N° d'ordre : 305-99 Année 1999

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT
DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD – LYON 1
POUR L'OBTENTION DU

DIPLÔME DE DOCTORAT

(arrêté du 30 mars 1992)

PAR

Elsa JOLIMAITRE
Ingénieur UTC

Sujet de la thèse :

ÉTUDE ET MODÉLISATION DE L'ADSORPTION ET DU TRANSFERT DE MATIÈRE DANS LES ZÉOLITHES DE STRUCTURE MFI

APPLICATION À LA SÉPARATION DES HYDROCARBURES SATURÉS MONO ET DI-BRANCHÉS

Soutenue le 30 novembre 1999 devant le jury composé de :

MM.	*M. SARDIN*	*Rapporteur*
	F. MEUNIER	*Rapporteur*
	J. LIETO	*Examinateur*
	C. JALLUT	*Examinateur*
Mme	*M. TAYAKOUT-FAYOLLE*	*Examinateur*
M.	*X. JOULIA*	*Examinateur*
Mme	*K. RAGIL*	*Examinateur*

Distributeur exclusif
Éditions Technip, 27 rue Ginoux, 75737 PARIS CEDEX 15

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON I

Président de l'Université	M. le Professeur DECHAVANNE
Vice-Président Fédération Santé	M. le Professeur J.DOURY
Vice-Président Fédération Sciences	M. le Professeur R.GARRONE
Vice-Président du Conseil Scientifique	M. le Professeur J.REMILLIEUX
Vice-Présidents Recherche	MM. les Professeurs J. CHEVALEYRE et D. REVEL
Vice-Président Etudes Doctorales	M. le Professeur J.F. MORNEX
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur D. DEBOUZIE
Secrétaire Général	M.J. FLACHER

FEDERATION SANTE

Composantes :

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec	Directeur : M. le Professeur VITAL-DURAND
UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche	Directeur : Mme le Professeur H.PELLET
UFR de Médecine Lyon-Nord	Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE
UFR de Médecine Lyon-Sud	Directeur : M. le Professeur J.P.GERARD
UFR d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur J.DOURY
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur C.COLLOMBEL
Institut Techniques de Réadaptation	Directeur : Mme le Professeur D. BOISSON
Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur J.F. MORNEX
Département de Formation à la Recherche et à l'Evaluation Pédagogiques	Directeur : M. le Professeur M.LAVILLE

FEDERATION SCIENCES

Composantes :

UFR de Physique	Directeur : M. le Professeur J.L. VIALLE
UFR de Biologie	Directeur : M. le Professeur G. BOSQUET
UFR de Mécanique	Directeur : M. le Professeur J.N. GENCE
UFR de Génie Electrique et des Procédés	Directeur : M. le Professeur G. GILLES
UFR Sciences de la Terre	Directeur : M. le Professeur S. ELMI
UFR de Mathématiques	Directeur : M. le Professeur J.M. MORVAN
UFR d'Informatique	Directeur : M. le Professeur D. VANDORPE
UFR de Chimie Biochimie	Directeur : M. le Professeur J.P. SCHARFF
UFR STAPS	Directeur : M. le Professeur P. THIRIET
Observatoire de Lyon	Directeur : M. le Professeur R. BACON
Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon	Directeur : M. le Professeur P. TROMPETTE
Département de 1er cycle Sciences	Directeur : M. NOUYRIGAT
IUT A	Directeur : M. le Professeur M. ODIN
IUT B	Directeur : M. le Professeur G. MAREST

03/05/1999

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés (LAGEP), en collaboration avec l'Institut Français du Pétrole (I.F.P.).

Je tiens tout d'abord à remercier Christian JALLUT, professeur à l'Université Lyon I, qui a dirigé ce travail, pour son aide et sa disponibilité, et pour les discussions scientifiques sans lesquelles ce travail n'aurait pas été possible.

Mes remerciements vont aussi à Mélaz TAYAKOUT-FAYOLLE, maître de conférence à l'Université Lyon I, dont le dynamisme et le soutient constant m'ont accompagnée pendant ces trois années.

Je remercie également le professeur Joseph LIETO, directeur du LAGEP, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, et pour avoir accepté d'être président du jury d'examen.

Que Michel SARDIN, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, et Francis MEUNIER, Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers à Paris, soient remerciés d'avoir accepté de juger ce travail. Je remercie également Xavier JOULIA, Professeur à l'Université Toulouse III, d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

J'exprime toute ma gratitude à Karine RAGIL, ingénieur à l' I.F.P. de Rueil-Malmaison, qui a toujours été disponible pour aider à la réalisation de ce travail et pour répondre à mes questions, sans crainte des longues conversations téléphoniques.

Je remercie également Paul BROUTIN, ingénieur au C.E.D.I. de l' I.F.P. à Solaize et un des initiateurs de ce travail, pour son suivi attentif tout au long de la thèse.

Mes remerciements vont également à Jean-François NARJOZ, qui a assuré le suivi technique du travail expérimental à l' I.F.P. de Rueil-Malmaison.

Je tiens aussi à remercier les techniciens I.F.P. du service «Techniques de Séparation » de Rueil-Malmaison pour les expériences effectuées, ainsi que pour leur aide technique, et en particulier Anne BOFFO, Patrick PESLERBE, et Catherine LEFEBVRE.

Enfin, je remercie les thésards, stagiaires et permanents du LAGEP, pour les dicussions scientifiques impromptues, les nombreux coups de mains, les conseils, et aussi pour leur présence amicale.

TABLE DES MATIERES

NOTATIONS 7

I. INTRODUCTION GENERALE 11

II. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 12

II.1. Les procédés de séparation par adsorption sur lit fixe 12
II.1.1. Principe 12
II.1.2. Les procédés industriels 15
II.1.3. Les solides adsorbants 15
II.1.4. Exemples d'application 15
II.1.5. Séparation cinétique des hydrocarbures 16
II.1.5.1. Les hydrocarbures 16
II.1.5.2. La zéolithe 16

II.2. Processus intervenant dans les lits fixes et données disponibles 17
II.2.1. Equilibre thermodynamique d'adsorption 18
II.2.1.1. Définition 18
II.2.1.2. Modélisation des équilibres d'adsorption 18
II.2.2. Le transfert de matière 19
II.2.2.1. Résistance dans le film 19
II.2.2.2. Diffusion dans les macropores et mésopores 20
II.2.2.2.1. Diffusion moléculaire 20
II.2.2.2.2. Diffusion de Knudsen 21
II.2.2.2.3. Régime transitionnel 22
II.2.2.2.4. Diffusion de Poiseuille 22
II.2.2.2.5. Diffusion de surface 22
II.2.2.3. Diffusion dans les micropores d'un solide zéolithique 23
II.2.2.3.1. Auto-diffusion 23
II.2.2.3.2. Diffusivité effective d'une espèce unique dans un solide 24
II.2.2.3.3. Diffusion effective pour un mélange dans un solide 26
II.2.3. Ecoulement extra-granulaire 28
II.2.3.1. Ecoulement piston avec dispersion axiale 28
II.2.3.2. Cascade de cuves parfaitement agitées 29
II.2.3.3. Equivalence des deux modes de représentation 30
II.2.4. Le transfert de chaleur 30
II.2.4.1. Transfert de chaleur entre le fluide et la particule 30
II.2.4.2. Coefficient de dispersion thermique axiale 30
II.2.4.3. Transfert de chaleur entre le fluide et la paroi 30

II.3. Modélisation générale 31
II.3.1. Les principaux modèles utilisés 31
II.3.2. Les méthodes de résolution 33
II.3.2.1. Résolution analytique 33
II.3.2.2. Résolution numérique 33
II.3.2.2.1. Les méthodes d'approximation d'équations 34
II.3.2.2.2. Les méthodes d'approximation de solutions 34
II.3.2.2.3. Efficacité des méthodes 34

II.4. Méthodes expérimentales de détermination des paramètres d'adsorption et de diffusion 35
II.4.1. Les coefficients de transfert de matière 35
II.4.1.1. Un seul produit adsorbé 35
II.4.1.1.1. Méthode gravimétrique 35
II.4.1.1.2. Méthodes chromatographiques 36
II.4.1.1.3. Comparaison entre les méthodes gravimétriques et les méthodes chromatographiques 39
II.4.1.1.4. Autres méthodes 40

II.4.1.2. Plusieurs produits adsorbés 41
II.4.1.2.1. Détermination des isothermes de mélanges 41
II.4.1.2.2. Détermination des coefficients de diffusion dans les mélanges 44
II.4.2. Les coefficients de transfert thermique 45
II.4.2.1. Méthode chromatographique 45
II.4.2.2. Méthode gravimétrique 45

II.5. Conclusion 45

III. MODELISATION 47

III.1. Les équations des modèles 47
III.1.1. Le modèle non linéaire complet de simulation 47
III.1.1.1. Hypothèses 47
III.1.1.2. Equations de bilans 49
III.1.2. Le modèle linéaire isotherme 52
III.1.2.1. Hypothèses 52
III.1.2.2. Equations 53

III.2. Méthode numérique de résolution des équations et validation du modèle 54
III.2.1. Méthode choisie 54
III.2.2. Validation des modèles 54
III.2.2.1. Validation du modèle linéarisé isotherme par comparaison avec des simulations de la littérature 54
III.2.2.2. Validation du modèle non linéaire 55
III.2.2.2.1. Validation du bilan de matière 55
III.2.2.2.2. Validation du bilan d'énergie 57
III.2.3. Problèmes rencontrés pour la résolution des modèles 62
III.2.3.1. Problème lié à l'expression des conditions limites 62
III.2.3.2. Problème de raideur et du nombre de points de collocation 63

III.3. Estimation des paramètres par la méthode du modèle 64
III.3.1. Méthode du modèle 64
III.3.2. Etude de l'identifiabilité du modèle linéaire 65
III.3.2.1. Définition de l'identifiabilité 65
III.3.2.1.1. Identifiabilité structurelle 65
III.3.2.1.2. Identifiabilité expérimentale 66
III.3.2.2. Détermination des paramètres structurellement identifiables 67

III.4. Conclusion 70

IV. ETUDE EXPERIMENTALE 71

IV.1. Principe 71

IV.2. Nature de la zéolithe étudiée 71

IV.3. Principe et mise au point des deux pilotes 71
IV.3.1. Le montage du LAGEP 71
IV.3.1.1. Principe 71
IV.3.1.2. Le montage expérimental 73
IV.3.1.3. Mise au point 74
IV.3.1.3.1. Etude du détecteur TCD 75
IV.3.1.3.2. Etude du saturateur 76
IV.3.1.3.3. Calcul du volume mort et vérification de la loi des gaz parfaits 79
IV.3.1.3.4. Préparation et caractérisation morphologique des grains de zéolithe par analyse d'image 81
IV.3.1.3.5. Etude de la reproductibilité des mesures 82
IV.3.1.3.6. Vérification de la linéarité de la réponse : méthode choisie et exemple 82
IV.3.2. Le pilote PERSORB 85
IV.3.2.1. Principe et montage expérimental 85

IV.3.2.2. Mise au point 86
IV.3.2.2.1. Etude de la stabilité du signal 86
IV.3.2.2.2. Problème de pollution du tamis 88
IV.3.2.2.3. Conclusion 89

IV.4. Résultats expérimentaux du LAGEP 90
IV.4.1. Détermination des équilibres thermodynamiques d'adsorption 90
IV.4.1.1. Détermination de la porosité interstitielle 90
IV.4.1.2. Détermination de la macroporosité 91
IV.4.1.3. Le liant 92
IV.4.1.4. Détermination de la constante de Henry à partir des courbes expérimentales 93
IV.4.1.5. Construction des isothermes d'adsorption 95
IV.4.1.6. Analyse des résultats et comparaison avec les données de la littérature 100
IV.4.1.6.1. Isothermes 100
IV.4.1.6.2. Evaluation des enthalpies d'adsorption 102
IV.4.1.6.3. Détermination des paramètres de Langmuir 104
IV.4.1.6.4. Conclusion 108
IV.4.2. Détermination des paramètres cinétiques 108
IV.4.2.1. Méthode 108
IV.4.2.2. Etude préliminaire 109
IV.4.2.3. Résultats bruts 116
IV.4.2.4. Exploitation des résultats 118
IV.4.2.5. Conclusion 123

IV.5. Résultats sur PERSORB 124
IV.5.1. Caractéristiques du lit et des solides utilisés 124
IV.5.2. Résultats des manipulations en monoconstituant 125
IV.5.2.1. Résultats obtenus avec le 2MP 126
IV.5.2.2. Résultats obtenus avec l'iP 129
IV.5.2.3. Résultats obtenus avec le 22DMB 131
IV.5.2.4. Discussion et conclusion 133
IV.5.3. Les courbes de perçage de mélanges 135
IV.5.3.1. Etude préliminaire 135
IV.5.3.1.1. Influence des paramètres de Langmuir 136
IV.5.3.1.2. Influence de la représentation de la diffusion dans les cristaux 136
IV.5.3.1.3. Influence de la variation de la vitesse 140
IV.5.3.1.4. Conclusion 141
IV.5.3.2. Résultats des simulations 142
IV.5.3.3. Conclusion 146

V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 147

VI. BIBLIOGRAPHIE 149

ANNEXE 1 153

ANNEXE 2 156

ANNEXE 3 162

ANNEXE 4 164

ANNEXE 5 167

Notations

a_p : surface de contact solide-fluide par unité de volume de réacteur ($m^2\ m^{-3}$)
a_w : surface de contact fluide-paroi du réacteur par unité de volume de réacteur ($m^2\ m^{-3}$)
[B] : matrice dont les éléments sont définis par l'équation (II.41.)
A_i, B_i et C_i : constantes des équations (II.74.), (II.75.) et (II.76.)
A, B : constantes définies par les équations (IV.20.) et (IV.21.)
C_1 à C_8 : groupements de paramètres contenus dans le Tableau III.4.
b_i : coefficient de l'isotherme de « Langmuir » pour le composant i ($m^3\ mol^{-1}$)
b_{0i} : facteur pré-exponentiel de l'expression (III.14.) ($m^3\ mol^{-1}$)
C_i : concentration en phase fluide du composant i ($mol\ m^{-3}$)
C_i^r : concentration en phase fluide de l'isotope radioactif du composant i ($mol\ m^{-3}$)
C_{pi} : concentration dans les macropores du composant i ($mol\ m^{-3}$)
C_{pi}^* : variable définie par $C_{pj}^* = \frac{q_j}{K_j}$ ($mol\ m^{-3}$)
C_T : concentration totale en phase fluide ($mol\ m^{-3}$)
C_{pf} : capacité calorifique molaire du fluide ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)
C_{pT} : capacité calorifique volumique dans les macropores ($J\ m^{-3}\ K^{-1}$)
$\overline{C}_{ps}$: capacité calorifique volumique moyenne dans le solide ($J\ m^{-3}\ K^{-1}$)
C_0 : concentration en phase fluide à $z=0^-$ ($mol\ m^{-3}$)
d : diamètre interne du lit (m)
d_e : diamètre externe du lit (m)
d_{ml} : moyenne logarithmique de d (m)
D : coefficient d'auto-diffusion ($m^2\ s^{-1}$)
D^* : facteur pré-exponentiel de l'expression (II.24.) ($m^2\ s^{-1}$)
D_c : coefficient de diffusion effective dans les cristaux ($m^2\ s^{-1}$)
D_{ij} : coefficients de contre diffusion dans les cristaux ($m^2\ s^{-1}$)
D_K : coefficient de diffusion de Knudsen ($m^2\ s^{-1}$)
D_L : coefficient de dispersion axiale de matière ($m^2\ s^{-1}$)
D_m : coefficient de diffusion moléculaire ($m^2\ s^{-1}$)
D_p : coefficient de diffusion dans les particules ($m^2\ s^{-1}$)
d_p : diamètre des particules (m)
D_{po} : coefficient de diffusion de Poiseuille ($m^2\ s^{-1}$)
D_S : coefficient de diffusion de surface ($m^2\ s^{-1}$)
D^*_S : facteur pré-exponentiel de l'expression (II.23.) ($m^2\ s^{-1}$)
e : épaisseur de la paroi du lit (m)
E_a : énergie d'activation ($J\ mol^{-1}$)
F : réponse indicielle normée (-)
[D] : matrice définie par l'équation (III.10.)
D_T : coefficient de diffusion dans les particules en régime transitionnel ($m^2\ s^{-1}$)
$\hat{G}$: vecteur de paramètre contenant les p_i (§ III.6.)
ΔH_i : enthalpie molaire d'adsorption du composant i ($J\ mol^{-1}$)
[I] : matrice unité
J : critère des moindres carrés, défini par l'équation (III.32.)
J' : critère des moindres carrés pondéré par le nombre de points expérimentaux, défini par l'équation (IV.29.)
k : constante de Boltzman dans l'équation (II.15.)
k : coefficient de transfert de matière pour le modèle linéarisé (LDF) (s^{-1})
k_p : coefficient de transfert de matière dans le film autour des particules ($m\ s^{-1}$)

k_t : coefficient de transfert de matière dans le film autour des cristaux (m s^{-1})

K : pente de l'équilibre d'adsorption basée sur le volume d'une particule et définie par l'équation (II.59.) (-)

K_a : pente de l'isotherme d'adsorption basée sur le volume d'un cristal et fonction de la concentration en phase fluide, définie par l'équation (II.60.) (-)

K'_a : pente de l'isotherme d'adsorption basée sur le volume d'un cristal et fonction de la pression partielle en phase fluide (mol m^{-3} Pa^{-1})

K_{a0} : facteur pré-exponentiel de l'équation (IV.25.)

K'_{a0} : facteur pré-exponentiel de l'équation (IV.26.)

L : coefficient « phénoménologique » d'Onsager ou mobilité (mol m^2 J^{-1} s^{-1})

L : longueur du lit (m)

L : constante définie par l'équation (II.68.) (-)

L_p : longueur d'une particule (m)

M : sortie d'un modèle quelconque (§ III.6.)

M_i : masse moléculaire du composant i (g mol^{-1})

m_p : masse de particules introduites dans la colonne (kg)

m_c : masse de cristaux introduits dans la colonne (kg)

N : flux (mol m^{-3} s^{-1})

n_i : nombre de moles de i en phase adsorbée (mol)

n_p : nombre de points expérimentaux pour une courbe donnée (-)

P : sortie d'un procédé quelconque (§ III.6.)

p_i : paramètre (non défini) (§ III.6.)

