié que notre modèle de perçage et notre modèle P.S.A. représentaient convenablement les séparations étudiées. Elle nous a permis, de plus, de mettre en évidence l'influence des variations de température des colonnes sur les performances d'un procédé d'adsorption modulée en pression. Elle a enfin permis de vérifier que le changement de variable ne fausse pas le modèle. Nous n'avons cependant pas pu valider expérimentalement le modèle P.S.A. basé sur la simplification du modèle intra-granulaire de grains d'adsorbant bidisperses, car les paramètres cinétiques ne sont pas sensibles pour cette séparation. Toutefois, nous avons validé le modèle de colonne basé sur ce même modèle de transfert de matière dans le cas d'une séparation cinétique à l'aide des résultats expérimentaux de la littérature [Jolimaitre (1999)].

Afin de pouvoir concevoir un modèle dynamique utilisable dans une boucle de commande, il faudrait améliorer le modèle continu à contre-courant. La première étape serait de mieux comprendre les écarts que présente ce modèle avec le modèle P.S.A. détaillé. De plus, nous pourrions étendre son domaine de validité en tenant compte des variations de températures, en établissant les bilans d'énergie. Nous pourrions aussi l'adapter aux séparations sur adsorbants bidisperses, en employant le modèle de transfert de matière que nous avons développé pour le modèle P.S.A. détaillé.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