$\mathbb{P}$: ensemble paramétrique contenant tous les p_i possibles

Q_i : débit volumique du composé i dans la colonne (m^3 s^{-1})

Q_T : débit volumique total dans la colonne (m^3 s^{-1})

$\overline{q}$: concentration moyenne en phase adsorbée sur un cristal (mol m^{-3} ou mg g^{-1})

$\overline{\overline{q}}$: concentration moyenne en phase adsorbée sur une particule (mol m^{-3} ou mg g^{-1})

q_i : concentration en phase adsorbée du composant i (mol m^{-3} ou mg g^{-1})

q_i^r : concentration en phase adsorbée de l'isotope radioactif du composant i (mol m^{-3} ou mg g^{-1})

q^*_i : concentration en phase adsorbée du composant i à l'équilibre avec le fluide contenu dans les macropores (mol m^{-3} ou mg g^{-1})

q_s : concentration en phase adsorbée à saturation (mol m^{-3} ou mg g^{-1})

n_c : nombre de constituants présents en phase fluide (-)

P : pression dans la colonne (Pa)

p_i : pression partielle du composé i en phase fluide (Pa)

p_0 : pression partielle du composé i en phase fluide à l'état de référence (II.27.) (Pa)

R : constante des gaz parfaits (J mol^{-1} K^{-1})

R_c : rayon des cristaux (m)

R_p : rayon des particules (m)

r_p : coordonnée radiale dans une particule (m)

r_c : coordonnée radiale dans un cristal (m)

r_{pore} : rayon moyen des pores (m)

S_p : surface des particules (m^2)

s : variable de Laplace (s^{-1})

t : temps (s)

t : taux de liant (fraction massique) dans une particule (-)

t_R : temps de rétention moyen dans le lit (s)

t_m : temps mort (s)

T_{amb} : température ambiante (K)

T_f : température dans le fluide (K)

T_p : température dans les macropores (K)

T_c : température dans les cristaux (K)

T_{sat} : température du saturateur (K)
T^0 : température de référence dans l'équation (III.14.) (K)
T_0 : température en $z=0^-$ (K)
ΔU_i : énergie interne molaire d'adsorption du composant i (J mol^{-1})
U_i : coefficient de transfert d'énergie du côté interne de la paroi du lit (W m^{-2} K^{-1})
U_e : coefficient de transfert d'énergie du côté externe de la paroi du lit (W m^{-2} K^{-1})
U_p : coefficient de transfert d'énergie autour des particules (W m^{-2} K^{-1})
U_w : coefficient global de transfert d'énergie à travers la paroi du lit (W m^{-2} K^{-1})
V_m : volume mort (m^3)
V_{macro} : volume occupé par les macropores par unité de masse de particule (m^3 kg^{-1})
V_{micro} : volume occupé par les micropores par unité de masse de particule (m^3 kg^{-1})
V_p : volumes de particules introduites dans la colonne (m^3)
V_c : volume de la colonne (m^3)
V_T : volume total situé entre l'injecteur et le détecteur (m^3)
V_{vi} : volume de vide interparticulaire (m^3)
V_{vp} : volume de vide contenu dans les particules (m^3)
V_{sp} : volume de solide contenu dans les particules (m^3)
v : vitesse interstitielle (m s^{-1})
v_i : vitesse de diffusion du composé i dans les cristaux (m s^{-1})
x_i : fraction molaire du composé i en phase fluide (-)
z : coordonnée axiale dans le lit (m)

<u>indices :</u>

0 : en z=0
p : concernant les particules
c : concernant les cristaux
w : concernant la paroi du lit
f : concernant la phase fluide
s : concernant la phase solide
l : sous forme liquide
g : sous forme gazeuse
sat : saturation

<u>exposants :</u>

^ : vecteur
~ : transformée de Laplace

<u>lettres grecques :</u>

α : variable définie par l'équation (II.69.) (m s^{-1})
β_n : constantes définies par l'équation (II.70) (-)
ε_{12} : constante de force de Lennard-Jones (II.16.)
ε_i : porosité interstitielle (-)
ε_p : macroporosité (-)
λ_L : coefficient de dispersion axiale d'énergie (W m^{-1} K^{-1})
λ_w : conductivité thermique de la paroi du lit (W m^{-1} K^{-1})

μ_0 : potentiel chimique de l'état de référence (II.27.) (J mol^{-1})
μ_s : potentiel chimique en phase adsorbée (J mol^{-1})
μ_g : potentiel chimique en phase gazeuse (J mol^{-1})
μ_f : viscosité de la phase fluide (Pa s)
μ_1 : moments d'ordre 1 ou temps de rétention (s)
μ_2 : moments d'ordre 2 (s^2)
μ^c_2 : moments d'ordre 2 centré $\mu_2^c = \mu_2 - \mu_1^2$ (s^2)

ρ : variable d'espace adimensionnelle définie par $\rho = \frac{r_c}{R_c}$

ρ_f : masse volumique de la phase fluide (kg m^{-3})
ρ_p : masse volumique des particules (kg m^{-3})
ρ_{st} : masse volumique structurale de la zéolithe (kg m^{-3})
ρ_c : masse volumique des cristaux (kg m^{-3})
ρ_L : masse volumique du liant (kg m^{-3})

θ_i : fraction du composant i adsorbée $\theta_i = \frac{q_i}{q_s}$ (-)

θ_t : fraction totale adsorbée $\theta_t = \sum_i \theta_i$ (-)

τ : tortuosité (-) ou variable de temps adimensionnel $\left(\tau = t \cdot \frac{v}{L}\right)$ (-)

σ : diamètre de collision (Lennard-Jones) défini par l'équation (II.12.) (Å)
Ω^* : intégrale de collision, définie par l'équation (II.14.) (-)
Ω : variable du modèle linéarisé (LDF) dans les équations (II.58.), (II.63.) et (II.65) (-)
$[\Gamma]$: matrice dont les éléments sont définis par l'équation (II.39.)
γ_1 et γ_2 : coefficients définis par l'équation (II.47.) (-)

ζ : variable d'espace adimensionnelle définie par $\zeta = \frac{z}{L}$

<u>nombres adimensionnels :</u>

Sh : nombre de Sherwood	$Sh = \frac{2 \cdot k_p \cdot R_p}{D_m}$
Sc : nombre de Schmidt	$Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f \cdot D_m}$
Pe' : nombre de Peclet relatif à une particule Pe'_∞ : Pe' lorsque Re→∞	$Pe' = \frac{v \cdot 2 \cdot R_p}{D_L}$
Pe : nombre de Pe relatif au lit	$Pe = \frac{L \cdot v}{D_L}$
Nu : nombre de Nusselt	$Nu = \frac{2 \cdot U_p \cdot R_p}{\lambda_f}$
Pr : nombre de Prandtl	$Pr = \frac{C_{pf} \cdot \mu_f}{\lambda_f}$

I. INTRODUCTION GENERALE

Une des propriétés clés des carburants est l'indice d'octane, qui mesure la qualité de la combustion d'un carburant automobile dans un moteur à allumage commandé, et en particulier sa résistance au cliquetis. Jusqu'à une dizaine d'années, la méthode généralement utilisée pour augmenter l'indice d'octane des essences était l'ajout de plomb tétraéthyle. La généralisation de l'utilisation de pots catalytiques, dont les catalyseurs sont empoisonnés par cet additif, a rendu nécessaire la mise au point d'autres techniques.

Une des méthodes retenue est d'enrichir les essences en paraffines ramifiées, dont l'indice d'octane est plus important que celui des paraffines linéaires. Pour ce faire, une séparation des paraffines de différents degrés de ramification est nécessaire, qui est rendue difficile par la similitude des molécules à séparer.
Une des solutions envisagées est la séparation sur lit fixe d'adsorbant par sélectivité diffusionnelle, c'est à dire basée sur la différence de cinétique de diffusion entre les différentes molécules. En effet, si le solide utilisé a un diamètre de pores proche du diamètre des molécules, plus les molécules sont branchées, plus elles ont des chances de diffuser lentement. On peut ainsi obtenir des temps de sortie du lit fixe différents pour chaque produit.

Malheureusement, la mauvaise connaissance des phénomènes qui régissent la diffusion dans les solides rend de tels procédés difficiles à concevoir. On peut par exemple trouver dans la littérature des valeurs de coefficients de diffusion complètement différents, alors que l'adsorbant et la molécule étudiés sont les mêmes. Tous les auteurs ne sont même pas d'accord concernant la variation de ces diffusivités avec la température et la concentration.

L'objectif de cette thèse est donc d'étudier le comportement de molécules d'hydrocarbures en C5 et C6, mono et di-branchées, sur des lits fixes de zéolithes de type MFI, et de concevoir et valider un modèle permettant de simuler les courbes de perçage de mélanges de ces hydrocarbures.

En pratique, ce travail peut être divisé en deux parties bien distinctes, comportant chacune un aspect modélisation et un aspect expérimental.
Tout d'abord, nous avons construit et mis au point un montage expérimental situé au LAGEP, qui permet de mesurer la réponse d'une colonne à une impulsion de concentration de très faible amplitude (afin de rester dans le domaine linéaire). A partir de ces courbes, nous avons estimé à différentes températures et concentrations les paramètres cinétiques et les équilibres d'adsorption de chaque hydrocarbure étudié, à l'aide d'un modèle linéaire du lit fixe préalablement mis au point et validé. Dans cette perspective, une étude détaillée de la méthodologie d'extraction des paramètres à partir des courbes expérimentales et à l'aide du modèle linéaire du lit a été effectuée. Nous avons en fait déterminé dans quelles conditions l'estimation paramétrique à partir de courbes chromatographique peut être effectuée, et en particulier sous quelle forme le modèle doit être utilisé et quels paramètres peuvent être estimés.

Ensuite, des expériences ont été réalisées sur le pilote PERSORB de l'IFP de Rueil-Malmaison, qui nous ont permis d'obtenir des courbes de perçage de différents d'hydrocarbures et de leurs mélanges, cette fois ci à fortes variations de concentration. Ces courbes de perçage ont enfin été simulées en utilisant un modèle non linéaire, et la comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations nous a permis de conclure quant à la validité du modèle et des paramètres. Un modèle non linéaire et non isotherme a également été mis au point.

Après un second chapitre consacré à l'étude bibliographique générale, nous présentons dans le troisième chapitre les deux modèles du lit élaborés au cours de cette thèse, ainsi que leur validation. L'étude de l'identifiabilité des paramètres du modèle linéaire (celui qui est utilisé pour l'estimation paramétrique) est également incluse dans ce troisième chapitre. L'ensemble des résultats expérimentaux, depuis la mise au point des pilotes jusqu'à la présentation des courbes de perçage de mélanges, est contenu dans le quatrième chapitre.
Enfin, la conclusion générale est l'objet du cinquième chapitre.

II. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II.1. Les procédés de séparation par adsorption sur lit fixe

II.1.1. Principe

En technique de séparation par adsorption, on appelle lit fixe une colonne cylindrique, remplie de particules d'adsorbant, à travers lequel circule un fluide contenant plusieurs composants qu'on cherche à séparer. Chacun de ces composés est désigné par le terme général d'adsorbat.
La séparation se fait soit par différence d'équilibres d'adsorption (un composant est préférentiellement adsorbé) soit par différence de cinétique d'adsorption (les composants diffusent à des vitesses différentes dans le solide) : le composant qui diffuse le moins vite ou qui s'adsorbe le moins ressort de la colonne avant les autres, ce qui permet de le récupérer sous une forme purifiée.

Lorsque les cristaux sont très petits (de l'ordre de quelques microns), il est nécessaire de former des particules par agglomération de ces cristaux, afin de minimiser les pertes de charge dans le lit.
C'est fréquemment le cas des adsorbants de type zéolithique, qui peuvent donc se présenter sous deux formes différentes :
- sous forme de cristaux,
- sous forme d'agglomérats de cristaux (contenant ou non un liant), que nous appellerons particules.

Un lit fixe peut donc être constitué de trois niveaux de porosités, qui correspondent à trois résistances au transfert de matière (cf. Figure II.2) :

Premier niveau : le lit. Le gaz s'écoule au travers du lit dans l'espace laissé libre par les particules. Cet espace est caractérisé par la porosité du lit ou porosité interstitielle ε_i.

Deuxième niveau : les particules. Les espèces à séparer sont transférées à la surface des particules, puis en leur sein, dans l'espace laissé libre par les cristaux et formé au cours de l'agglomération. Cet espace, caractérisé par la porosité de la particule ε_p, est appelé macroporosité de la particule. Le passage entre les cristaux qui permet aux espèces de diffuser est donc appelé macropore (si le diamètre des pores est supérieur à 500 Å) ou mésopore (si le diamètre des pores est compris entre 20 et 500 Å)

Troisième niveau : les cristaux. Les espèces sont transférées à la surface puis au sein des cristaux. La porosité des cristaux, qui est due à l'arrangement spécifique des molécules entre elles, est appelée microporosité. L'espace entre les molécules dans lequel les espèces diffusent est donc appelée micropore (diamètre des pores inférieur à 20 Å).

On dit qu'un adsorbant est monodisperse lorsqu'il n'a qu'un seul niveau de porosité. C'est le cas par exemple des cristaux qui ne sont pas agglomérés. Au contraire un adsorbant bidisperse contient deux niveaux de porosités, constitués généralement par la microporosité du cristal et par la macroporosité des particules.

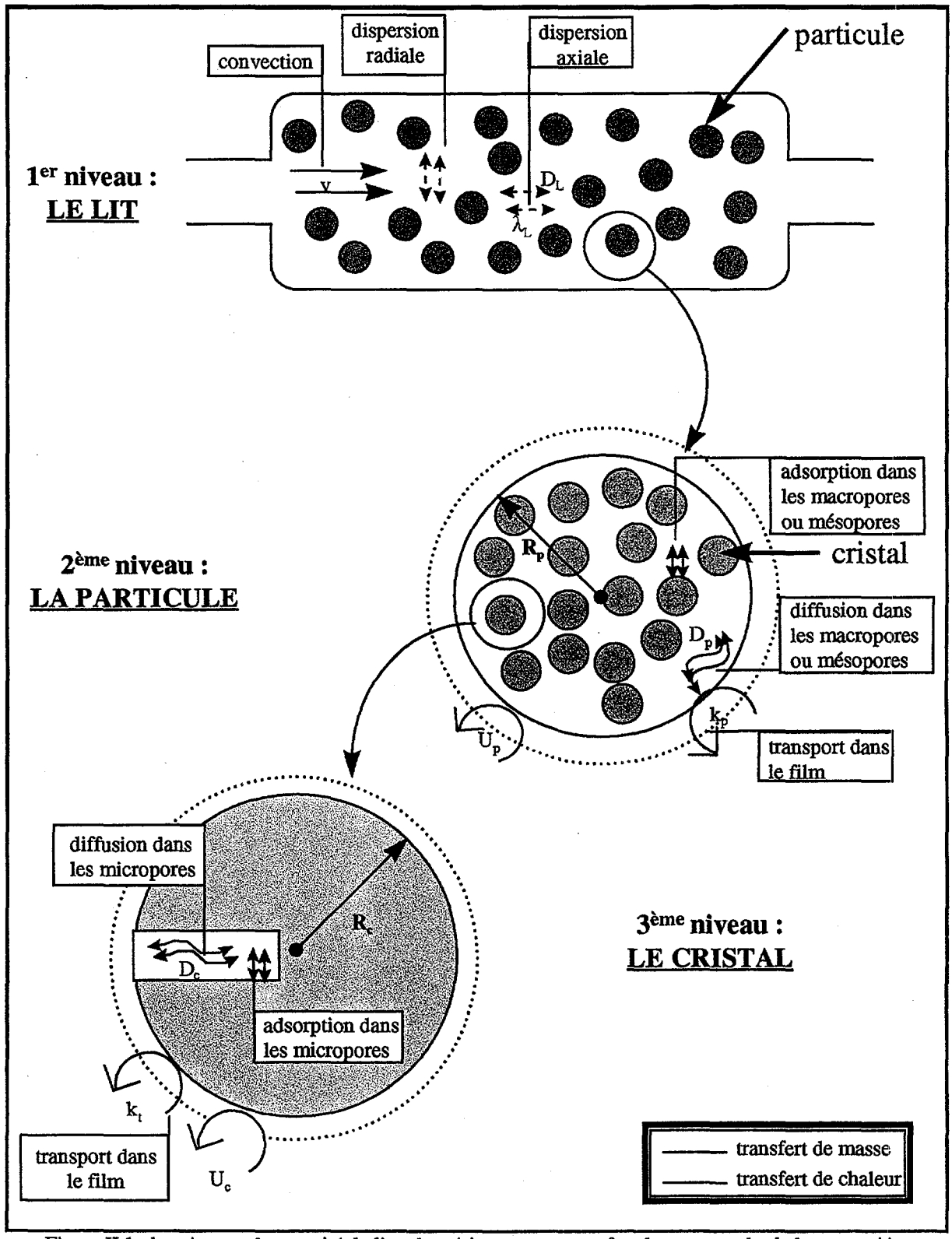


Figure II.1 : les niveaux de porosité du lit et les résistances au transfert de masse et de chaleur associées

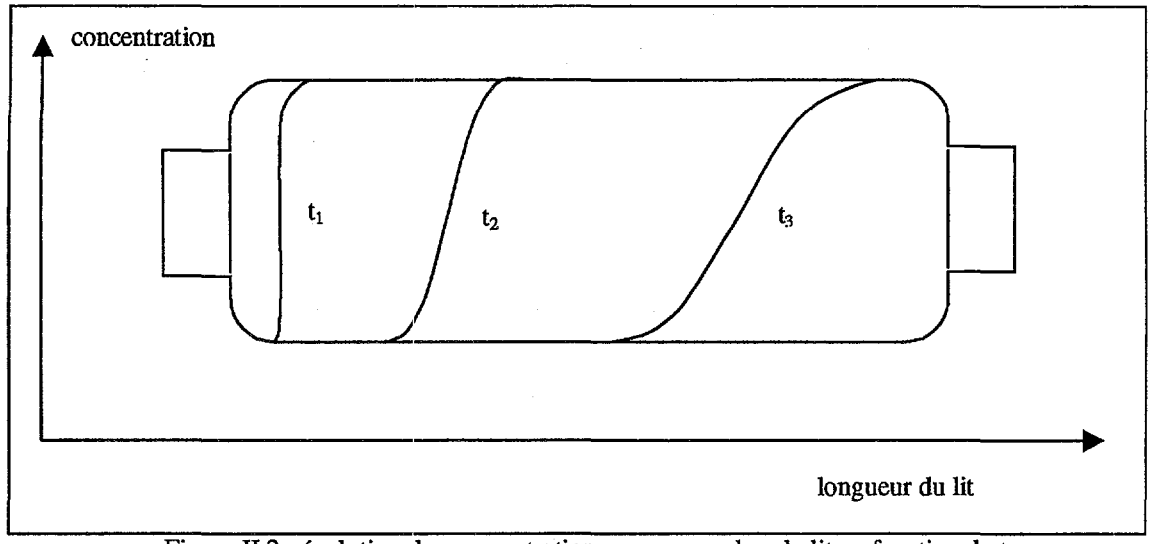


Figure II.2 : évolution des concentrations moyennes dans le lit en fonction du temps

Si on augmente brutalement la concentration en adsorbat à l'entrée du lit, un front de concentration se crée dans le lit, dont la vitesse de progression dépend de la vitesse du fluide ainsi que de la quantité de produit adsorbé dans le solide. Il en résulte un profil de concentration dans le lit, qui va se disperser au cours du temps de part les différentes résistances au transfert (cf. Figure II.2.). L'évolution de la concentration moyenne au cours du temps en sortie de lit est appelée la courbe de perçage. Lorsque le front atteint la fin du lit, la totalité du solide est saturée en adsorbat, et la concentration en adsorbat dans le gaz à la sortie devient la même qu'à l'entrée. Il est alors nécessaire de régénérer la colonne, ou désorber, c'est à dire d'évacuer l'adsorbat du solide.

II.1.2. Les procédés industriels

Les principaux procédés industriels de séparation utilisent les mises en œuvre suivantes : le PSA (Pressure Swing Adsorption), le TSA (Temperature Swing Adsorption), le lit mobile et le lit mobile simulé, également appelé contre courant simulé (cf. Yang [113], Wauquier [108]).
Chacune de ces mises en oeuvres permet de transformer une opération initialement discontinue en un procédé continu. En effet, un lit fixe a régulièrement besoin d'être régénéré, ce qui implique une succession de phases qui induisent un procédé discontinu, peu intéressant du point de vue industriel. Plusieurs procédés ont donc été mis au point pour pouvoir produire en continu le produit désiré.
Le TSA et le PSA se basent sur l'utilisation en parallèle de plusieurs lits fixes (de 2 à 10 selon le procédé). Pendant qu'une phase d'adsorption a lieu dans un des lits, l'autre est en phase de régénération. Le flux de gaz à traiter est donc orienté alternativement vers un lit ou vers l'autre. La différence entre ces deux procédés réside principalement dans le mode de désorption : par augmentation de la température pour le TSA et par diminution de la pression pour le PSA.
Le lit mobile est quant à lui basé sur un mouvement du solide adsorbant dans le lit, en contre courant par rapport au fluide. A la sortie du lit, le solide saturé en adsorbat est régénéré, ce qui permet d'effectuer cette opération en continu. Pour le lit mobile simulé, ce n'est plus l'adsorbant qui est en mouvement, mais les positions d'alimentation et de soutirage des fluides.

II.1.3. Les solides adsorbants

Il existe une grande variété de solides adsorbants, dont voici une liste non exhaustive :
- charbon activé,
- gel de silice,
- alumine activée,
- polymères,
- zéolithes,
- etc...

Chacun de ces solides a des propriétés spécifiques aussi bien du point de vue de sa composition chimique que du point de vue de la structure et de la taille de ses pores. Pour les zéolithes, par exemple, la taille des micropores est déterminée uniquement par la structure cristalline, ce qui sous-entend que tous les pores ont la même taille. Les autres adsorbants, au contraire, présentent toujours une distribution de la taille des pores, ce qui a des conséquences importantes sur leurs propriétés d'adsorption.

Pour un mélange à séparer donné, le choix de l'adsorbant dépend principalement :
- de l'équilibre d'adsorption pour les produits concernés, c'est à dire de la relation entre les concentrations en phase fluide et en phase solide,
- des cinétiques de diffusion des molécules dans l'adsorbant,
- de la stabilité et du coût du solide.

II.1.4. Exemples d'application

Les procédés de PSA les plus courants sont le séchage de l'air [10] [6], la purification de l'hydrogène [58], la séparation de paraffines de faibles masses molaires [80], la production d'oxygène et d'azote à partir d'air [20] [30] [28][92].
Le TSA est également utilisé pour éliminer l'eau de divers produits : des composés organiques, de l'alcool (sous forme gazeuse ou liquide) [1], etc... Cette mise en œuvre est généralement dédiée à la purification, c'est à dire à la séparation d'un produit contenu sous forme de trace.
Quelques procédés de type lits mobiles simulés fonctionnent actuellement au niveau industriel, dans le but de séparer des isomères du xylène, des paraffines branchés et linéaires, du fructose et du glucose (cf. [108] p. 601, [113] p.219)...

II.1.5. Séparation cinétique des hydrocarbures

Rappelons qu'il existe deux modes possibles de séparation de molécules par adsorption : la séparation basée sur les différences d'équilibres thermodynamiques d'adsorption et la séparation utilisant les différences de cinétiques de diffusion entre les adsorbats. Le choix entre les deux techniques dépend principalement des caractéristiques des produits qu'on cherche à séparer. En effet, la séparation basée sur la différence d'équilibre thermodynamique étant mieux maîtrisée que la séparation cinétique, elle est en général préférée à celle-ci. Si les équilibres d'adsorption sont trop proches, cette approche n'est plus avantageuse, et on peut alors envisager la séparation diffusionnelle, à condition que les molécules concernées aient des diamètres moléculaires différents.

En pratique, les deux modes de séparation sont en fait intimement liés, car dans un procédé industriel les deux aspects (thermodynamique et diffusionnel) interviennent simultanément. La frontière entre les deux méthodes est donc floue, et la séparation se fait donc en exploitant plus ou moins un des aspects.

L'objet de ce travail est d'étudier la faisabilité de la séparation cinétique d'hydrocarbures (dont les propriétés thermodynamiques sont proches) sur de la zéolithe.
Nous allons dans ce paragraphe présenter plus en détail les produits que nous souhaitons étudier.

II.1.5.1. Les hydrocarbures

Les données de base sur les trois hydrocarbures étudiés se trouvent dans le Tableau II.1.

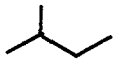
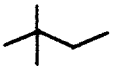
hydrocarbure	**formule chimique**	**Diamètre critique (Å)**	**abréviation**
isopentane ou 2-méthylbutane 	C_5H_{12}	5.0 [112]	iP
3-méthylpentane	C_6H_{14}	5.4 [8]	3MP
2,2-diméthylbutane 	C_6H_{14}	6.3 [8]	22DMB

Tableau II.1 : caractéristiques des hydrocarbures étudiés

Ces trois hydrocarbures ont des points d'ébullition très proches, ce qui rend leur séparation par distillation impossible.
Il a également été montré que ces trois hydrocarbures ont des propriétés physico-chimiques proches, en particulier en ce qui concerne les équilibres thermodynamiques d'adsorption sur la plupart des zéolithes commerciales. Il apparaît donc très difficile d'essayer de les séparer en se basant sur cette propriété. Par contre, leurs différents niveaux de ramification entraînent des diamètres critiques (diamètre du plus petit cylindre qui peut renfermer la molécule) différents. On peut donc espérer que ces molécules aient des vitesses de diffusions différentes, en particulier dans un adsorbant dont le diamètre des pores serait de l'ordre de grandeur de leur diamètre critique.

II.1.5.2. La zéolithe

La zéolithe choisie pour cette étude est la silicalite, variété désaluminée des zéolithes de structure MFI [66].
Cette zéolithe cristallise dans un système orthorhombique, dont la maille élémentaire contient 96 tétraèdres de type SiO_2. Elle est caractérisée par deux systèmes de canaux interconnectés, dont les sections sont des anneaux de dix atomes d'oxygène. Sa structure est donc constituée (cf. Figure II.3.) :

- De canaux rectilignes ou droits, parallèles à l'axe Y, dont l'ouverture est quasi circulaire (5.4 à 5.6 Å).
- De canaux en " zig-zag " ou sinusoïdaux, disposés dans le plan (X,Z), de section elliptique de dimension 5.1 à 5.5 Å.
- D'intersections des deux types de canaux, qui constituent des cavités presque sphériques dont le diamètre est de l'ordre de 8 à 9 Å.

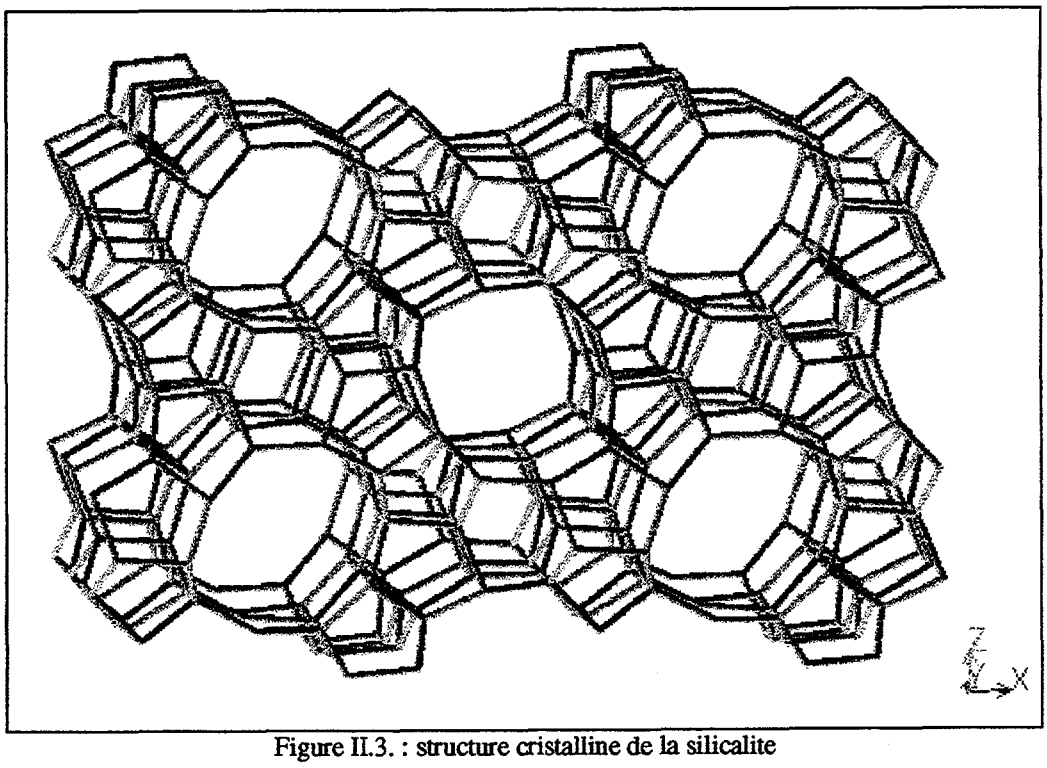


Figure II.3. : structure cristalline de la silicalite

La silicalite est hydrophobe et présente une bonne stabilité thermique.

La silicalite a été choisie pour cette étude car :
- les diamètres de ses canaux sont de l'ordre de grandeur des diamètres critiques des molécules qu'on cherche à séparer,
- elle présente une bonne affinité d'adsorption avec les paraffines,
- elle est d'ors et déjà produite commercialement pour une utilisation en catalyse.

II.2. Processus intervenant dans les lits fixes et données disponibles

Concernant l'ensemble de ce chapitre, on peut se référer à Ruthven [83] et Yang [113].

Nous allons décrire successivement tous les processus qui peuvent intervenir dans un lit fixe au cours d'une phase de perçage. Il s'agit en fait des processus schématisés sur la Figure II.1. Cela inclut les équilibres thermodynamiques d'adsorption, ainsi que les différentes résistances au transfert de matière et de chaleur. Nous nous efforcerons également d'inclure dans cette description les principales lois ou corrélations permettant d'évaluer l'évolution des paramètres en fonction des conditions opératoires du lit fixe.
Pour les unités, nous respectons en général le système S.I., sauf pour les corrélations, pour lesquelles nous conservons les unités utilisées par l'auteur.

II.2.1. Equilibre thermodynamique d'adsorption

II.2.1.1. Définition

L'équilibre d'adsorption est la courbe qui relie la concentration à l'équilibre d'un produit adsorbé sur un solide adsorbant en fonction des concentrations en phase fluide de tous les constituants adsorbables du mélange gazeux et de la température :

$$q_i^* = f(C_j) \quad j = 1, n_c \tag{II.1.}$$

Cette courbe ne dépend que du mélange gazeux (nature et concentration des produits), de l'adsorbant, et des conditions de température et de pression.

On représente généralement les équilibres d'adsorption sous forme d'isothermes. Brunauer & al. ont divisé les isothermes en 5 classes, représentées sur la Figure II.4.

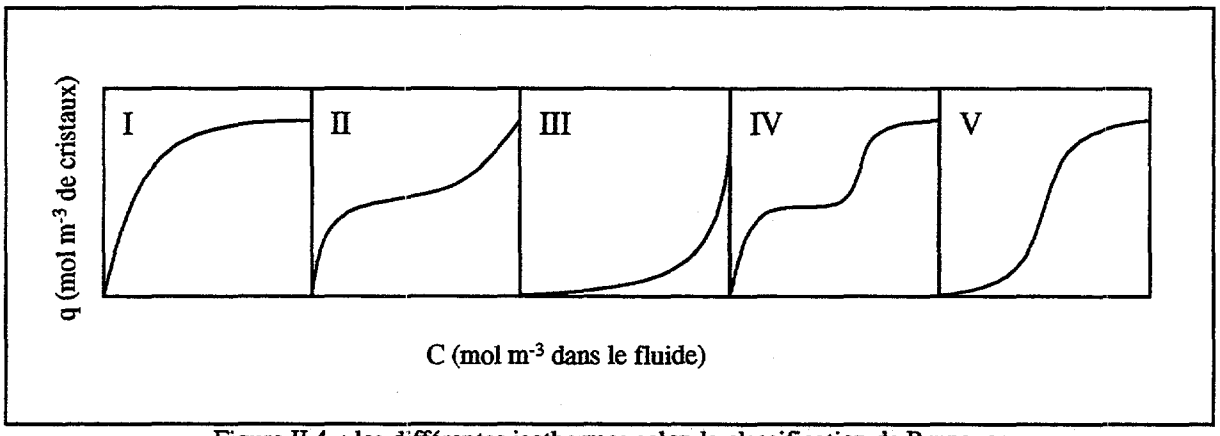


Figure II.4. : les différentes isothermes selon la classification de Brunauer

II.2.1.2. Modélisation des équilibres d'adsorption

En annexe 1 se trouvent les modèles les plus couramment utilisés pour représenter les équilibres d'adsorption de produits purs et de mélanges.
On peut noter que ces relations se basent sur différentes approches:

- thermodynamique macroscopique : lois de Henry, Langmuir, IAS, et Van der Waals,
- thermodynamique statistique : modèle statistique simple et modèle statistique général,
- lois basées sur des lois thermodynamiques mais comportant des modifications ou hypothèses sans réelles justifications théoriques : isotherme de Langmuir-Freundlich, théorie de Dubinin - Polanyi.

Néanmoins, aucune de ces lois n'est universelle. Il faut les utiliser avec prudence et il est toujours préférable de vérifier expérimentalement leur validité. De plus, il est quelquefois possible de représenter correctement des données expérimentales à l'aide d'un modèle, alors que les hypothèses de ce modèle ne sont en pratique pas vérifiées. Il s'agit alors plus d'un simple ajustement que d'une réelle modélisation. Ce point sera plus amplement discuté au cours de la partie expérimentale de cette étude.

Le modèle le plus utilisé dans la littérature est le modèle de Langmuir, qui s'écrit pour un composé :

$$\frac{q_j}{q_s} = \frac{b_j \cdot C_j}{1 + b_j \cdot C_j} \tag{II.2.}$$

avec :

q_j : concentration en produit j en phase adsorbée (mol d'adsorbat / m^3 d'adsorbant)
q_s : quantité adsorbée à saturation (c'est à dire quantité maximale adsorbée) (mol d'adsorbat / m^3 d'adsorbant)
b_j : coefficient dit de « Langmuir » (m^3 mol^{-1})
C_j : concentration en produit j en phase fluide (mol m^{-3})

Les deux atouts de ce modèle sont sa simplicité et sa capacité à représenter correctement un bon nombre d'isothermes de type I de la littérature (cf. Figure II.4.). C'est d'ailleurs le modèle que nous utiliserons dans la suite de cette étude.

II.2.2. Le transfert de matière

Etant donnés ses différents niveaux de porosité, les résistances au transfert de matière sont très nombreuses dans un lit fixe. Nous allons les décrire en suivant le parcours d'une molécule depuis la phase fluide jusqu'au cristal.

II.2.2.1. Résistance dans le film

Entre la phase fluide et la surface des particules se situe une résistance diffusionnelle convective, qu'on peut représenter à l'aide d'un modèle de film. Le coefficient de transfert de matière correspondant est noté k_p. Sa valeur dépend des conditions hydrodynamiques régnant dans la colonne ainsi que du coefficient de diffusion du produit.

Le nombre adimensionnel qui caractérise le transfert de masse dans le film est le nombre de Sherwood :

$$Sh = \frac{2 \cdot k_p \cdot R_p}{D_m} \qquad \text{(II.3.)}$$

Plusieurs corrélations ont été proposées pour exprimer le nombre de Sherwood en fonction du nombre de Reynolds et du nombre de Schmidt :

auteurs	domaine d'application	corrélation
Ranz &Marshall [78]		$Sh = 2 + 0.6 \cdot Sc^{1/3} \cdot Re^{1/2}$ (II.4.)
Petrovic & Thodos [68]	3<Re<2000	$Sh = \frac{0.375}{\varepsilon_i} \cdot Re^{0.64} \cdot Sc^{0.33}$ (II.5.)
Wakao & Funazkri [105]	3<Re<10^4	$Sh = 2 + 1.1 \cdot Sc^{1/3} \cdot Re^{0.6}$ (II.6.)

Tableau II.2 : corrélations pour le nombre de Sherwood

avec :

$$Re = \frac{\rho_f \cdot v \cdot \varepsilon_i \cdot (2 \cdot R_p)}{\mu_f} \qquad \text{(II.7.)}$$

et

$$Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f \cdot D_m} \qquad \text{(II.8.)}$$

Wakao & Funazkri [105] ont montré que les corrélations de leurs prédécesseurs étaient erronées, du fait d'une mauvaise prise en compte de la dispersion axiale lors de l'exploitation des résultats expérimentaux : une sous-

estimation de la dispersion axiale entraîne une sous-estimation des autres coefficients de transfert pour une expérience donnée. Lorsque la dispersion axiale est correctement évaluée, la corrélation de Wakao et Funazkri permet de représenter correctement l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus.

Remarque :

Si le grain d'adsorbant n'est pas sphérique, on peut prendre un diamètre équivalent défini comme suit :

$$2 \cdot R_p = 6 \cdot \frac{\text{volume du grain}}{\text{surface externe du grain}} \qquad \text{(II.9.)}$$

II.2.2.2. Diffusion dans les macropores et mésopores

Une fois que la molécule d'adsorbat a atteint la surface des particules, elle peut alors pénétrer à l'intérieur des macropores et/ou des mésopores.
La diffusion dans les macropores est représentée par le modèle de Fick :

$$J = -D_p \cdot \varepsilon_p \cdot \frac{\partial C_p}{\partial r_p}$$

avec :

J : densité de flux de matière dans les macropores (mol m^{-2} s^{-1})
D_p : coefficient de transfert de matière dans les macropores (m^2 s^{-1})
C_p : concentration dans les macropores (mol m-3)
r_p : coordonnée radiale dans une particule (m)
ε_p : macroporosité (-)

Le mode de diffusion dans les macropores, et donc la valeur de D_p, dépendent du diamètre des pores. Ces différents modes sont présentés au cours de ce paragraphe.

II.2.2.2.1. Diffusion moléculaire

Lorsque le diamètre des pores est important par rapport à la taille de la molécule ou lorsque la pression est importante, le trajet libre moyen (la distance moyenne parcourue entre deux collisions moléculaires) est faible par rapport au diamètre du pore. La résistance au flux de matière ne provient alors que de la collision entre les molécules, ce qui signifie que le transport dans les pores n'a lieu que par diffusion moléculaire. On a donc :

$$D_p = \frac{D_m}{\tau} \qquad \text{(II.10.)}$$

avec τ : tortuosité, paramètre qui tient compte de la non-linéarité des pores (augmentation de la distance parcourue par la molécule et gradient de concentration réduit) et de la variation du diamètre du pore.