ANNEXES

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Annexe A

Programmes de simulation

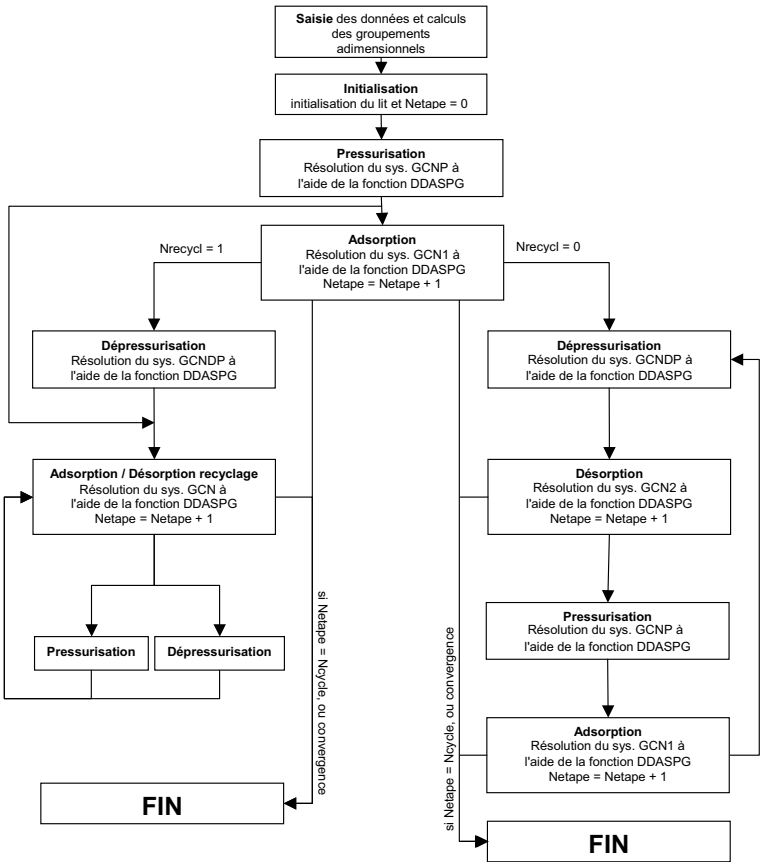


FIG. A.1 – *Organigramme du programme.*

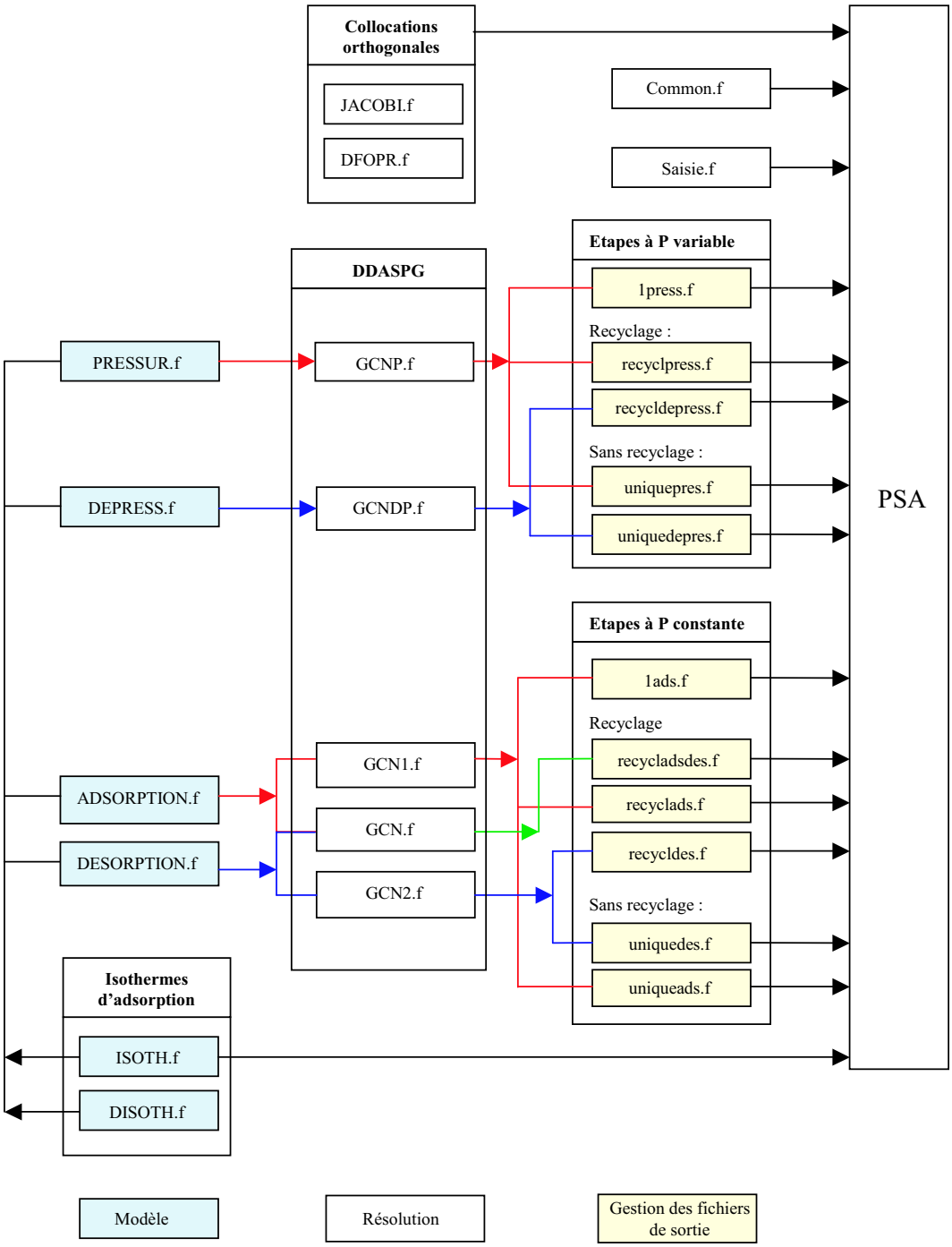


FIG. A.2 – *Organisation des fichiers.*

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Bibliographie

Ahn, H., Yoo, H. K., Shul, Y., Hyun, S., et Lee, C. H. (2002). Diffusion mechanism of N_2 and CH_4 in pelletized zeolite 4A, 5A and CaX. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 35(4):334–345.

Alpay, E. et Scott, D. M. (1992). The linear driving force model for fast-cycle adsorption and desorption in a spherical particle. *Chemical Engineering Science*, 47(2):499–502.