Pour un mélange binaire, et en faisant l'hypothèse des gaz parfaits, on peut estimer la diffusion moléculaire en utilisant l'équation théorique de Chapman - Enskog [81]:

$$D_m = \frac{0.00266 \cdot T^{1.5}}{P \cdot \sqrt{M_{12}} \cdot \sigma_{12}^2 \cdot \Omega^*} \qquad \text{(II.11.)}$$

avec :

T : température (K)

P : pression totale (atm)

σ_{12} : diamètre de collision (Lennard-Jones) (Å)

$$\sigma_{12}=\frac{1}{2}\cdot(\sigma_1+\sigma_2) \qquad \text{(II.12.)}$$

$$M_{12}=\frac{2}{\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}} \qquad \text{(II.13.)}$$

où M_i : masse moléculaire de l'espèce i (g mol^{-1})

$$\Omega^*=\frac{A}{T^{*B}}+\frac{C}{\exp(D\cdot T^*)}+\frac{E}{\exp(F\cdot T^*)}+\frac{G}{\exp(H\cdot T^*)} \qquad \text{(II.14.)}$$

où $$T^*=\frac{k\cdot T}{\varepsilon_{12}} \qquad \text{(II.15.)}$$

k : constante de Boltzman
A, B, C, D, E, F, G et H sont des constantes (cf. [81] p. 583)

$$\varepsilon_{12}=\sqrt{\varepsilon_1\cdot\varepsilon_2} \qquad \text{(II.16.)}$$

ε_{12} : constante de force de Lennard-Jones

La diffusivité moléculaire est donc inversement proportionnelle à la pression totale. Sa dépendance vis-à-vis de la température est comprise entre $T^{1.5}$ et T^2, selon la variation de Ω^* avec la température.
Des corrélations empiriques ont également été proposées par différents auteurs, mais les coefficients de diffusion moléculaire obtenus ne sont pas beaucoup plus précis que ceux calculés avec l'équation de Chapman & Enskog (cf.[81]).

En ce qui concerne la diffusion moléculaire dans un mélange contenant n_c espèces (n_c>2), la théorie est très complexe, et plusieurs relations sont proposées dans la littérature pour déterminer la diffusion d'un composant dans un mélange, la plus simple d'entre elles étant la relation de Blanc (cf.[81]) :

$$\frac{D_{1m}}{1-x_1}=\left(\sum_{j=2}^{n_c}\frac{x_j}{D_{1j}}\right)^{-1} \qquad \text{(II.17.)}$$

Les variations de la diffusivité dues à la présence des autres espèces sont généralement faibles, on peut donc en première approximation supposer que la diffusivité ne dépend pas de la composition du mélange sans commettre d'erreur importante.

II.2.2.2.2. Diffusion de Knudsen

Lorsque le diamètre des pores est de l'ordre de grandeur de la taille de la molécule, ou lorsque la pression est faible, le trajet libre moyen est plus important que le diamètre du pore, ce qui signifie que les collisions entre les molécules et la paroi du pore sont plus fréquentes que les collisions des molécules entre elles. La résistance au flux de matière provient alors de la collision entre les molécules et la paroi du pore, ce qu'on appelle la diffusion de Knudsen.

Dans le régime de Knudsen, chaque espèce diffuse indépendamment, et la diffusivité est donc indépendante de la composition du mélange et de la concentration totale du mélange gazeux.

La diffusivité de Knudsen dépend de la température, et on peut l'estimer grâce à la loi théorique suivante :

$$D_K = 9700 \cdot r_{pore} \cdot \left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(II.18.)}$$

avec
r_{pore} : rayon moyen du pore (cm)
T : température (K)
M : masse moléculaire (g mol^{-1})

II.2.2.2.3. Régime transitionnel

Il existe évidemment un certain nombre de conditions expérimentales pour lesquelles la diffusion moléculaire et la diffusion de Knudsen sont toutes deux significatives. La diffusion moléculaire peut par exemple être dominante dans les pores les plus larges, alors que la diffusion de Knudsen est dominante dans les pores les plus petits. Dans ce cas, les collisions avec la paroi et les collisions entre molécules contribuent toutes deux à la résistance diffusionnelle. On se trouve alors en régime transitionnel et on a :

$$\frac{1}{D_T} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_m} \qquad \text{(II.19.)}$$

$$\text{avec } D_p = \frac{D_T}{\tau} \qquad \text{(II.20.)}$$

II.2.2.2.4. Diffusion de Poiseuille

En présence d'un gradient de pression autour d'une particule, l'écoulement supposé laminaire à travers les macropores contribue à augmenter la quantité de matière transportée. Formellement, on peut définir un coefficient de diffusion comme suit :

$$D_{po} = \frac{P \cdot r_{pore}^2}{8 \cdot \mu_f} \qquad \text{(II.21.)}$$

avec :

D_{po} : coefficient de diffusion de Poiseuille (m^2 s^{-1})
P : pression absolue (Pa)
μ : viscosité (Pa s)
r_{pore} : rayon moyen des pores (m)

$$D_p = \frac{D_{po}}{\tau}$$

En lit fixe, cet effet est généralement négligeable, car la perte de charge autour d'une particule est négligeable.
Par contre, cet effet peut exister dans les procédés cycliques, lors des phases de pressurisation et dépressurisation. Ce sont alors les variations temporelles de pression qui peuvent provoquer des écoulements internes.

II.2.2.2.5. Diffusion de surface

La diffusion moléculaire et la diffusion de Knudsen décrivent toutes deux la diffusion des molécules dans les pores en phase gazeuse. Mais il est quelquefois indispensable de tenir compte de la diffusion des molécules adsorbées sur la surface des macropores, appelée diffusion de surface et notée D_S.
La contribution de D_s à la diffusivité totale peut ne pas être négligeable, malgré la faible mobilité des molécules adsorbées, lorsque l'épaisseur de la couche adsorbée est importante, c'est-à-dire lorsque la température est proche de la température d'ébullition de l'espèce étudiée, et lorsque le rayon des pores est faible. Dans ce cas, la

diffusion en phase gazeuse peut être attribuée entièrement à la diffusion de Knudsen, ce qui simplifie l'expression de la diffusivité globale [83] :

$$D_p = \frac{D_K + \left(\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p}\right) \cdot K \cdot D_S}{\tau} \qquad \text{(II.22.)}$$

Contrairement aux autres modes de diffusion présentés ci-dessus, la diffusion de surface est un processus activé, analogue à la diffusion dans les micropores, dont la dépendance vis-à-vis de la température peut être corrélée par une équation de Eyring :

$$D_S = D_S^* \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \qquad \text{(II.23.)}$$

II.2.2.3. Diffusion dans les micropores d'un solide zéolithique

On distingue en général la diffusivité effective, ou diffusivité de Fick (D_c), qui relie la densité de flux au gradient de concentration et le coefficient d'auto-diffusion (D), qui représente le mouvement d'une molécule dans des conditions d'équilibre, c'est à dire en l'absence de gradient de concentration. Lorsque la concentration tend vers 0, c'est à dire lorsqu'on se rapproche du domaine de Henry, ces deux notions se rejoignent, et on a alors $D=D_c$. L'auto-diffusion ne tient donc compte que des interactions entre la molécule et le solide, alors que la diffusivité effective englobe également les interactions des molécules entre elles.

II.2.2.3.1. Auto-diffusion

Il est généralement admis que la diffusion dans les zéolithes est un processus activé qui peut être représenté par une équation de type Eyring :

$$D = D^* \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \qquad \text{(II.24.)}$$

Le caractère activé de cette diffusion s'explique par la forte affinité entre la molécule et le solide due aux phénomènes d'adsorption : pour passer d'un site d'adsorption à un autre, la molécule doit accumuler suffisamment d'énergie pour vaincre les forces qui la lient au solide. De manière générale, on relie l'énergie d'activation à un potentiel énergétique que la molécule doit forcément franchir pour atteindre le site suivant. On peut donc l'interpréter comme une probabilité de saut de la molécule. Le facteur pré-exponentiel est quant à lui relié à la probabilité de succès ainsi qu'à la distance totale du déplacement.

Pour représenter schématiquement ce phénomène, on peut dire que la molécule reste la plupart du temps dans une position d'équilibre, représentée sur la Figure II.5. par le fond des puits d'énergie. La différence entre l'énergie maximale en haut du puits ϕ_{max} et l'énergie minimale au fond du puits ϕ_{min} est approximativement l'énergie d'activation E_a. Lorsque la molécule accumule une énergie égale ou supérieure à l'énergie d'activation, elle peut alors sortir du puits et entrer dans une nouvelle position d'équilibre sur le site adjacent.

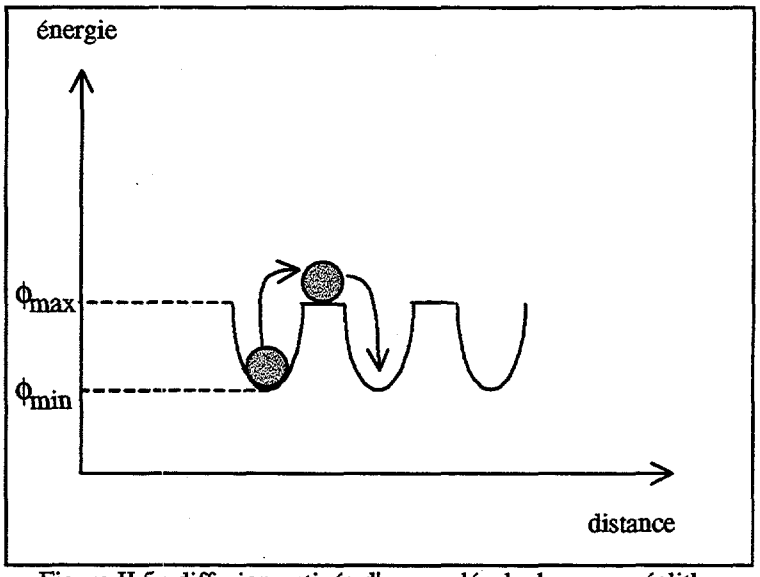


Figure II.5 : diffusion activée d'une molécule dans une zéolithe

Les positions d'équilibre sont les sites d'adsorption, et leur position dans une zéolithe donnée dépend de la nature des molécules adsorbées. La localisation des molécules sur les sites n'est pas encore établie avec certitude. Xiao & Wei [111] pensent que pour les zéolithes de type ZSM-5 (également de structure MFI comme la silicalite présentée au § II.1.5.2.) les molécules les plus encombrantes se situent à l'intersection des canaux, alors que les plus petites molécules se placent à l'intérieur des canaux.

Xiao & Wei [111] proposent que la diffusion des molécules dans les zéolithes se situe entre deux cas extrêmes, qu'ils caractérisent par deux modèles :

- Le modèle GT (Gas Translation), qui suppose que les molécules dans la zéolithe garde leur caractère gazeux, bien que le mouvement des molécules soit restreint par une barrière énergétique. Les molécules n'ont pas d'interaction très importante avec le solide et l'énergie d'activation serait alors principalement due à des contraintes structurelles, liées à la difficulté pour une molécule de taille proche du diamètre du pore de se déplacer dans le réseau solide.
- Le modèle SV (Solid Vibration) qui suppose que les molécules perdent leur caractère gazeux, à cause de leur forte interaction avec le solide. L'énergie d'activation serait alors l'énergie nécessaire pour rompre cette interaction et correspondrait à une énergie de désorption.

Notons que certains auteurs remettent en question le caractère activé de la diffusion dans les zéolithes. Ainsi, Garcia & Weisz [21] et Post & al. [69] obtiennent des coefficients d'auto-diffusion constants en fonction de la température, après correction par la constante d'adsorption K_a. Pour ces auteurs, l'apparente activation de la diffusion ne serait qu'une conséquence indirecte du caractère activé de l'adsorption, elle ne serait due qu'à l'évolution exponentielle des quantités adsorbées en fonction de la température.

II.2.2.3.2. Diffusivité effective d'une espèce unique dans un solide

La diffusivité effective relie la densité de flux de molécules dans la zéolithe au gradient de concentration par l'équation de Fick :

$$N = -D_c(q,T)\cdot\frac{\partial q}{\partial z} \qquad \text{(II.25.)}$$

La loi de Fick est en générale valide pour les gaz et les liquides isotropiques. Mais ce n'est pas le cas pour les zéolithes, car la diffusivité peut dépendre de la nature des pores et de la direction du flux. De plus, lorsque la zéolithe est fortement chargée, les canaux peuvent être bloqués. On peut donc s'attendre à une variation de la diffusivité en fonction de la concentration.

Expérimentalement, une variation de la diffusivité avec la concentration a effectivement été observée, avec des tendances totalement différentes selon les systèmes étudiés. On trouve par exemple dans la littérature des résultats montrant que :

- la diffusivité augmente avec la concentration (Xiao & Wei [112], Qureshi & Wei [71], Kapteijn & al. [47], Ruthven & Loughlin [87]),
- la diffusivité diminue avec la concentration (Cavalcante & Ruthven [8], Karger & Ruthven [48]),
- la diffusivité est constante en fonction de la concentration (Yucel & Ruthven [116]).

Ces phénomènes sont encore mal compris, et on est encore incapable à l'heure actuelle de prédire la cinétique de transport d'une molécule donnée. Néanmoins, quelques théories existent, qui permettent au moins la modélisation des phénomènes observés.

On explique généralement le premier comportement (augmentation de la diffusivité en fonction de la concentration) par la loi dite " de Darken ". Celle loi, issue de la thermodynamique irréversible, se base sur le fait que la force motrice réelle de la diffusion est le gradient de potentiel chimique (et non de concentration) :

$$N = -L \cdot q \cdot \frac{\partial \mu_s}{\partial r_c} \qquad \text{(II.26.)}$$

avec :
L : coefficient « phénoménologique » d'Onsager ou mobilité (mol m^2 J^{-1} s^{-1})
q : concentration en phase adsorbée (mol m^{-3})
μ_s : potentiel chimique de l'adsorbat dans le solide (J mol^{-1})

L'expression du potentiel chimique dans le solide en fonction des variables d'état du système n'est pas connue. On écrit donc que lorsque la phase adsorbée est en équilibre avec la phase fluide, on a par définition $\mu_s = \mu_g$.

Or, pour un gaz parfait, la relation entre le potentiel chimique et la pression peut s'écrire :

$$\mu_g = \mu_0 + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \qquad \text{(II.27.)}$$

Cela revient à exprimer le potentiel chimique dans le solide en fonction d'une pseudo phase fluide avec lequel il serait en équilibre.

En remplaçant l'expression du potentiel chimique (II.27.) dans l'équation (II.26.), on obtient :

$$N = -L \cdot R \cdot T \cdot \frac{\partial \ln p}{\partial r_c} \qquad \text{(II.28.)}$$

or

$$\frac{\partial \ln p}{\partial r_c} = \frac{\partial \ln p}{\partial \ln q} \cdot \frac{\partial \ln q}{\partial r_c} \qquad \text{(II.29.)}$$

d'où

$$N = -L \cdot R \cdot T \cdot \frac{\partial \ln p}{\partial \ln q} \cdot \frac{\partial q}{\partial r_c} \qquad \text{(II.30.)}$$

En comparant les équations (II.30.) et (II.25.), on obtient la relation entre la diffusivité effective D_c et l'auto-diffusion D :

$$D_c = L \cdot R \cdot T \cdot \frac{\partial \ln(p)}{\partial \ln(q)} = D \cdot \frac{\partial \ln(p)}{\partial \ln(q)} \qquad \text{(II.31.)}$$

Pour les isothermes de type Langmuir, l'équation (II.31.) devient :

$$D_c = \frac{D}{1-\theta} \qquad \text{(II.32.)}$$

où θ est la fraction de sites de l'adsorbant occupés par l'adsorbat. Lorsque θ tend vers 0 (à faible concentration), la diffusivité effective est égale au coefficient d'auto-diffusion.
L'équation (II.32.) prédit donc une augmentation de la diffusivité effective avec la concentration. Mais ceci ne permet pas d'expliquer le second comportement observé, c'est à dire la diminution de la diffusivité effective avec la concentration. Une explication proposée par Wei [109] est que l'énergie d'activation diminuerait lorsque la fraction adsorbée augmente, car la structure du solide subirait une déformation. Ce phénomène entraînerait une augmentation de la diffusivité à fortes concentrations lorsque les molécules sont de tailles comparables à celle des pores, et une diminution de la diffusivité lorsque les pores sont beaucoup plus grands que les molécules.

II.2.2.3.3. Diffusion effective pour un mélange dans un solide

Lorsqu'un mélange gazeux diffuse dans un solide deux types d'interactions peuvent survenir :
- interactions entre les molécules et le solide,
- interaction entre les molécules de l'espèce étudiée et les molécules des autres espèces.

Pour simuler des courbes de perçages de mélanges, il est très fréquent de ne pas tenir compte de la dernière interaction. Cela revient à écrire l'équation (II.31.) pour chacun des composants. Cette approche, mathématiquement assez simple, ne permet malheureusement pas toujours de représenter correctement le comportement du lit.

Krishna & al. [49] [50] [51] ont donc proposé une alternative, qui tient compte des interactions entre les molécules des différentes espèces. L'idée est d'utiliser la théorie de Maxwell-Stefan, se basant sur le principe du " Dusty Gas model ". Les hypothèses de base de cette théorie sont les suivantes :
- La force motrice de la diffusion est le gradient de potentiel chimique.
- Les sites vacants du solide sont considérés comme une pseudo espèce immobile.

Considérons un mélange de n_c composants diffusant dans un solide. Les forces de friction qui s'exercent sur une molécule de l'espèce i proviennent à la fois des molécules des autres espèces et du solide, considéré comme une $n_c+1^{\text{ème}}$ espèce. Le gradient de potentiel chimique est la force motrice qui permet de vaincre ces forces de friction.