Bird, R. B., Stewart, W. E., et Lightfoot, E. N. (1960). *Transport Phenomena*. John Wiley and Sons, New York, 1er édition.

Bird, R. B., Stewart, W. E., et Lightfoot, E. N. (2002). *Transport Phenomena*. John Wiley and Sons, New York, 2nd édition.

Buzanowski, M. A. et Yang, R. T. (1989). Extended linear driving-force approximation for intraparticle diffusion rate including short times. *Chemical Engineering Science*, 44(11):2683–2689.

Buzanowski, M. A. et Yang, R. T. (1991). Approximation for intraparticle diffusion rates in cyclic adsorption and desorption. *Chemical Engineering Science*, 46(10):2589–2598.

Carta, G. (1993a). Exact solution and linear driving force approximation for cyclic mass transfer in a bidisperse sorbent. *Chemical Engineering Science*, 48(9):1613–1618.

Carta, G. (1993b). The linear driving force approximation for cyclic mass transfer in spherical particles. *Chemical Engineering Science*, 48(3):622–625.

Chahbani, M. H. (1996). *Séparation de gaz par adsorption modulée en pression*. Thèse de doctorat, INPL Nancy, France.

Chahbani, M. H. et Tondeur, D. (2000). Mass transfer kinetics in pressure swing adsorption. *Separation and Purification Technology*, 20(2-3):185–196.

Chahbani, M. H. et Tondeur, D. (2001). Pressure drop in fixed-bed adsorbers. *Chemical Engineering Journal*, 81:23–34.

Chan, Y. N. I., Hill, F. B., et Wong, Y. W. (1981). Equilibrium theory of a pressure swing adsorption process. *Chemical Engineering Science*, 36:243–251.

Chen, Y. D. et Yang, R. T. (1991). Concentration dependence of surface diffusion and zeolitic diffusion. *A.I.Ch.E. Journal*, 37(10):1579–1582.

Chen, Y. D. et Yang, R. T. (1992). Concentration dependence of surface diffusion and zeolitic diffusion. *Chemical Engineering Science*, 47(15-16):3895–3905.

Chen, Y. D., Yang, R. T., et Sun, L. M. (1993). Futher work on predicting multicomponent diffusivities from pure-component diffusivities for surface diffusion and diffusion in zeolites. *Chemical Engineering Science*, 48(15):2815–2816.

Choong, T. S. T., Paterson, W. R., et Scott, D. M. (1998). Axial dispersion in rich, binary gas mixtures: model from and boundary conditions. *Chemical Engineering Science*, 53(24):4147–4149.

Choong, T. S. Y., Paterson, W. R., et Scott, D. M. (2002). Development of novel algorithm features in the modelling of cyclic processes. *Computers and Chemical Engineering*, 26(1):95–112.

Crittenden, B. et Thomas, W. J. (1998). *Adsorption Technology and Design*. Butterworth-Heinemann.

Crittenden, B. D., Guan, J., Ng, W. N., et Thomas, W. J. (1994). Dynamics of pressurizatiion and depressurization during pressure swing adsorption. *Chemical Engineering Science*, 49(16):2657–2669.

Cruz, P., Santos, J. C., Magalhães, F., et Mendes, A. (2003). Cyclic adsorption separation processes : analysis strategy and optimization procedure. *Chemical Engineering Science*, 58:3143–3158.

Da Silva, F. A. et Rodrigues, A. E. (2001). Propylene/Propane separation by vacuum swing adsorption. *A.I.Ch.E. Journal*, 47(2):341–357.

Da Silva, F. A., Silva, J. A., et Rodrigues, A. E. (1999). A general package for the simulation of cyclic adsorption processes. *Adsorption*, 5:229–244.

Ding, Y. et LeVan, M. D. (2001). Periodic states of adsorption cycles III. Convergence acceleration for direct determination. *Chemical Engineering Science*, 56:5217–5230.

Do, D. D. et Rice, R. G. (1986). Validity of the parabolic profile assumption in adsorption studies. *A.I.Ch.E. Journal*, 32(1):149–154.