A l'équilibre des forces et pour un mélange à n_c composants, on obtient ainsi l'équation suivante :

$$\underbrace{-\nabla\mu_{si}}_{\text{force motrice}} = \underbrace{R\cdot T\cdot\sum_{j=1}^{n_c}\theta_j\cdot\frac{v_i - v_j}{D_{ij}}}_{\text{frottement entre le composé i et les composés j}} + \underbrace{R\cdot T\cdot\theta_{n_c+1}\cdot\frac{v_i - v_{n_c+1}}{D_{i,n_c+1}}}_{\text{frottement entre le composé i et le solide}} \qquad i = 1,2,\ldots,n_c \qquad \text{(II.33.)}$$

D_{ij} : diffusivité de Maxwell-Stefan de contre-diffusion, qui représente le frottement entre le composé i et le composé j ($m^2\ s^{-1}$)
$D_i = D_{i,n_c+1}$: diffusivité de Maxwell-Stefan du composé i, représentant le frottement entre le composé i et la paroi ($m^2\ s^{-1}$)
θ_j : fraction de surface occupée par le composé j (-)
v_i : vitesse de diffusion du composé i ($m\ s^{-1}$)

Sachant que la densité de flux du composé i peut s'écrire

$$N_i = q_s\cdot\theta_i\cdot v_i \qquad \text{(II.34.)}$$

et que le solide est stationnaire

$$v_{n_c+1} = 0 \tag{II.35.}$$

on a alors :

$$-\frac{\theta_i}{R \cdot T} \cdot \nabla \mu_{si} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n_c} \frac{\theta_j \cdot N_i - \theta_i \cdot N_j}{q_s \cdot D_{ij}} + \frac{N_i}{q_s \cdot D_i} \qquad i = 1,2,\ldots,n_c \tag{II.36.}$$

avec :
N_j : densité de flux molaire de l'espèce j (mol m^{-2} s^{-1})
q_s : quantité à saturation en phase adsorbée (mol m^{-3})

Le calcul de μ_{si} est toujours mené à partir des données d'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide, toujours supposée être un gaz parfait . On peut écrire :

$$\mu_{si} = \mu_{gi} = \mu_0 + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_i(\theta_1, \cdots, \theta_{n_c})}{p_0}\right) \tag{II.37.}$$

L'équation (II.36.) peut s'écrire sous forme matricielle de dimension n_c, ce qui nous donne :

$$-q_s \cdot [\Gamma] \cdot (\nabla\theta) = [B] \cdot (N) \tag{II.38.}$$

avec :

$$\Gamma_{ij} = \theta_i \cdot \frac{\partial \ln p_i}{\partial \theta_j} \qquad i, j = 1,2,\ldots,n_c \tag{II.39.}$$

$$B_{ii} = \frac{1}{D_i} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n_c} \frac{\theta_j}{D_{ij}} \qquad i = 1,2,\ldots,n_c \tag{II.40.}$$

$$B_{ij} = -\frac{\theta_i}{D_{ij}} \qquad i, j = 1,2,\ldots,n_c \tag{II.41.}$$

L'interaction entre les phénomènes de diffusion des différents adsorbats se fait donc par l'intermédiaire :
- des coefficients de contre-diffusion D_{ij},
- de l'isotherme d'adsorption, qui relie entre elles les différentes fractions adsorbées θ_i.

Pour une isotherme de type Langmuir, les éléments de la matrice [Γ] se simplifient de la manière suivante :

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + \frac{\theta_i}{1 - \theta_t} \tag{II.42.}$$

avec $\theta_t = \sum_i \theta_i$

La relation entre la diffusivité effective et la diffusivité de Maxwell Stefan est alors :

$$[D_c] = [B]^{-1}[\Gamma] \tag{II.43.}$$

avec :

$$(N) = -q_s \cdot [D_c] \cdot (\nabla\theta) \tag{II.44.}$$

Pour un seul composant, l'équation (II.44.) est strictement équivalente à l'équation (II.30.).

Comme la résolution mathématique de l'équation (II.38.) est complexe, son utilisation dans un modèle n'est valable que si elle apporte une nette amélioration dans la représentation des résultats expérimentaux.

Van den Broeke & al. [100] ont comparé des simulations issues de différents modèles avec des courbes de perçage expérimentales. Il apparaît que le modèle basé sur la théorie de Maxwell-Stefan permet effectivement une meilleure représentation des résultats expérimentaux. Toutefois, ces auteurs montrent que l'influence des coefficients de contre-diffusion D_{ij} est faible : la différence entre les courbes obtenues avec ou sans contre-diffusion est insuffisante pour justifier l'utilisation d'un modèle aussi complexe. Cela signifie que, au moins dans les conditions de cette étude, l'amélioration apportée provient principalement de la matrice [Γ].

II.2.3. Ecoulement extra-granulaire

L'hydrodynamique de l'écoulement dans les lits fixes a été longuement étudiée (voir par exemple [53] et [13]). Cet écoulement fait intervenir deux phénomènes (cf. Figure II.1.) :

- Le fluide traverse la colonne par suite des forces convectives dues au pompage, selon un mouvement d'ensemble à la vitesse moyenne v.
- En fait, la vitesse du fluide n'est pas uniforme dans une section droite. On représente la dispersion de l'écoulement à l'aide de la notion de coefficient de dispersion axiale.

La nécessité de tenir compte de cette dispersion rend impossible la représentation du lit par un écoulement piston pur, sauf dans le cas où la dispersion est négligeable.
Deux modes de représentation sont donc couramment utilisés pour l'écoulement dans les lits fixes : le réacteur piston avec dispersion axiale et la série de Réacteurs Parfaitement Agités Continus (RPAC).

II.2.3.1. Ecoulement piston avec dispersion axiale

Ce modèle tient compte de la dispersion en ajoutant au terme représentant l'écoulement piston classique un terme analogue à la relation de Fick. Le bilan matière sur la phase fluide pour un composant i devient alors :

$$-D_L \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{\partial (v \cdot C_i)}{\partial z} + \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{N_i}{\varepsilon_i} = 0 \qquad \text{(II.45.)}$$

où D_L est le coefficient de dispersion axiale en $m^2\ s^{-1}$, supposé commun à toutes les espèces.

Selon la géométrie du lit, les conditions limites à l'entrée et à la sortie peuvent varier (cf. Villermaux [104]).

De nombreuses corrélations existent, qui permettent d'estimer le coefficient de dispersion axiale selon la géométrie et le régime hydrodynamique du lit (voir Langer & al. [53], et Ruthven [83]).

<u>Particules non poreuses</u>

Si on néglige les effets dus à la non-uniformité de l'amoncellement des particules dans le lit, deux mécanismes principaux contribuent à la dispersion axiale : la diffusion moléculaire, toujours présente, et le brassage provenant de la séparation et de la recombinaison des flux autour de la particule d'adsorbant.

On peut supposer en première approximation que ces deux effets sont additifs.

En régime turbulent (Re>10), on a :

$$D_L = \gamma_1 \cdot D_m + \gamma_2 \cdot 2 \cdot R_p \cdot v \qquad \text{(II.46.)}$$

avec :

$$\gamma_1 = 0.45 + 0.55 \cdot \varepsilon \qquad \text{(II.47.)}$$
$$\gamma_2 \approx 0.5$$

En régime intermédiaire (entre laminaire et turbulent), l'équation (II.46.) prédit des coefficients de dispersion axiale inférieurs aux valeurs expérimentales. Edwards & Richardson [15] ont donc proposé :

$$\frac{D_L}{2\cdot v\cdot R_p}=\gamma_1\cdot\frac{D_m}{2\cdot v\cdot R_p}+\frac{1}{Pe'_\infty\cdot\left(1+\beta\cdot\gamma_1\cdot\frac{D_m}{2\cdot v\cdot R_p}\right)} \qquad \text{(II.48.)}$$

avec :

$\gamma_1 = 0.73$
$\beta = 13.0$
$Pe'_\infty = 2.0$ pour $R_p > 0.15$ cm
$Pe'_\infty \approx 3.35\cdot R_p$ pour $R_p < 0.15$ cm

Particules poreuses

Si l'adsorption à l'intérieur de la particule est suffisamment rapide et intense, le profil de concentration à travers la particule devient asymétrique, et le transport à travers le solide peut être une contribution supplémentaire à la dispersion axiale [105]. Cet effet est important seulement pour des nombres de Reynolds faibles, car en régime turbulent, le mélange est suffisamment important pour assurer une concentration uniforme au bord de chaque particule.
Il n'existe pas de corrélation dans le cas général pour représenter ce phénomène, mais il est important de se rappeler que pour des espèces fortement adsorbées et en régime laminaire, la dispersion axiale peut être beaucoup plus importante que celle prédite par la corrélation de Edwards & Richardson (équation (II.48.))[15].

II.2.3.2. Cascade de cuves parfaitement agitées

Originellement conçue par Martin & Synge [61] et développée par Villermaux [103], cette approche consiste à représenter l'écoulement extra-granulaire par un nombre fini de Réacteurs Parfaitement Agités Continus. Chaque réacteur a la même section que la colonne et sa longueur est notée l (cf. Figure II.6.).

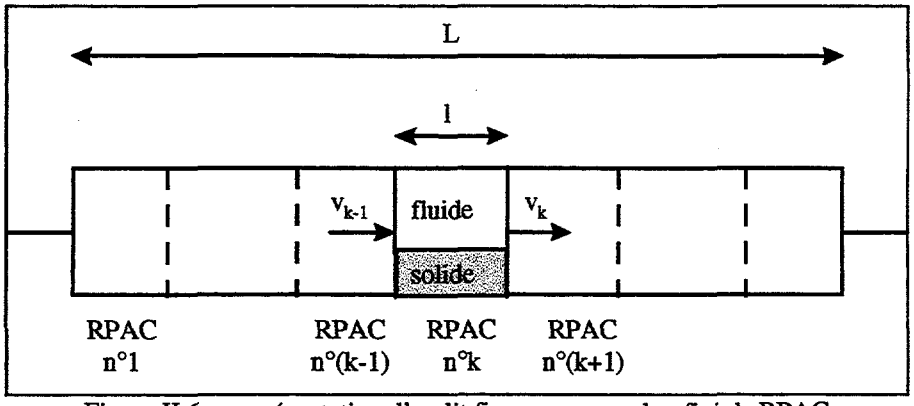


Figure II.6. : représentation d'un lit fixe par un nombre fini de RPAC

Pour obtenir le modèle du réacteur, on effectue le bilan matière sur chacun des RPAC, et on obtient pour chaque composant i :

$$\frac{\partial C_{ik}}{\partial t}+\frac{v_k}{l}\cdot C_{ik}-\frac{v_{k-1}}{l}\cdot C_{ik-1}+N_i=0 \qquad \text{(II.49.)}$$

avec :

v_k : vitesse du fluide à la sortie du RAPC n°k (m s^{-1})
C_{ik} : concentration en composant i dans le réacteur k (mol m^{-3})
N_i : flux de composant i entre la phase fluide et la phase solide (mol m^{-3} s^{-1})

Cette représentation, apparemment moins réaliste physiquement, a l'avantage de faire le lien avec les théories classiques des procédés à contre-courant. Elle est néanmoins assez peu utilisée dans la littérature relative aux procédés de séparation.

II.2.3.3. Equivalence des deux modes de représentation

Dans le cas d'un système linéaire (ce qui implique en particulier une vitesse constante), on peut montrer que le nombre de réacteurs nécessaires pour représenter l'écoulement dans la colonne est directement fonction de la dispersion axiale du lit [103] :

$$N_R = \frac{v \cdot L}{2 \cdot D_L} = \frac{Pe}{2} \qquad \text{(II.50.)}$$

Si N_R est suffisamment important (>10), les résultats obtenus avec les deux modèles sont quasiment équivalents. En dessous de cette valeur, les deux représentations donnent des résultats différents. Il est toutefois assez rare que le nombre de Pe soit inférieur à 20 dans les lits fixes industriels.

II.2.4. Le transfert de chaleur

II.2.4.1. Transfert de chaleur entre le fluide et la particule

Les transports convectifs de masse et de chaleur sont dus aux mêmes mécanismes. Si on élimine la contribution du rayonnement, qui est généralement faible, on peut faire l'analogie de Chilton-Colburn entre le transfert de matière et le transfert de chaleur :

$$Nu \equiv \frac{2 \cdot U_p \cdot R_p}{\lambda_f} \equiv Sh \equiv \frac{2 \cdot k_p \cdot R_p}{D_m} \qquad \text{(II.51.)}$$

$$Pr \equiv \frac{C_{pf} \cdot \mu_f}{\lambda f} \equiv Sc \equiv \frac{\mu_f}{\rho_f \cdot D_m} \qquad \text{(II.52.)}$$

Soit, en utilisant la corrélation de Wakao & Funazkri [105]:

$$Nu = 2.0 + 1.1 \cdot Pr^{1/3} \cdot Re^{0.6} \qquad \text{(II.53.)}$$

II.2.4.2. Coefficient de dispersion thermique axiale

Le caractère dispersé de l'écoulement se traduit aussi dans l'expression des bilans d'énergie. On peut définir un coefficient de dispersion thermique axiale comme suit :

$$\lambda_L = C_{pf} \cdot D_L \cdot \rho_f \qquad \text{(II.54.)}$$

II.2.4.3. Transfert de chaleur entre le fluide et la paroi

La résistance au transfert de chaleur entre le fluide et l'extérieur de la colonne peut être représentée comme la somme des résistances internes, externes et de la paroi :

$$\frac{1}{d \cdot U_w} = \frac{1}{d \cdot U_i} + \frac{1}{d_e \cdot U_e} + \frac{e}{\lambda_w \cdot d_{ml}} \qquad \text{(II.55.)}$$

Le coefficient de transfert de chaleur à la paroi interne peut être estimé à partir de la corrélation de Leva [55] :

$$Nu_i \equiv \frac{U_i \cdot d}{\lambda_f} = 0.813 \cdot Re^{0.19} \cdot \exp\left(-\frac{12 \cdot R_p}{d}\right) \qquad \text{(II.56.)}$$

A la paroi externe, le refroidissement se fait par convection naturelle. On peut donc trouver des corrélations pour U_e dans la littérature générale concernant les transferts de chaleur.

Pour les colonnes en métal, la conduction de la paroi peut être négligée.

II.3. Modélisation générale

II.3.1. Les principaux modèles utilisés

L'objectif de ce chapitre est de recenser et d'étudier les différents modèles proposés pour représenter l'adsorption en lit fixe. Nous nous limiterons toutefois à la séparation de produits en phase gazeuse.
La modélisation d'un procédé d'adsorption en lit fixe consiste à décrire mathématiquement l'ensemble des processus physiques qui se produisent à l'intérieur du lit, c'est-à-dire des bilans matière et de chaleur le long du lit, pour la phase fluide et pour la (les) phase(s) solide(s). La modélisation d'un lit fixe dépend donc avant tout des hypothèses et simplifications effectuées.

Le choix des hypothèses d'un modèle dépend de deux critères :
- il doit représenter le plus fidèlement possible les phénomènes physiques qui interviennent dans le lit,
- il doit être le plus simple possible, afin de restreindre au maximum le temps de calcul nécessaires pour le résoudre.

Il est bien évidemment impossible de référencer ici l'ensemble des modèles décrits dans la littérature : les équations d'un modèle dépendent de l'ensemble des hypothèses effectuées, et le choix est donc immense (cf. [83]). Nous nous sommes donc contentés de faire un bref résumé des hypothèses simplificatrices fréquemment utilisées pour décrire les transferts de matière et de chaleur en précisant :
- pour quelles conditions expérimentales ces hypothèses sont réalistes,
- des références bibliographiques dans lesquelles ces hypothèses sont utilisées.

Ces informations figurent dans le Tableau II.3. Nous y avons inclus trois possibilités de représentation de la résistance au transfert de matière l'adsorbant :
- modèle de Fick, décrit au paragraphe II.2.2.3.2,
- modèle de Maxwell-Stefan, décrit au paragraphe II.2.2.3.3,
- modèle LDF (Linear Driving Force) ou modèle simplifié.

Le modèle simplifié, introduit pour la première fois par Glueckauf [25], consiste à remplacer le modèle global de la particule bidisperse, par un modèle plus simple, tel que :
- la variation de la quantité de i adsorbée dans la particule au cours du temps soit proportionnelle à la différence entre l'état de la phase adsorbée au temps t et son état d'équilibre avec le fluide environnant,
- le premier et le second moment des deux modèles soient les mêmes.

Il est basé sur l'hypothèse d'un composant contenu dans un inerte à très grande dilution.
On a alors :

$$N_i = (1-\varepsilon_i) \cdot \frac{\partial \overline{\overline{q}}}{\partial t} = (1-\varepsilon_i) \cdot k \cdot (q^* - \overline{q}) \qquad \text{(II.57.)}$$

avec :

ε_i : porosité interstitielle (-)
k : constante du LDF (s^{-1})
q^* : concentration en phase adsorbée à l'équilibre avec la phase fluide à la concentration C (mol m^{-3})
$\overline{q}$: valeur moyenne de la concentration en phase adsorbée q sur un cristal (mol m^{-3})

$\overline{\overline{q}}$: valeur moyenne de la concentration en phase adsorbée q sur une particule (mol m^{-3})

et

$$\frac{1}{k \cdot K} = \frac{R_p}{3 \cdot k_p} + \frac{R_p^2}{\Omega \cdot \varepsilon_p \cdot D_p} + \frac{R_c^2}{\Omega \cdot K \cdot D_c} \qquad \text{(II.58.)}$$

où

$$K = \varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) \cdot K_a \qquad \text{(II.59.)}$$

et

$$K_a = \frac{\partial q}{\partial C} \qquad \text{(II.60.)}$$

Ce modèle simplifié revient à considérer une particule ne contenant qu'une phase adsorbée à concentration uniforme, à laquelle on associe une résistance globale qui tient compte de l'ensemble des résistances au transfert de masse (film + micropores + macropores). Les différentes résistances sont donc agrégées pour n'en former plus qu'une.

	Pas de résistance au transfert de matière : diffusion et convection très rapides (modèles d'équilibre)	Résistance au transfert de matière non négligeable		
		LDF cas linéaire : pas de grosses variations de concentration	Fick	Maxwell Stefan
Lit isotherme : très grande dilution et/ou ΔH faible et/ou régulation de la température du lit	• Nataraj & Wankat [65] • Fernandez & Kenney [20] • Shirley & Lemcoff [93]	• Hassan & al. [29] • Raghavan & Ruthven [76] • Raghavan & al. [72] • Hassan & al. [30] • Battrum & Thomas [2]	• Ragahavan & al. [73] • Shin & Knaebel [92]	• Farooq & al. [18] • Farooq & Ruthven [19] • Van Den Broeke & Krishna [100]
Lit non isotherme		• Wong & Niedzwiecki [110] • Mutasim & Bowen [64] • Hwang & al. [40] • Ikeda [43]	• Raghavan & Ruthven [74] • Yang & Doong [114]	

Tableau II.3 : résumé des différents modèles de la littérature pour les lits fixes.

Bien sûr, chacun des modèles contenus dans le Tableau II.3 peut également varier selon des critères tels que le niveau de porosité du solide (mono ou bidisperse), la modélisation choisie pour les équilibres d'adsorption, la variation ou non de la pression et de la vitesse du fluide le long de la colonne, l'expression des résistances thermiques, la modélisation de l'écoulement extra-granulaire, etc... Chaque auteur a en fait adapté son modèle aux caractéristiques du système étudié et à ses objectifs.

Notons que nous n'avons pas trouvé de référence de modèle non isotherme et basé sur les équations de Maxwell-Stefan.

II.3.2. Les méthodes de résolution

Les modèles de lits fixes sont en fait des systèmes d'équations aux dérivées partielles (EDP), qui mettent en jeu plusieurs variables indépendantes : les variables d'espace et de temps. Nous allons dans ce paragraphe présenter les deux familles de méthodes utilisées pour résoudre ce type de systèmes :

- résolution analytique,
- résolution numérique.

II.3.2.1. Résolution analytique

Lorsque le système est isotherme et l'équilibre thermodynamique est linéaire, il est possible d'obtenir l'expression analytique de la concentration en fonction de l'espace et du temps, quelles que soient les hypothèses effectuées concernant la résistance au transfert de matière. Ruthven [83] propose ainsi un résumé des solutions analytiques calculées pour une variété de système linéaire.
En général ces solutions ne sont pas explicites, sauf dans le cas où les conditions limites sont simples.

Avec les progrès de l'informatique, l'intérêt de la résolution analytique des modèles de lits fixes a largement décrû, et elle ne reste valable que pour les modèles les plus triviaux. Notons que sans aller jusqu'à calculer la solution complète d'un problème, l'approche analytique, en particulier par l'utilisation de la transformation de Laplace, permet de connaître les expressions des moments des courbes de perçage. Ces expressions restent très utiles pour l'exploitation des résultats expérimentaux.

II.3.2.2. Résolution numérique

On peut trouver dans l'ouvrage de Le Pourhiet [54] une approche complète des méthodes de résolution numérique des EDP.

L'idée de base des méthodes de résolution numérique est de procéder à une approximation de la représentation spatiale du problème. On réduit alors le modèle à un système d'équations qui ne dépend plus que du temps (équations différentielles ordinaires) et qu'il est donc possible d'intégrer par une méthode quelconque.

Il existe deux méthodes principales d'approximation de la dimension spatiale, qui diffèrent radicalement de part leur principe même :

- les méthodes dites " d'approximation d'équations ",
- les méthodes dites " d'approximation de solutions ".

La Figure II.7, issue de la référence [54], résume rapidement les principes de ces deux catégories de méthodes.

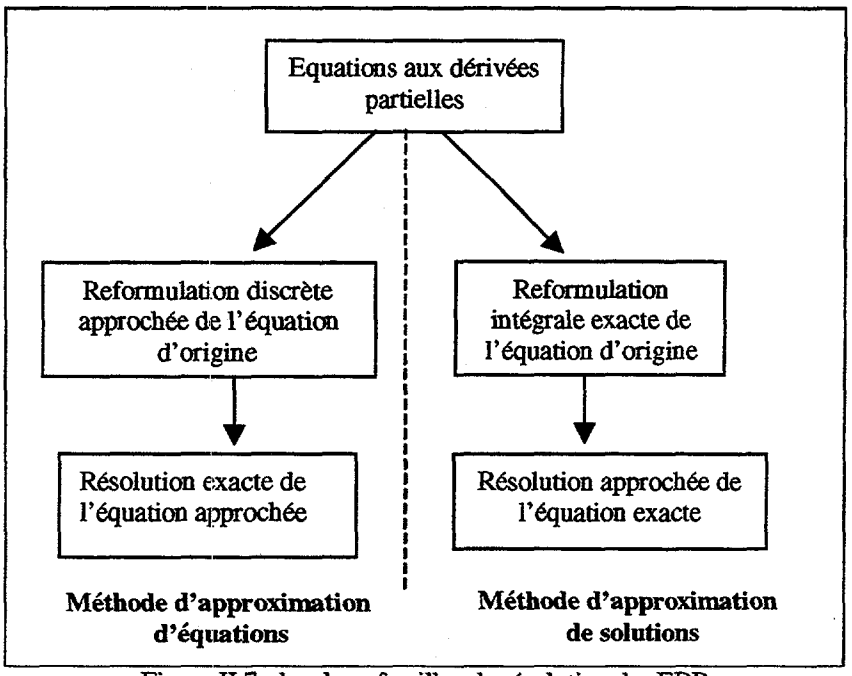


Figure II.7 : les deux familles de résolution des EDP

II.3.2.2.1. Les méthodes d'approximation d'équations

Ces méthodes, également appelées " approximation de structure " ou " aux différences finies ", consistent en une discrétisation de l'espace étudié. On ne fait donc aucune hypothèse sur la forme de la solution, ce sont les dérivées partielles en fonction de l'espace qui sont approchées sur chacune des subdivisions par la formule de Taylor. Il existe différents schémas de discrétisation : explicite, implicite, etc...
Cette méthode est par exemple utilisée par les auteurs suivants : Doong & Yang [14], Tsai & al. [99], Mutasim & Bowen [64], Carter & Wyszynski [6], Sun & al. [94] [95].

II.3.2.2.2. Les méthodes d'approximation de solutions

Pour cette catégorie de méthodes, on impose *a priori* une certaine forme pour l'évolution en fonction de l'espace de la variable d'état (polynomiale, exponentielle, etc...). L'approximation se situe donc dans la forme même de la solution, alors que l'équation garde sa forme initiale.
On peut dès lors calculer explicitement les dérivées partielles en fonction de l'espace de la variable d'état, et les reporter dans les équations. Les méthodes des collocations (cf. Villadsen & Michelsen [102]) et des éléments finis sont des exemples de méthodes par approximation de solution.
Hassan & al. [29], Shin & Knaebel [92], Lu & Rodrigues [56], Raghavan & al. [73], Farooq & Ruthven [19], ont utilisé la méthode des collocations orthogonales pour résoudre leurs modèles.
Notons qu'il existe également des méthodes de collocations sur des éléments finis : l'espace est divisé en un certain nombre d'éléments reliés par des conditions limites, sur lesquels la méthode des collocations est appliquée. Certains auteurs proposent de faire varier en cours d'intégration les frontières de ces éléments afin d'optimiser le temps de calcul (méthodes des éléments finis mobiles [34][46][77][89][90]).

II.3.2.2.3. Efficacité des méthodes

Il n'existe évidemment pas en absolu de bonnes et de mauvaises méthodes, sachant que les deux techniques permettent de résoudre efficacement les systèmes d'EDP qui constituent les modèles de lits fixes.
Il est toutefois possible de comparer les deux méthodes en terme de précision des résultats et de temps de calcul. Ces deux notions sont évidemment liées, car plus on souhaite une solution précise, plus le temps de calcul sera long.

Raghavan & al. [72] ont comparé les résultats obtenus avec la méthode des collocations orthogonales et la méthode des différences finies pour résoudre un modèle isotherme et linéaire. Leur conclusion est que, dans ce cas, la méthode des collocations permet de résoudre le système en trois fois moins de temps que la méthode des différences finies, pour une précision comparable. Seuls 15 points de collocations ont été nécessaires, alors que l'espace a du être divisé en trente intervalles pour les différences finies.
Notons toutefois que ce résultat n'est pas forcément valable pour tous les jeux de paramètres et pour tous les modèles.

II.4. Méthodes expérimentales de détermination des paramètres d'adsorption et de diffusion

Au cours ce paragraphe, nous allons répertorier les différentes méthodes utilisées pou déterminer expérimentalement les paramètres utilisés dans les modèles de lits fixes, c'est à dire principalement :
- les équilibres thermodynamiques d'adsorption,
- les divers coefficients de transfert de matière.

Nous ne détaillerons ici que les méthodes dites macroscopiques.

II.4.1. Les coefficients de transfert de matière

II.4.1.1. Un seul produit adsorbé

II.4.1.1.1. Méthode gravimétrique

On peut trouver des exemples d'utilisation de cette méthode dans les références suivantes : Ruthven & Doetsch. [84] ; Ruthven & Loughlin [87] ; Ruthven & Lee [86] ; Joly & al. [45] ; Cavalcante & Ruthven [7])

C'est la méthode la plus couramment utilisée dans la littérature pour la mesure des isothermes d'adsorption, de part sa simplicité. La méthode gravimétrique permet en effet une mesure directe des isothermes, sans nécessité d'une quelconque modélisation. Il est également possible d'accéder aux cinétiques d'adsorption à partir des courbes gravimétriques, et donc aux coefficients de diffusion, cette fois-ci par l'intermédiaire d'un modèle représentant l'évolution de la masse adsorbée en fonction du temps.

Le principe de cette méthode est le suivant :
Un échantillon de particules d'adsorbant, placé sur une balance dans un réacteur fermé, est initialement à l'équilibre avec un mélange d'inerte et d'adsorbat de composition connue. On fait subir à la pression partielle de l'adsorbat un échelon de faible amplitude, et on mesure la variation de la masse de l'échantillon au cours du temps.

En annexe 2 se trouvent les expressions des courbes de prise de masse, dites "uptake curves" dans la littérature de langue anglaise, en fonction des hypothèses adoptées et pour des géométries simples :
- si le volume du réacteur est suffisamment important, on peut considérer que la pression partielle en adsorbat dans le fluide ne varie pas significativement au cours de l'expérience,
- si la vitesse du fluide et/ou la chaleur d'adsorption sont faibles, on peut négliger la variation de température dans le système.

Pour déterminer l'isotherme, il suffit de mesurer la masse finale adsorbée à l'équilibre. Cette mesure permet d'accéder à un point de l'isotherme d'adsorption, qui correspond à une pression partielle en adsorbat donnée. Pour déterminer avec précision l'isotherme dans son ensemble, il est nécessaire de répéter cette opération un grand nombre de fois.

Pour déterminer les coefficients de diffusion, on minimise l'écart entre la courbe de prise de masse et les courbes théoriques répertoriées en annexe 2. On remarque que ces équations peuvent être très complexes, ce qui rend leur résolution difficile. Il est néanmoins possible de les simplifier en étudiant par exemple l'allure de la courbe lorsque qu'on se rapproche de l'équilibre ($t \rightarrow \infty$) (méthode dite « aux temps longs »), ou lorsque la quantité de produit adsorbé est encore faible ($t \rightarrow 0$) (méthode dite « aux temps courts »).

Remarque : La méthode manométrique permet également de déterminer la masse adsorbée au cours du temps par mesure de la variation de la pression en adsorbat (Huang & Fair [35]).
L'échantillon d'adsorbant est placé dans une cellule thermostatée. On introduit l'adsorbat sous forme gazeuse à une pression connue, puis on mesure la variation de cette pression au cours du temps. Lorsqu'elle s'est stabilisée, le système est à l'équilibre. Connaissant l'équation d'état du gaz, qui relie la pression au nombre de moles d'adsorbat en phase gazeuse, et la variation totale de pression mesurée, on peut calculer le nombre de moles adsorbées dans le solide. A chaque pression correspond un point de l'isotherme.

II.4.1.1.2. Méthodes chromatographiques

Détermination de la courbe de perçage ou de la courbe chromatographique

Cette méthode, également extrêmement utilisée dans la littérature, est basée sur la réponse d'un lit de zéolithe à une perturbation à son entrée. Elle ne permet pas de déterminer directement les isothermes d'adsorption, car seule la pente de ces isothermes peut être obtenue expérimentalement. Ainsi, contrairement à la méthode gravimétrique, la méthode chromatographique est le plus souvent utilisée pour déterminer coefficients de transfert de matière dans le lit.

Le principe de cette méthode est le suivant :
Une colonne d'adsorption, initialement à l'équilibre avec un mélange gazeux, subit une perturbation de la concentration d'entrée en adsorbat. On mesure ensuite la réponse dynamique à la sortie de la colonne.
Le choix de la perturbation de concentration (soit un échelon, soit une impulsion) ne dépend que des contraintes expérimentales, car les deux réponses contiennent exactement les mêmes informations.

Dans le cas où la variation de concentration à l'entrée est faible (lit isotherme et vitesse du fluide constante) et où la perturbation est un échelon, il est possible de déterminer la quantité adsorbée par bilan matière directement à partir de la courbe expérimentale, et donc sans modélisation préalable. Si la perturbation n'est pas un échelon ou si on souhaite estimer les paramètres cinétiques, alors l'utilisation d'un modèle dynamique du système est incontournable. Les paramètres cinétiques et d'équilibre sont alors évalués par comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe théorique, calculée à partir du modèle.
Pour ce faire, trois méthodes sont couramment utilisées :

1) Résolution des équations du modèle, puis recherche des paramètres qui minimisent l'écart entre la courbe expérimentale et la courbe théorique (Ikeda [43] ; Battrum & Thomas [2] ; Hassan & al. [29] ; Mutazim & Bowen [63] [64]).

2) Détermination des deux premiers moments expérimentaux de la réponse, et exploitation des relations connues entre ces moments et les paramètres recherchés.

Cette méthode, appelée "méthode des moments", est la plus couramment utilisée, car elle nécessite peu de calculs (Haq & Ruthven [26] ; Hufton & Danner [37] [38] ; Ruthven & al. [88]). Elle n'est cependant applicable que dans le cas des modèles linéaires, pour lesquels on dispose des expressions théoriques des moments. Cela signifie que les courbes expérimentales doivent être obtenues en faisant subir une très légère variation de concentration autour d'un point d'équilibre, pour rester dans le domaine linéaire.
Les hypothèses suivantes sont alors vérifiées :
- écoulement du fluide de type piston avec dispersion axiale et à vitesse constante,
- résistances dans le film externe, dans les macropores et dans les micropores constantes,
- système isotherme,
- équilibre linéaire,

- adsorbat sous forme de trace dans un inerte.

Dans ce cas, le modèle dynamique du système est linéaire, et l'on peut déterminer l'expression des deux premiers moments à l'aide de la transformée de Laplace de la solution.

La détermination de l'isotherme d'adsorption se fait par l'intermédiaire du premier moment. En effet, pour une réponse impulsionnelle, on a :

$$\mu_1 = \frac{L}{v} \cdot \left[1 + \left(\frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i} \right) \cdot K \right] \qquad \text{(II.61.)}$$

avec

$$K = \varepsilon_p + (1-\varepsilon_p) \cdot \frac{\partial q}{\partial C}$$

$$\text{et } \mu_1 \equiv \frac{\int_0^\infty C \cdot t \cdot dt}{\int_0^\infty C \cdot dt} \equiv t_R \text{ : temps de rétention moyen du produit dans le lit fixe.} \qquad \text{(II.62.)}$$

Ainsi, connaissant le temps de rétention moyen t_R, la longueur L et la porosité ε_i du lit, ainsi que la vitesse interstitielle v, l'équation (II.61.) nous permet d'accéder directement à la pente de l'équilibre d'adsorption à la température fixée. On voit donc que cette méthode ne permet pas d'accéder à la valeur de la quantité adsorbée pour une concentration dans le fluide donnée.

La détermination des paramètres cinétiques se fait par l'intermédiaire du second moment ou variance, dont l'expression en fonction des paramètres cinétiques est la suivante si $K >> \varepsilon_p$:

$$\frac{\mu_2^c}{2 \cdot \mu_1^2} \cdot \frac{L}{v} = \frac{D_L}{v^2} + \left(\frac{\varepsilon_i}{1-\varepsilon_i} \right) \cdot \left(\frac{R_p}{3 \cdot k_p} + \frac{R_p^2}{\Omega \cdot \varepsilon_p \cdot D_p} + \frac{R_c^2}{\Omega \cdot K \cdot D_c} \right) \cdot \left(1 + \frac{\varepsilon_i}{(1-\varepsilon_i) \cdot K} \right)^{-2} \qquad \text{(II.63.)}$$

Il est évident que cette unique équation ne permet pas de déterminer les quatre paramètres cinétiques inconnus, à savoir D_L, k_p, D_p, et D_c. Il est donc nécessaire d'obtenir de l'information supplémentaire.

Pour ce faire, différentes méthodes ont été proposées :

- Si on a choisi de faire l'approximation du modèle simplifié LDF (Raghavan & Ruthven [76] ; Hassan & al. [29] [30] ; Chihara & Suzuki [11] ; Mutazim & Bowen [64] ; Ikeda [43] ; Raghavan & al. [72] ; Carter & Wyszynski [6]), le problème ne se pose évidemment pas, puisque par définition on remplace les différentes résistances au transfert par une seule résistance globale k, qui conduit à la même expression du second moment (cf. équation II.58.). La méthode des moments est dans ce cas parfaitement adaptée.

- Connaissant le système adsorbat - adsorbant et les conditions expérimentales, il est parfois possible de négliger un ou plusieurs des paramètres cinétiques (Ruthven & al. [88]).

- Il existe des corrélations qui permettent d'estimer ces paramètres (cf. §II.2.2.1. et II.2.2.2.).

- Boniface & Ruthven [3] proposent d'utiliser les moments d'ordre 3 et 4.

- On peut également effectuer des expériences supplémentaires, en faisant varier la vitesse interstitielle et le rayon des particules.

Ainsi, Ruthven [83] présente une méthode qui permet d'évaluer D_L, D_c et D_p en effectuant des expériences à faibles nombres de Reynolds.
On a alors :

$$Sh \equiv 2 \cdot k_p \cdot R_p / D_m \approx 2 \qquad \text{(II.64.)}$$

et l'équation (II.63.) devient :

$$\frac{\mu_2^c}{2\cdot\mu_1^2}\cdot\frac{L}{v}=\frac{D_L}{v^2}+\left(\frac{\varepsilon_i}{1-\varepsilon_i}\right)\cdot\left(\frac{R_p^2}{3\cdot D_m}+\frac{R_p^2}{\Omega\cdot\varepsilon_p\cdot D_p}+\frac{R_c^2}{\Omega\cdot K\cdot D_c}\right)\cdot\left(1+\frac{\varepsilon_i}{(1-\varepsilon_i)\cdot K}\right)^{-2} \qquad \text{(II.65.)}$$

où la résistance au transfert externe et la résistance dans les macropores sont toutes les deux directement proportionnelles au rayon des particules R_p au carré.

La mesure de la pente de la droite

$$\frac{\mu_2^c}{2\cdot\mu_1^2}\cdot\frac{L}{v}=f\left(\frac{1}{v^2}\right) \qquad \text{(II.66.)}$$

permet d'évaluer le coefficient de dispersion axiale D_L et son intersection à l'origine représente la résistance globale au transfert de masse. Il suffit alors de faire varier le rayon R_p des particules pour séparer la contribution des micropores de la résistance globale.

Notons qu'il est également possible d'utiliser un adsorbat qui ne pénètre pas dans les micropores pour déterminer D_p.

Remarque : Le Tableau II.4 résume les avantages et les inconvénients de deux méthodes citées précédemment.

méthode	**avantages**	**inconvénients**
moments	• simplicité des calculs • pas trop d'influence du bruit expérimental (pour les deux premiers moments)	• beaucoup d'hypothèses simplificatrices • mal adaptée aux courbes non symétriques
ajustement de la courbe	• permet des modèles moins simplistes (s'adapte à des courbes non gaussiennes)	• calculs plus complexes • influence importante du bruit expérimental

Tableau II.4 : comparaison de la méthode des moments et de la méthode par ajustement

3) En tenant compte de la remarque précédente, on peut utiliser la méthode des moments pour estimer grossièrement les paramètres du modèle, puis utiliser ces données comme valeurs initiales pour la méthode d'optimisation (Shah & Oey [91]).

Utilisation d'un traceur radioactif

Le principe de cette technique ([41], [36], [5]) est très similaire à celui de la méthode chromatographique classique.
On réalise dans un lit fixe maintenu à l'équilibre avec l'adsorbat une perturbation de type impulsionnelle constituée d'un isotope radioactif de l'adsorbat. La détermination de la réponse du lit se fait par l'intermédiaire de la mesure de l'activité de l'isotope radioactif.

Le principe de la modélisation de ce système est le même qu'en chromatographie classique, mais la nature particulière de ce qui est injecté permet de simplifier les équations. En effet, comme les molécules injectées sont de même nature que celles déjà à l'équilibre avec le solide :

- aucune adsorption n'a lieu, ce qui permet d'éliminer les effets thermiques ainsi que la variation de la vitesse dans le lit ;
- les isothermes d'adsorption sont les mêmes pour les deux isotopes.