Edouard, D. (2003). *Modélisation et supervision d'un réacteur à inversion de flux pour la destruction de composés organiques volatils*. Thèse de doctorat, Université Lyon 1, Lyon, France.

Edwards, M. F. et Richardson, J. F. (1968). Gas dispersion in packed beds. *Chemical Engineering Science*, 23:109–123.

Epstein, N. (1989). On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media. *Chemical Engineering Science*, 44(3):777–779.

Farook, S., Rathor, M. N., et Hidajat, K. (1994). A modified continuous countercurrent flow model for a PSA separation process. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 72(Part A):114–118.

Farook, S. et Ruthven, D. M. (1990). Continuous countercurrent flow model for a bulk PSA separation process. *A.I.Ch.E. Journal*, 36(2):310–314.

Farooq, S., Ruthven, D. M., et Boniface, H. A. (1989). Numerical simulation of a pressure swing adsorption oxygen unit. *Chemical Engineering Science*, 44(12):2809–2816.

Fernandez, G. F. et Kenney, C. N. (1983). Modelling of the pressure swing adsorption air separation process. *Chemical Engineering Science*, 38(6):827–834.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Gardner, T. Q., Falconer, J. L., et Noble, R. D. (2002). Adsorption and diffusion properties of zeolite membranes by transient permeation. *Desalination*, 149:435–440.

Glueckauf, E. (1955). Theory of chromatography. Part 10 - Formulae for diffusion into spheres and their application to chromatography. *Transactions of the Faraday Society*, 51:1540–1551.

Glueckauf, E. et Coates, J. I. (1947). Theory of chromatography. Part IV - The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation. *Journal of the Chemical Society*, pages 1315–1321.

Hassan, M. M., Raghavan, N. S., et Ruthven, D. M. (1987). Pressure swing air adsorption on carbon molecular sieve – II. Investigation of a modified cycle with pressure equalization and no purge. *Chemical Engineering Science*, 42(8):2037–2043.

Hassan, M. M., Raghavan, N. S., Ruthven, D. M., et Boniface, H. A. (1985). Pressure swing adsorption. Part II : Experimental study of a nonlinear trace component isothermal system. *A.I.Ch.E. Journal*, 31(12):2008–2016.

Hassan, M. M., Ruthven, D. M., et Raghavan, N. S. (1986). Air separation by pressure swing adsorption on carbon molecular sieve. *Chemical Engineering Science*, 41(5):1333–1343.

Huang, Y. H., Johnson, J. W., Liapis, A. I., et Crosser, O. K. (1994). Experimental determination of the binary equilibrium adsorption and desorption of propane-propylene mixtures on 13X molecular sieves by a differential sorption bed system and investigation of their equilibrium expressions. *Separations Technology*, 4:156–166.

Iyuke, S. E., Daud, W. R. W., Mohamad, A. B., Kadhum, A. A. H., Fisal, Z., et Shariff (2000). Application of Sn-activated carbon in pressure swing adsorption for purification of H_2. *Chemical Engineering Science*, 55:4745–4755.

Jackson, R. (1977). *Transport in Porous Catalysts*. Elsevier, Amsterdam.

Jain, S., Moharir, A. S., Li, P., et Wozny, G. (2003). Heuristic design of pressure swing adsorption : a preliminary study. *Separation and Purification Technology*, 33(1):25–43.

Jallut, C., Tayakout-Fayolle, M., et Couenne, F. (2001). Structural identifiability properties of models used in inverse chromatography. Some case studies and consequence on state models formulation. Dans 7^{th} *International Conference on Fundamentals of Adsorption (FOA7)*, pages 880–887. International Adsorption Society, K. Kaneto et al. (eds), IK International, Japan.

Jee, J. G., Kim, M. B., et Lee, C. H. (2001). Adsorption characteristics of hydrogen mixtures in a layered bed : binary, ternary, and five-component mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40:868–878.

Jolimaitre, E. (1999). *Étude et modélisation de l'adsorption et du transfert de matière dans les zéolithes de structure MFI.* Thèse de doctorat, Université Lyon 1, Lyon, France.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Kabir, H., Grevillot, G., et Tondeur, D. (1998). Equilibria and activity coefficients for non-ideal adsorbed mixtures from perturbation chromatography. *Chemical Engineering Science*, 53(9):1639–1654.

Kärger, J. et Ruthven, D. M. (1992). *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*. John Wiley and Sons, New York.

Kayser, J. C. et Knaebel, K. S. (1989). Pressure swing adsorption : development of an equilibrium theory for binary gas mixtures with nonlinear isotherms. *Chemical Engineering Science*, 44(1):1–8.

Kikkinides, E. S. et Yang, R. T. (1993). Further work on approximation for intraparticle diffusion rates in cyclic adsorption and desorption. *Chemical Engineering Science*, 48(6):1169–1173.

Kim, D. H. (1989). Linear driving force formulas for diffusion and reaction in porous catalysts. *A.I.Ch.E. Journal*, 35(2):343–346.

Kim, D. H. (1990). Single effective diffusivities for dynamic adsorption in bidisperse adsorbents. *A.I.Ch.E. Journal*, 36(2):302–306.

Kim, D. H. (1996). A new linear formula for cyclic adsorption in a particle. *Chemical Engineering Science*, 51(17):4137–4144.

Kim, D. H. (1997). A new linear approximation formula for cyclic adsorption in a biporous adsorbent. *Chemical Engineering Science*, 52(20):3471–3482.

Krishna, R. (1990). Multicomponent surface diffusion of adsorbed species : a description based on the generalized Maxwell-Stefan equations. *Chemical Engineering Science*, 45(7):1779–1791.

Krishna, R. (1993). A unified approach to the modelling of intraparticle diffusion in adsorption processes. *Gas Separation and Purification*, 7(2):91–104.

Krishna, R. et Wesselingh, J. A. (1997). The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chemical Engineering Science*, 52:861–911.

Kvamsdal, H. M. et Hertzberg, T. (1997). Optimization of PSA systems - studies on cyclic steady state convergence. *Computers and Chemical Engineering*, 21(8):819–832.

Le Pourhiet, A. (1988). *Résolution Numérique des Équations aux Dérivées Partielles. Une Première Approche*. Cepadues, Toulouse.

Liaw, C. H., Wang, J. S. P., Greenkorn, R. A., et Chao, K. C. (1979). Kinetics of fixed-bed adsorption: a new solution. *A.I.Ch.E. Journal*, 25(2):376–381.

Macdonald, I. F., El-Sayed, M. S. nad Mow, K., et Dullien, F. A. L. (1979). Flow through porous media - the Ergun equation revisited. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 18(3):199–208.

Malek, A. et Farooq, S. (1997). Study of a six-bed pressure swing adsorption process. *A.I.Ch.E. Journal*, 43(10):2509–2523.

Mendes, A. M. M., Costa, C. A. V., et Rodrigues, A. E. (1995). Linear driving force approximation for isothermal non-isobaric diffusion/convection with binary Langmuir adsorption. *Gas Separation and Purification*, 9(4):259–270.

Mendes, A. M. M., Costa, C. A. V., et Rodrigues, A. E. (1996). Extension of the linear driving force - dusty gas model approximation to include surface or micropore diffusion. *Gas Separation and Purification*, 10(3):141–148.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Mutasim, Z. Z. et Bowen, J. H. (1991). Pressure swing adsorption in non-isothermal, non-equilibrium conditions – single adsorbate. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 69(Part A):108–118.

Mutasim, Z. Z. et Bowen, J. H. (1992). Multicomponent pressure swing adsorption for non-isothermal, non-equilibrium conditions. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 70(Part A):346–353.

Myers, A. L. et Prausnitz, J. M. (1965). Prediction of the adsorption isotherm by the principle of corresponding states. *Chemical Engineering Science*, 20:549–556.