En conséquence, on peut accéder directement à la valeur de $\frac{q}{C}$ (à la place de $\frac{\partial q}{\partial C}$ pour les méthodes chromatographiques classiques). Cela permet de s'affranchir de l'étape d'intégration, et donc de limiter les incertitudes dans la détermination des isothermes.

En ce qui concerne les méthodes de détermination des paramètres par comparaison entre le modèle et les courbes expérimentales, elles sont identiques à celles utilisées pour la chromatographie classique (méthode des moments ou minimisation de l'écart entre courbes théoriques et expérimentales).

Zero Length Chromatography (ZLC)

Eic & Ruthven [16] (puis Cavalcante & Ruthven [8] ; Hufton & Ruthven [39]) proposent de modifier la méthode chromatographique classique afin de mesurer directement la diffusivité dans les cristaux D_c, en éliminant toute autre résistance au transfert de masse.
Pour ce faire, les modifications suivantes sont effectuées :

- Le lit est remplacé par une monocouche d'adsorbant (sous forme de cristaux non agglomérés), ce qui permet d'éliminer tout problème de dispersion dans le lit et de résistance dans les particules. Comme l'épaisseur du lit est très faible, la perte de charge est négligeable.
- L'échantillon est mis à l'équilibre avec l'adsorbat à une concentration externe très faible, puis l'on étudie la désorption de l'échantillon dans le domaine linéaire.
- On impose une vitesse du fluide suffisamment rapide pour éliminer toute résistance externe (tant massique que thermique). Ainsi, lors de la désorption, la concentration en adsorbat à la surface de la particule est uniformément nulle.

Ainsi défini, le problème est formellement similaire au problème de la diffusion dans une sphère avec évaporation à la surface, et la solution analytique de la courbe de désorption est la suivante :

$$\frac{C}{C_0} = 2 \cdot L \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left(-\beta_n^2 \cdot D_c \cdot t/R_c^2\right)}{\left(\beta_n^2 + L \cdot (L-1)\right)} \qquad \text{(II.67.)}$$

avec $$L = \frac{\alpha \cdot R_c}{D_c} \qquad \text{(II.68.)}$$

$$\alpha = \frac{v \cdot R_c \cdot \varepsilon_i}{3 \cdot (1-\varepsilon_i) \cdot K \cdot L} \qquad \text{(II.69.)}$$

$$\beta_n \cdot \cot \beta_n + L - 1 = 0 \qquad \text{(II.70.)}$$

Pour des temps importants, l'équation (II.67.) devient :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \approx \ln\left[\frac{2 \cdot L}{\beta_1^2 + L \cdot (L-1)}\right] - \beta_1^2 \cdot \frac{D_c \cdot t}{R_c^2} \qquad \text{(II.71.)}$$

La détermination de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite (II.71.) et l'égalité (II.70.) nous fournissent trois équations pour déterminer les trois inconnues : D_c, β_1^2, et L.

II.4.1.1.3. Comparaison entre les méthodes gravimétriques et les méthodes chromatographiques

Le choix d'une méthode expérimentale dépend du système étudié et particulièrement de :

- la vitesse de diffusion,
- la chaleur d'adsorption,
- les résistances au transfert de matière et de chaleur.

Le Tableau II.5. résume rapidement les avantages et inconvénients de chaque méthode.

méthode	avantages	inconvénients
méthode gravimétrique	• simplicité expérimentale • pas d'intrusion de la dispersion axiale	• la faible vitesse du fluide dans le réacteur peut entraîner des gradients de température (surtout lorsque la diffusion est rapide) • problèmes de précision des mesures lorsque la diffusion est rapide
méthode chromatographique classique	• meilleur transfert de chaleur (circulation rapide du fluide dans le lit) • possibilité de mesurer les diffusivités même lorsque la diffusion est rapide	• influence de la dispersion axiale (d'autant plus que le produit est fortement adsorbé) • nécessité d'utiliser des amas de cristaux (particules) pour minimiser la perte de charge, d'où l'intrusion d'une résistance des macropores
méthode chromatographique avec un traceur radioactif	• pas d'effet thermique (pas d'adsorption) • les isothermes d'adsorption sont les mêmes pour les deux isotopes • vitesse interstitielle constante (pas d'adsorption) • mesures possibles sur toute l'échelle de concentration • accès direct à la valeur de $\frac{q}{C}$, pas d'intégration nécessaire	• difficulté pour se procurer les isotopes radioactifs et les mettre en œuvre
ZLC	• transfert de chaleur et de masse très rapide entre le fluide et le solide d'où k_p et h_p négligeables • possibilité de mesurer les diffusivités internes pour des systèmes dans lesquels la diffusion est trop rapide pour être mesurée avec les autres méthodes • couche très mince d'où D_L négligeable	• nécessité d'un capteur très précis • mise en œuvre souvent difficile

Tableau II.5 : comparaison de différentes méthodes de détermination expérimentale des paramètres cinétiques

II.4.1.1.4. Autres méthodes

Un certain nombre d'autres méthodes de mesure des diffusivités ont été répertoriées, qui ne concernent pas directement notre étude, et que nous citerons uniquement pour information.

Méthode de la réponse fréquentielle : elle consiste à imposer une variation fréquentielle du volume d'un réacteur, dans lequel on a préalablement introduit l'adsorbant et une certaine pression partielle d'adsorbat, et à mesurer la variation :

- de la pression (Sun & al. [96] ; Yasuda & Yamamoto [115]),
- de la pression et de la température (Bourdin & al. [4]).

L'estimation paramétrique est réalisée par ajustement entre les résultats expérimentaux et un modèle du procédé. Théoriquement, les informations qu'on peut obtenir sont identiques avec cette méthode et avec la méthode chromatographique classique.

Méthodes basées sur des phénomènes physiques au niveau moléculaire ou méthodes microscopiques (Chen & al. [9] ; Ruthven [83]):

Ces méthodes permettent de déterminer l'autodiffusivité "self diffusivity" d'une espèce dans un solide, c'est-à-dire la diffusivité lorsqu'il n'y a pas de gradient de concentration (cf.§II.2.2.3.1).

- méthode NMR,
- méthode de relaxation,
- "Pulse Field Gradient Method".

Les coefficients de diffusion déterminés par les méthodes microscopiques sont en général supérieurs de plusieurs ordres de grandeur à ceux mesurés par les méthodes macroscopiques, et ce malgré les corrections apportées à ces dernières pour tenir compte de l'influence du gradient de concentration dans les cristaux. A l'heure actuelle, le lien entre les diffusivités issues des deux familles de méthodes n'est pas encore clairement établi.

II.4.1.2. Plusieurs produits adsorbés

II.4.1.2.1. Détermination des isothermes de mélanges

⇒ méthodes statiques

Les méthodes statiques ont été les premières utilisées pour déterminer les isothermes d'adsorption de mélanges. Par exemple, Markham & Benton [59] ont conçu une méthode volumétrique qui fonctionne de la manière suivante :

Un échantillon d'adsorbant est placé dans un récipient initialement sous vide, et dans lequel on fait circuler un mélange. Lorsque l'équilibre est atteint, on détermine la concentration en phase gazeuse du mélange qui circule, puis on isole le récipient. L'ensemble des molécules contenues dans le récipient, c'est à dire à la fois le contenu de la phase fluide et le contenu de la phase adsorbée, est alors prélevé par pompage puis analysé. On peut ainsi déterminer la composition et la quantité totale contenus dans les deux phases, pour chacun des composants du mélange intial.
Il est alors possible d'évaluer les quantités en phase adsorbée de chacun des composants du mélange par bilan matière sur le récipient à l'équilibre et isolé : la quantité du composant i adsorbée est égale à la quantité totale contenue dans le récipient à laquelle on a soustrait la quantité contenue dans la phase gazeuse.

On accède ainsi à un point de l'isotherme d'adsorption.

Les méthodes statiques ne sont pratiquement plus utilisées, principalement à cause de leur complexité expérimentale : contrairement aux méthodes chromatographiques, il est nécessaire de déterminer à la fois la concentration en phase adsorbée et en phase gazeuse.

⇒ méthode chromatographique classique

Tondeur & al. [98] proposent une généralisation à n composants de la méthode décrite au §1.2.1.2. (méthode des moments). Cette méthode avait déjà été envisagée précédemment, mais uniquement pour des mélanges binaires (Gerritse & Huber [23] ; Van der Vlist & Van der Meijden [101] ; Glover & Lau [24]).

Les hypothèses retenues par Tondeur & al. [98]sont les suivantes :

- Les moments d'ordre 0 (aire de la courbe) et 1 (temps de rétention) ne dépendent pas des paramètres cinétiques du système. Ces moments sont donc identiques à ceux obtenus dans les conditions idéales d'équilibre entre phases sans dispersion. On sait que cette hypothèse est valable pour le modèle simplifié "linear model", mais dans le cas général, cela n'a jamais été prouvé.
- La perturbation est suffisamment faible pour justifier une linéarisation autour du point de fonctionnement du système.
- La perte de charge est négligeable.
- Les gradients de température sont négligeables.
- En sortie, les pics sont expérimentalement complètement séparés les uns des autres.

Le principe est de linéariser les équations de bilans de matière dans le fluide ainsi que les isothermes autour d'un point d'équilibre, qui représente physiquement les concentrations à l'équilibre des différents constituants dans la colonne avant l'injection d'une perturbation. Cette linéarisation est valable lorsque la perturbation à l'entrée de la colonne est de faible amplitude.

Après insertion des équations des isothermes dans le bilan matière pour chaque constituant, on obtient un système de n_c-1 équations, qu'on peut mettre sous forme matricielle :

$$v \cdot \frac{\partial \hat{x}}{\partial z} + [M] \cdot \frac{\partial \hat{x}}{\partial t} = 0 \qquad \text{(II.72.)}$$

avec

$\hat{x}$: vecteur des $\hat{x}_i$

$\hat{x}_i$: déviation de la fraction molaire du composant i par rapport à d'équilibre en phase fluide

v : vitesse à l'équilibre

M est une matrice de dimension $(n_c\text{-}1) \times (n_c\text{-}1)$ définie par :

$$[M] = [I] + \frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i} \cdot \left([I] - [X^0]\right) \cdot [K] \qquad \text{(II.73.)}$$

avec :

[I] : matrice unité

$[X^0]$: matrice dont tous les éléments de la ligne i sont égaux à x_i^0

x_i^0 : fraction molaire d'équilibre du composant i en phase fluide

[K] : matrice des dérivées partielles $K_{ij} = \left(\frac{\partial q_i}{\partial C_k}\right)_{P,T,C_j} \quad j \neq k, n_c \quad i = 1,2,...,n_c$

La procédure mathématique qui permet, connaissant la matrice $[X^0]$ et la vitesse v, de déduire de la réponse du chromatographe la matrice [K] des dérivées partielles de chaque isotherme est complexe. Nous ne la décrirons pas en détail, mais une discussion générale est présentée ci-dessous.

<u>Lorsqu'un des composants est un inerte</u>, alors les dimensions des matrices $[X^0]$ et [K] sont $(n_c\text{-}1)\times(n_c\text{-}1)$. Pour résoudre le système composé des équations (II.72.) et (II.73.), $(n_c\text{-}1)\times(n_c\text{-}1)$ informations indépendantes sont donc nécessaires. Or, comme l'avait remarqué Glover & Lau [24], ainsi que Hyun & Danner [42], la mesure des temps de rétention seule n'apporte que $(n_c\text{-}1)$ information. Mais, alors que ces auteurs en déduisent que cette méthode n'est pas applicable pour plus de deux composants, Tondeur & al. proposent d'utiliser la mesure des aires des $(n_c\text{-}1)$ pics (c'est-à-dire le moment d'ordre 0), pour se procurer l'information manquante.
Tondeur & al. apportent une résolution du problème pour deux dispositions expérimentales différentes :

- Si on possède un détecteur sensible à chacun des produits utilisés, alors une seule injection permet de déterminer les $(n_c\text{-}1)$ temps de rétention correspondant à chaque perturbation, mais également les $(n_c\text{-}1)$ aires de chaque composant pour chacun de ces $(n_c\text{-}1)$ temps.
- Si on possède un détecteur permettant de déterminer uniquement la variation de la concentration globale, alors il est nécessaire de procéder à $(n_c\text{-}1)$ injections de chaque produit pur, qui permettent de déterminer les $(n_c\text{-}1)$ temps de rétention (les temps de rétention sont toujours les mêmes quelle que soit la composition des impulsions), ainsi que les $(n_c\text{-}1)$ aires pour chaque injection. Le système est alors complètement défini.

<u>Lorsque tous les composants sont susceptibles de s'adsorber</u>, les dimensions des matrices $[X^0]$ et [K] sont respectivement $(n_c\text{-}1) \times(n_c)$ et $(n_c)\times(n_c\text{-}1)$. Il manque donc $(n_c\text{-}1)$ informations.

Si n_c=2, il est possible d'utiliser la méthode de Van der Vlist & Van der Meiden [101], qui consiste à :

1. corréler les dérivées des isothermes par des polynômes du deuxième degré,

$$\frac{\partial q_1^*}{\partial C_1} = B_0 + B_1 \cdot x_1 + B_2 \cdot x_1^2 \qquad \text{(II.74.)}$$

$$\frac{\partial q_2^*}{\partial C_2} = C_0 + C_1 \cdot x_1 + C_2 \cdot x_1^2 \qquad \text{(II.75.)}$$

2. corréler la constante d'équilibre apparente par un polynôme du troisième degré,

$$K = (1-x_1)\cdot\frac{\partial q_1^*}{\partial C_1} + x_1\cdot\frac{\partial q_2^*}{\partial C_2} = A_0 + A_1\cdot x_1 + A_2\cdot x_1^2 + A_3\cdot x_1^3 \qquad \text{(II.76.)}$$

3. remplacer les dérivées dans l'expression (II.76.) de K par leurs expressions polynomiales,
4. mesurer K pour plusieurs concentrations différentes et évaluer les constantes des polynômes par identification.

Dans le cas général, il est possible de déterminer par une méthode gravimétrique les dérivées partielles de la quantité totale adsorbée en fonction de la concentration de chacun des éléments. On peut alors écrire les (n_c-1) équations suivantes, qui permettent d'obtenir les (n_c-1) équations manquantes :

$$\left(\frac{\partial q}{\partial C_k}\right)_{C_j} = \sum_{i=1}^{n_c} K_{ik} \quad (j \neq k, n_c\ ;\ k = 1,2,\ldots,n_c - 1) \qquad \text{(II.77.)}$$

Cette procédure permet de déterminer la matrice [K] pour une composition d'équilibre donnée.
Il convient alors de la répéter pour un certain nombre de compositions, qui permettent de balayer l'ensemble du domaine pour lequel on souhaite déterminer les isothermes d'adsorption.
Il est alors seulement possible de calculer, par une procédure d'intégration, les isothermes de chaque composant, définies par l'équation (II.1.).

En conclusion, on peut noter la complexité de cette méthode, tant du point de vue expérimental que mathématique, et rappeler que de nombreuses hypothèses simplificatrices sont effectuées.

Utilisation d'un traceur radioactif

Haydel & Kobayashi [31] proposent une généralisation de la méthode citée au §II.4.1.2. pour déterminer les isothermes d'un mélange de n_c composants.

Un lit fixe est à l'équilibre avec un mélange de n_c composants dont les concentrations sont connues. On injecte à l'entrée une impulsion d'un isotope radioactif d'un des composants i du mélange.

On effectue le bilan de matière dans le fluide pour chacun des composants, en négligeant toutes les résistances au transfert de masse et de chaleur :

$$v\cdot\frac{\partial C_i}{\partial z} + C_i\cdot\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial C_i}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right)\cdot\frac{\partial q_i}{\partial t} = 0 \qquad \text{(II.78.)}$$

Si on fait la somme de ces bilans, on obtient :

$$v\cdot\frac{\partial C}{\partial z} + C\cdot\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right)\cdot\frac{\partial q_t}{\partial t} = 0 \qquad \text{(II.79.)}$$

Or, à pression et température constante, la concentration totale ne varie pas et donc :

$$\frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{1}{C}\left(\frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right)\cdot\frac{\partial q_t}{\partial t} \qquad \text{(II.80.)}$$

En remplaçant l'expression du gradient de vitesse (II.80.) dans l'équation (II.78.), on a :

$$v\cdot\frac{\partial C_i}{\partial z} + \frac{\partial C_i}{\partial t} - \left(\frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right)\cdot\left[-\frac{C_i}{C}\cdot\frac{\partial q_t}{\partial t} + \frac{\partial q_i}{\partial t}\right] = 0 \qquad \text{(II.81.)}$$

Puisque le traceur injecté est un isotope du composant i préalablement adsorbé, alors la masse totale adsorbée ne varie pas : $\frac{\partial q_t}{\partial t} = 0$.

De plus, les deux isotopes ont les mêmes propriétés physiques et donc : $\frac{q_i^r}{C_i^r} = \frac{q_i}{C_i}$ (II.82.)

avec

q_i^r : concentration en phase adsorbée de l'isotope radioactif du composant i

C_i^r : concentration en phase fluide de l'isotope radioactif du composant i

D'après l'équation (II.82.) et sachant que q_i et C_i ne varient pas, on a :

$$\frac{\partial q_i^r}{\partial C_i^r} = \frac{q_i}{C_i} \qquad \text{(II.83.)}$$

Le temps de rétention de l'isotope radioactif ou premier moment de la réponse s'écrit alors :

$$t_R^r = \frac{L}{v} \cdot \left[1 + \left(\frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i} \right) \cdot \frac{q_i}{C_i} \right] \qquad \text{(II.84.)}$$

A partir de la mesure du temps de rétention, on obtient donc directement un point de l'isotherme à la concentration C_i fixée. Pour déterminer l'isotherme globale du composant i, il est nécessaire de répéter l'expérience un grand nombre de fois.

II.4.1.2.2. Détermination des coefficients de diffusion dans les mélanges

Etant donnée la complexité du problème, la diffusion dans une phase mixte adsorbée n'a été que très peu étudiée. Elle est néanmoins l'objet de quelques études dans le cas des binaires.

Les montages expérimentaux sont basés sur les mêmes principes que pour l'étude d'un seul produit adsorbé : méthodes statiques (Qureshi & Wei [70]) et chromatographiques (Ruthven & Kumar [85]).

Il existe deux possibilités pour étudier les diffusivités des binaires :

- En co-diffusion : la concentration des deux espèces dans le mélange gazeux est augmentée. Les deux espèces diffusent donc dans la même direction.
- En contre-diffusion : la concentration d'une seule des deux espèces est augmentée. Une des espèces s'adsorbe alors que l'autre se désorbe.

Les résultats expérimentaux obtenus ne sont pas toujours en accord les uns avec les autres, mais quelques conclusions générales sont possibles :

- tant en contre-diffusion qu'en co-diffusion, les diffusions apparentes ont tendance à diminuer par rapport aux diffusivités des produits purs (Palekar & Rajadhyaksha [67]),
- les diffusivités en contre-diffusion sont nettement plus faibles qu'en co-diffusion
- pour plusieurs systèmes, les diffusivités apparentes pour la co-diffusion sont identiques aux diffusivités des produits purs.