Nakao, S. et Suzuki, M. (1983). Mass transfer coefficient in cyclic adsorption and desorption. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 16(2):114–119.

Nieken, U., Kolios, G., et Eigenberger, G. (1995). Limiting cases and approximate solutions for fixed-bed with periodic flow reversal. *A.I.Ch.E. Journal*, 41(8):1915–1925.

Pakseresht, S., Kazemeini, M., et Akbarnejad, M. M. (2002). Equilibrium isotherms for CO, CO_2, CH_4 and C_2H_4 on the 5A molecular sieve by a simple volumetric apparatus. *Separation and Purification Technology*, 28:53–60.

Raghavan, N. S., Hassan, M. M., et Ruthven, D. M. (1985). Numerical simulation of a PSA system. Part I: Isothermal trace component system with linear equilibrium and finite mass transfer resistance. *A.I.Ch.E. Journal*, 31(3):385–392.

Raghavan, N. S., Hassan, M. M., et Ruthven, D. M. (1986). Numerical simulation of a PSA system using a pore diffusion model. *Chemical Engineering Science*, 41(11):2787–2793.

Raghavan, N. S. et Ruthven, D. M. (1985). Simulation of the chromatographic response in columns packed with bidisperse structured particles. *Chemical Engineering Science*, 40(5):699–706.

Rege, S. U., Yang, R. T., Qian, K., et Buzanowski, M. A. (2001). Air-prepurification by pressure swing adsorption using single/layered beds. *Chemical Engineering Science*, 56(8):2745–2759.

Ruckenstein, E., Vaidyanathan, A. S., et Youngquist, G. R. (1971). Sorption by solids with bidisperse pore structures. *Chemical Engineering Science*, 26:1305–1318.

Ruthven, D. M. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley and Sons, New York.

Ruthven, D. M., Farooq, S., et Knaebel, K. S. (1994). *Pressure Swing Adsorption*. John Wiley and Sons, New York.

Scott, D. M. (1994). The linear driving force model for cyclic adsorption and desorption : the effect of shape. *Chemical Engineering Science*, 49(6):914–916.

Serbezov, A. et Sotirchos, S. V. (1997). Multicomponent transport effects in sorbent particles under pressure swing conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36:3002–3012.

Serbezov, A. et Sotirchos, S. V. (1998). Mathematical modeling of multicomponent nonisothermal adsorption in sorbent particles under pressure swing conditions. *Adsorption*, 4:93–111.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Serbezov, A. et Sotirchos, S. V. (2001). On the formulation of linear driving force approximations for adsorption and desorption of multicomponent gaseous mixtures in sorbent particles. *Separation and Purification Technology*, 24(1-2):343–367.

Serbezov, A. et Sotirchos, S. V. (2003). Semianalytical solution for multicomponent PSA : application to PSA process design. *Separation and Purification Technology*, 31(2):203–223.

Shendalman, L. H. et Mitchell, J. E. (1972). A study of heatless adsorption in the model system CO_2 in He, I. *Chemical Engineering Science*, 27:1449–1458.

Sircar, S. et Myers, A. L. (1973). Surface potential theory of multilayer adsorption from gas mixtures. *Chemical Engineering Science*, 28:489–499.

Smith, O. J. et Westerberg, A. W. (1992). Acceleration of cyclic steady state convergence for pressure swing adsorption. *Industrial Engineering and Chemical Research*, 231:1569–1573.

Sotirchos, S. V. (1989). Multicomponent diffusion and convection in capillary structures. *A.I.Ch.E. Journal*, 35(12):1953–1961.

Subramanian, D., Ritter, J. A., et Liu, Y. (1999). Equilibrium theory for solvent vapor recovery by pressure swing adsorption : analytic solution with velocity variation and gas-phase capacity. *Chemical Engineering Science*, 54(4):475–481.

Sun, L. M., Le Queré, P., et Levan, M. D. (1996). Numerical simulation of diffusion-limited psa process models by finite difference methods. *Chemical Engineering Science*, 51(24):5341–5352.

Sundaram, N. (1993). A noniterative solution for periodic steady states in gas purification pressure swing adsorption. *Industrial Engineering and Chemical Research*, 32:1686–1691.

Sundaram, N. et Wankat, P. C. (1988). Pressure drop effects in the pressurization and blowdown steps of pressure swing adsorption. *Chemical Engineering Science*, 43(1):123–129.

Suzuki, M. (1985). Continous counter-current flow approximation for dynamic steady state profile of pressure swing adsorption. *A.I.Ch.E. Symp. Series*, 81(242):67–73.

Talu, O. et Myers, A. L. (1988). Rigorous thermodynamic treatment of gas adsorption. *A.I.Ch.E. Journal*, 34(11):1887–1893.

Talu, O. et Zwiebel, I. (1986). Multicomponent adsorption equilibria of nonideal mixtures. *A.I.Ch.E. Journal*, 32(8):1263–1276.

Tayakout-Fayolle, M., Jolimaitre, E., et Jallut, C. (2000). Consequence of structural identifiability properties on state-model formulation for linear inverse chromatography. *Chemical Engineering Science*, 55:2945–2956.

Taylor, R. et Krishna, R. (1993). *Multicomponent Mass Transfer*. John Wiley and Sons, New York.

Todd, R. S., Buzzi Ferraris, G., Manca, D., et Webley, P. A. (2003). Improved ODE integrator and mass transfer approach for simulating a cyclic adsorption process. *Computers and Chemical Engineering*, 27(6):883–899.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Todd, R. S. et Webley, P. A. (2002). Limitations of the LDF / equimolar counter-diffusion assumption for mass transport within porous adsorbent pellets. *Chemical Engineering Science*, 57(19):4227–4242.

Tondeur, D., Bonnot, K., et Luo, L. (2004). Incremental gravimetry : a method for two-parameter model building of binary gas co-adsorption equilibria. *Adsorption*, 10:159–185.

van den Broeke, L. J. P. et Krishna, R. (1995). Experimental verification of the Maxwell-Stefan theory for micropore diffusion. *Chemical Engineering Science*, 50(16):2507–2522.

Villadsen, J. et Michelsen, M. L. (1978). *Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation*. Englewood Cliffs, NJ : Prentice-Hall.

Wakao, N. et Funazkri, T. (1978). Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds. *Chemical Engineering Science*, 33:1375–1384.

Wakao, N. et Kaguei, S. (1982). *Heat and Mass Transfer in Packed Beds*. Gordon and Breach Science Publishers, New York.

Wakao, N. et Smith, J. M. (1962). Diffusion in catalyst pellets. *Chemical Engineering Science*, 17:825–834.

Walter, E. et Pronzato, L. (1994). *Identification de Modèles Paramétriques à Partir de Données Expérimentales*. Masson, Paris.

Warmuzinski, K. et Tanczyk, M. (1997). Multicomponent pressure swing adsorption – Part I. Modelling of large-scale PSA installations. *Chemical Engineering and Processing*, 36:89–99.

Yang, J., Han, S., Cho, C., Lee, C. H., et Lee, H. (1995). Bulk separation of hydrogen mixtures by a one-column PSA process. *Separations Technology*, 5:239–249.

Yang, R. T., Chen, Y. D., et Yeh, Y. T. (1991). Prediction of cross-term coefficients in binary diffusion : diffusion in zeolite. *Chemical Engineering Science*, 46(12):3089–3099.

Yang, R. T. et Doong, S. J. (1985). Gas separation by pressure swing adsorption : a pore-diffusion model for bulk separation. *A.I.Ch.E. Journal*, 31(11):1829–1842.

Yao, C. et Tien, C. (1992a). Approximation of intraparticle mass transfer in adsorption processes – I. Linear systems. *Chemical Engineering Science*, 47(2):457–464.

Yao, C. et Tien, C. (1992b). Approximation of intraparticle mass transfer in adsorption processes – II. Non-linear systems. *Chemical Engineering Science*, 47(2):465–473.

Zhang, D., Kodama, A., Goto, M., et Hirose, T. (2004). Recovery of trace hydrogen by cryogenic adsorption. *Separation and Purification Technology*, 35(2):105–112.

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

tel-00008325, version 2 - 6 Dec 2005

Résumé

L'un des objectifs de cette étude était de proposer un modèle capable de prédire le régime transitoire et d'estimer rapidement l'état des procédés cycliques de séparation de gaz par adsorption modulée en pression (P.S.A.) en régime établi. En effet, des problèmes de temps de calcul se posent encore de nos jours, alors qu'un simulateur rapide et fiable est nécessaire au dimensionnement optimal du procédé, voire son contrôle.

Dans ce but, deux approches ont été adoptées. La première consiste à accélérer la simulation de chacune des étapes du cycle en simplifiant le modèle de grains d'adsorbant bidisperses. La démarche suivie pour simplifier le modèle intra-granulaire est proche de celle employée pour établir le modèle classique de « Linear Driving Force ». Une étude a été menée concernant le choix des variables d'état et la répartition spatiale des résistances au transfert de matière dans le grain. Ces deux paramètres ont en effet tous deux une influence sur la structure du modèle. Le modèle global de colonne basé sur ce modèle intra-granulaire conduit à des simulations de courbes de perçage en bon accord avec celles de la littérature.

La seconde approche repose sur l'approximation du procédé cyclique par un procédé continu équivalent. Le simulateur basé sur ce modèle permet d'estimer à la fois la mise en régime et l'état du système en régime établi de façon quasi-instantanée. Pour des séparations de type cinétique, les simulations obtenues avec ce modèle sont en bon accord avec celles obtenues avec un modèle cyclique classique.

L'autre objectif de ce travail était de concevoir un pilote de procédé P.S.A. intégralement contrôlé par informatique, permettant de suivre les compositions de sortie, ainsi que les profils de température dans chaque colonne. Une étude expérimentale a été menée sur ce pilote. Elle porte sur la séparation de mélanges de méthane et de dioxyde de carbone sur une zéolithe 5A. Cette étude, associée aux résultats expérimentaux de la littérature, permet de valider notre premier modèle.

Mots clés

adsorption, transfert de matière, zéolithe, PSA, modèle dynamique

Title

Contribution to the simplified dynamic modeling of a Pressure Swing Adsorption process (P.S.A.)

Abstract

One of the objectives of this study was to build a model able to predict the transient comportment and to quickly estimate the state of the Pressure Swing Adsorption (P.S.A.) processes at the cyclic steady state. Computing time problems are still encountered today, whereas a fast and reliable simulator is necessary for the process,optimal dimensioning and even for its control.

Two approaches were so adopted. The first one consists in accelerating the simulation of each step of the cycle by simplifying the model of bidispersed pellet of adsorbent. The approach used to simplify the pellet model is close to the one used to establish the traditional model of « Linear Driving Force ». The influence on the model structure of the state variables choice, as well as the influence of space distribution of resistances to the mass transfer in the pellet have been studied . The column global model based on this pellet model led to simulations of breakthrough curves in good agreement with those in the literature.

The second approach is based on the approximation of the cyclic process by an equivalent continuous process. The simulator obtained can estimate almost instantly the transient comportment and the cyclic steady state of the system. For kinetic separations, simulations using this model are in good agreement with those obtained using a traditional cyclic model.

The other objective of this work was to design a P.S.A. pilot, entirely controlled by computer, which allows to follow the outlet compositions, as well as temperature profiles in each column. An experimental study has been done on this pilot. It relates to the separation of methane and carbon dioxide mixtures on a zeolite 5A. This study, associated with the experimental results in the literature, validates our first model.

Key words

adsorption, mass transfer, zeolite, PSA, dynamic model

Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés / UCB Lyon1 - CNRS UMR 5007
CPE Lyon - bâtiment 308 G - 43, boulevard du 11 Novembre 1918 / 69622 Villeurbanne Cedex