II.4.2. Les coefficients de transfert thermique

II.4.2.1. Méthode chromatographique

La détermination des coefficients de transfert de chaleur (h_p, h_w, λ_f) est possible en minimisant l'écart entre la courbe de perçage de la température et la courbe théorique déduite des équations de bilan thermique et (Ikeda [43] ; Mutasim & Bowen [64]). Cela signifie bien sûr que la modélisation doit concerner à la fois le transfert de matière et le transfert d'énergie, avec l'augmentation possible des incertitudes sur les valeurs estimées que cela sous-entend.
On rencontre de plus le même problème que pour les paramètres de transfert de matière, à savoir la difficulté à séparer les différentes résistances au transfert thermique.

II.4.2.2. Méthode gravimétrique

De même, la comparaison entre le profil de température du fluide mesuré et la solution des équations contenues en annexe 2, permet de déterminer le coefficient de transfert de chaleur h_p (Ruthven [83]). Cette méthode est d'ailleurs souvent utilisée lorsque les courbes expérimentales ne peuvent pas être représentées par un modèle isotherme, ce qui est souvent le cas pour les expériences de type gravimétrique. Il est alors indispensable d'utiliser un modèle non isotherme pour effectuer l'estimation de paramètres.

II.5. Conclusion

Cette étude bibliographique nous a permis de faire le point sur les connaissances actuelles concernant les lits fixes pour l'adsorption.

Après une présentation générale des procédés de séparation par adsorption sur lits fixes, nous avons décrit les principaux processus qui interviennent dans les lits fixes. Il apparaît que les résistances au transfert de matière sont multiples, surtout dans le cas de solides bidisperses, et que la principale difficulté est alors de bien les différencier.
Il existe également un grand nombre de modèles proposés pour représenter les équilibres d'adsorption. Le plus couramment utilisé est celui de Langmuir, qui peut représenter correctement les isothermes d'un bon nombre de produits et qui est simple à utiliser.

Concernant la modélisation des lits fixes, toute une gamme de modèles est proposée dans la littérature, depuis les modèles d'équilibres qui négligent toutes les résistances au transfert de matière jusqu'aux modèles non linéaires et non isothermes. 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 il est coûteux du point de vue du temps de calcul, tout en contenant un plus grand nombre de paramètres.
Les méthodes de résolution des équations sont pratiquement toujours numériques, avec une proportion à-peu-près égale entre les méthodes du type « différence finies » et du type « collocation ». La différence d'efficacité entre ces deux méthodes n'est en effet pas évidente.

Enfin, les différentes méthodes expérimentales de détermination des paramètres (cinétiques et d'équilibre) ont été présentées. Les deux techniques principales sont la méthode chromatographique et la méthode gravimétrique. Cette dernière paraît plus précise pour l'estimation des isothermes d'adsorption, alors que la méthode chromatographique est souvent préférée pour mesurer les diffusivités. Dans les deux cas, les expériences avec des mélanges de plusieurs produits adsorbés sont rares et mal maîtrisées, et on se contente généralement d'extrapoler les données de mélange à partir des données de chaque constituant.

La suite de cette étude peut être divisée en deux parties :

- Une partie modélisation (chapitre III), dans laquelle nous présenterons et validerons les deux modèles (un modèle linéaire et un modèle non linéaire) choisis pour représenter le lit fixe. L'étude de l'identifiabilité des paramètres du modèle linéaire y sera également effectuée.
- Une partie expérimentale, où les montages expérimentaux et leurs mises au point seront tout d'abord présentées. Nous exposerons ensuite les résultats obtenus pour les mesures des équilibres et des cinétiques d'adsorption. Nous finirons avec les simulations des courbes de perçage de mélanges.

III. MODELISATION

La modélisation a été effectuée avec deux objectifs :
- estimer les paramètres cinétiques, d'adsorption, et structurels du lit fixe,
- simuler son fonctionnement afin d'optimiser ses conditions opératoires.

Pour la simulation, nous avons élaboré un modèle qui puisse représenter le fonctionnement du lit fixe sur une large gamme de conditions opératoires, en particulier lorsque les variations des concentrations en produits adsorbés sont importantes (ce qui implique une variation de la température dans le lit). S'agissant d'une séparation basée au moins en partie sur la différence de cinétique de diffusion dans la zéolithe, il nous paraît aussi important de représenter le plus précisément possible les phénomènes de diffusion dans les cristaux, ce qui implique une prise en compte de :
- la structure bidisperse des particules d'adsorbants utilisées,
- la variation de la diffusivité effective en fonction de la concentration adsorbée selon la théorie de Maxwell-Stefan.

Le modèle que nous allons mettre au point est donc non isotherme, de structure bidisperse et basé sur la théorie de Maxwell-Stefan concernant la diffusion dans la zéolithe. Il est donc très général et permet de représenter le comportement d'un lit fixe sur une très large gamme de conditions opératoires.

Pour effectuer l'estimation paramétrique, on peut considérablement simplifier ce modèle en le linéarisant autour d'un point de fonctionnement, et en supposant que le lit est isotherme. On peut ainsi diminuer significativement les temps de calcul. Ceci implique évidemment que les expériences servant à cette extraction de paramètres soient effectuées pour de faibles écarts de concentrations en entrée.
Nous avons tenu à conserver le caractère bidisperse du modèle, afin de pouvoir distinguer les différentes résistances au transfert de matière lors de l'estimation paramétrique.

Les deux modèles sont présentés au paragraphe III.1. Dans les deux cas, nous détaillons les principales hypothèses du modèle et les équations qui en découlent. La méthode de résolution numérique choisie, identique pour les deux modèles, ainsi que les problèmes numériques rencontrés, font l'objet du paragraphe III.2. Nous présentons également dans ce paragraphe la validation des deux modèles à partir de résultats de la littérature.
Enfin, le chapitre III.3 est consacré à l'estimation des paramètres par la méthode du modèle. En particulier, une étude de l'identifiabilité des paramètres (pour le modèle linéarisé) y est effectuée.

III.1. Les équations des modèles

Les équations des modèles ne sont en fait que les bilans de matière (et éventuellement d'énergie) sur les différents niveaux de porosité du lit (cf. Figure II.1.). Elles ne dépendent donc que des hypothèses simplificatrices choisies.

III.1.1. Le modèle non linéaire complet de simulation

III.1.1.1. Hypothèses

Les hypothèses retenues pour l'établissement des équations de bilan sont classiques dans le domaine [83] :

- Les pertes de charge sont négligeables, le système est isobare. Cette hypothèse est pleinement justifiée pour les montages expérimentaux que nous allons étudier, pour lesquels les vitesses interstitielles sont relativement faibles (de l'ordre de 1 cm s^{-1}) et dont la taille du lit ne dépasse pas 1 m. De plus, les cristaux de zéolithes sont introduits dans la colonne sous forme d'extrudés d'à peu près 1-2 mm de diamètre, ce qui limite les pertes de charge. L'hypothèse d'un lit isobare ne serait plus justifiée pour une colonne indutrielle,

dans laquelle la vitesse du fluide est communément comprise entre 10 et 20 cm s^{-1}, et qui mesure plusieurs mètres de haut.

- On tient compte de la variation de la vitesse du fluide le long de la colonne. Lorsque le lit subit de fortes variations de concentration en entrée, la vitesse du fluide le long de la colonne peut varier énormément, ce qui a une influence à la fois sur les temps de sortie mais également sur les formes des courbes de perçage. Nous montrerons dans la suite de cette étude que la prise en compte de la variation de la vitesse est alors primordiale (cf. § IV.4.3.1.).
- L'écoulement est représenté par le modèle d'écoulement piston avec dispersion axiale.
- Les relations d'équilibre sont représentées par des équations de type Langmuir, avec la même capacité à saturation pour tous les composants. On suppose en effet qu'on peut loger au maximum 4 molécules d'hydrocarbure par maille de zéolithe, que ce soit pour l'iP, le 3MP ou le 22DMB. Cette hypothèse est basée sur des résultats de la littérature concernant ces produits ([7], [62]).
- La force motrice pour la diffusion dans les cristaux est le gradient de potentiel chimique, ce qui implique que la diffusivité d'une espèce donnée dépend des concentrations de chacune des espèces par l'intermédiaire de l'isotherme d'adsorption.
- En ce qui concerne les particules, les résistances au transfert de masse sont au nombre de deux : une résistance de type convectif dans le film autour de la particule, une résistance autour du cristal, qui englobe une éventuelle résistance de surface et la résistance dans les macropores. On suppose donc que la concentration à l'intérieur des macropores ne varie pas en fonction du rayon de la particule. Cette hypothèse semble raisonnable, sachant que la résistance dans les macropores est par principe faible par rapport à la résistance dans les cristaux pour les séparations diffusionnelles. Par analogie avec les systèmes électriques, on peut dire que les macropores sont représentés dans ce modèle par une capacité et une résistance en série (cf. Figure II.8.).

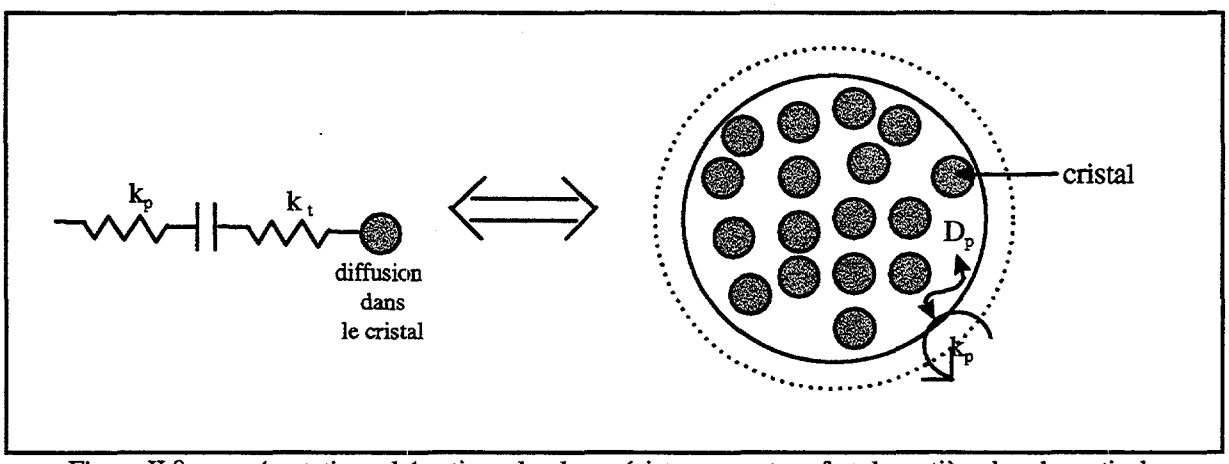


Figure II.8. : représentation schématique des deux résistances au transfert de matière dans la particule

On peut voir sur la Figure II.8. qu'on appelle k_t le coefficient de transfert de matière dans le film autour des cristaux qui représente la résistance dans les macropores.

- Le coefficient de dispersion axiale et le coefficient de transfert de masse dans le film autour de la particule ne dépendent pas de l'espèce qui diffuse.
- Le coefficient de transfert de masse équivalent autour du cristal est spécifique à chaque espèce qui diffuse.
- Pour une hauteur de lit donnée (pour un certain z), les températures des cristaux et des macropores sont supposées uniformes. On suppose que la température est uniforme dans les cristaux, car la conduction dans la zéolithe est beaucoup plus rapide que dans le gaz, et n'est donc pas l'étape limitante du transfert thermique. Cette hypothèse est effectuée presque systématiquement dans la littérature (cf. [40], [114], et [63]). Pour les macropores, l'uniformité de la température est la suite logique de l'hypothèse d'uniformité de concentration présente dans le bilan matière.
- Les différentes résistances au transfert de chaleur sont :
  - la convection entre la surface des cristaux et le fluide dans les macropores,
  - la convection entre les macropores et la phase fluide,
  - la convection et la dispersion dans la phase fluide,
  - la convection entre la phase fluide et les parois du lit.
- Les concentrations dans la phase fluide et dans les macropores varient en fonction de la température suivant la loi des gaz parfaits.

- La température de la paroi du lit est supposée constante.
- Les coefficients de transfert de chaleur ainsi que les capacités calorifiques ne varient pas avec la température.
- Les coefficients b_j de l'équilibre de Langmuir varient en fonction de la température suivant la loi de Vant Hoff.

Remarque :
Selon la valeur du coefficient de transfert convectif à la paroi U_w, ce modèle est capable de simuler les différents modes de fonctionnements du lit :
- adiabatique lorsque $U_w=0$,
- isotherme lorsque U_w tend vers l'infini,
- des régimes intermédiaires pour toute autre valeur de U_w.

C'est donc la valeur du paramètre U_w qui détermine le mode de fonctionnement du lit du point de vue énergétique.

III.1.1.2. Equations de bilans

Nous avons écrit un modèle, basé sur les hypothèses décrites ci-dessus et valable pour un nombre indéterminé de produits adsorbés. Toutefois, afin de simplifier la lecture des équations, nous n'avons formulé les bilans que pour trois composants.

Les différentes concentrations sont notées sous forme vectorielle. $\hat{C}=\begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix}$ représente donc le vecteur contenant les concentrations en phase fluide pour chacun des composants.

Bilan matière :

Fluide :

On obtient l'expression de la variation de la concentration dans le fluide par bilan matière sur un élément de colonne dz :

$$\underbrace{\frac{\partial \hat{C}}{\partial t}}_{\text{accumulation}} = \underbrace{D_L \cdot \frac{\partial^2 \hat{C}}{\partial z^2}}_{\text{dispersion}} - \underbrace{\frac{\partial v \cdot \hat{C}}{\partial z}}_{\text{convection}} - \underbrace{\left(\frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right) \cdot \frac{3}{R_p} \cdot \hat{N}}_{\text{transfert de matière avec les macropores}} \qquad \text{(III.1.)}$$

Notons que :
- la vitesse dans le fluide varie en fonction de z, et on a donc :

$$\frac{\partial v \cdot \hat{C}}{\partial z} = v \cdot \frac{\partial \hat{C}}{\partial z} + \hat{C} \cdot \frac{\partial v}{\partial z}. \qquad \text{(III.2.)}$$

- La densité de flux entre la phase fluide et les macropores s'exprime de la manière suivante :

$$\hat{N} = k_p \cdot \left(\hat{C} - \hat{C}_p\right) \qquad \text{(III.3.)}$$

conditions limites :

Les conditions limites retenues sont les conditons habituellement utilisées dans la littérature.
A la sortie du lit (z=L), on suppose que le gradient de concentration est nul :

$$\left.\frac{\partial \hat{C}}{\partial z}\right|_{z=L} = 0 \qquad \text{(III.4.)}$$

A l'entrée du lit (z=0), on écrit l'égalité des flux, avec possibilité de dispersion axiale seulement du côté intérieur du lit.

$$D_L \cdot \left.\frac{\partial \hat{C}}{\partial z}\right|_{z=0} = -v_0 \cdot \left(\hat{C}\Big|_{z=0-} - \hat{C}\Big|_{z=0+} \right) \qquad \text{(III.5.)}$$

Variation de la vitesse du fluide :

La vitesse dans le lit varie lorsque le débit volumique traversant la colonne varie. Il existe deux origines principales de ces variations :

- l'adsorption dans le solide, qui prélève une certaine quantité de matière à la phase fluide (l'effet inverse a bien sûr lieu pour la désorption),
- la variation de la température, qui a une forte influence sur la densité du gaz et donc sur le débit volumique.

Le calcul de la variation de la vitesse est assez fastidieux et a donc été reporté en annexe (annexe 3).

$$C_T \cdot \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{1}{C_{pf} \cdot T_f} \cdot \left(\frac{4 \cdot U_w}{d \cdot \varepsilon_i} \cdot (T_f - T_w) + \frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i} \cdot \frac{3 \cdot \varepsilon_p \cdot U_p}{R_p} \cdot (T_f - T_p) \right) - \frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i} \cdot \frac{3 \cdot \varepsilon_p \cdot k_p}{R_p} \cdot \sum_{j=1}^{N} (C_j - C_{pj}) \qquad \text{(III.6.)}$$

Macropores :

La concentration étant supposée uniforme dans les macropores, l'accumulation de matière est directement proportionnelle à la différence des flux provenant de la phase fluide et des cristaux :

$$\frac{\partial \hat{C}_p}{\partial t} = \frac{3 \cdot k_p}{R_p \cdot \varepsilon_p} \cdot (\hat{C} - \hat{C}_p) - \left(\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p} \right) \cdot \frac{3}{R_c} \cdot [k_t] \cdot \left(\hat{C} - \hat{C}_p\Big|_{r_c=R_c} \right) \qquad \text{(III.7.)}$$

avec :

$$[k_t] = \begin{bmatrix} k_{t1} & & 0 \\ & k_{t2} & \\ 0 & & k_{t3} \end{bmatrix} \qquad \text{(III.8.)}$$

Le coefficient k_t, qui représente la résistance dans les macropores, est spécifique à chaque espèce (contrairement au coefficient k_p). C'est la raison pour laquelle il est exprimé sous forme matricielle.

Cristaux de zéolithe :

L'équation générale pour la diffusion dans une sphère est la suivante ;

$$\frac{\partial \hat{q}}{\partial t} = \frac{1}{r_c^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r_c} \left(r_c^2 \cdot [D] \cdot \frac{\partial \hat{q}}{\partial r_c} \right) \qquad \text{(III.9.)}$$

Selon les hypothèses effectuées (Fick, Maxwell-Stefan, ou autre...) la matrice des diffusivités [D] s'exprime différemment. Nous avons fait le choix de la représentation de la diffusion dans les cristaux par le modèle de Maxwell-Stefan, en négligeant les termes de contre-diffusion D_{ij}, qui d'après Van Den Broeke & Krishna [100] ont peu d'influence sur la courbe de sortie. Cela nous permet d'écrire :

$$[D]=\begin{bmatrix} D_{c1} & 0 & 0 \\ 0 & D_{c2} & 0 \\ 0 & 0 & D_{c3} \end{bmatrix}$$

$$=\frac{1}{1-\theta_t}\cdot\begin{bmatrix} D_1 & 0 & 0 \\ 0 & D_2 & 0 \\ 0 & 0 & D_3 \end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix} 1-\theta_2-\theta_3 & \theta_1 & \theta_1 \\ \theta_2 & 1-\theta_1-\theta_3 & \theta_2 \\ \theta_3 & \theta_3 & 1-\theta_1-\theta_2 \end{bmatrix} \qquad \text{(III.10.)}$$

<u>conditions limites :</u>

Pour la condition limite en $r_c=0$, c'est à dire au centre des cristaux, la symétrie de la sphère et des conditions limites implique que le gradient de concentration soit nul, donc que :

$$\left.\frac{\partial \hat{q}}{\partial r_c}\right|_{r_c=0}=0 \qquad \text{(III.11.)}$$

Pour la condition limite en $r_c=R_c$, (à la surface des cristaux), on écrit simplement l'égalité des flux : le flux dans le film doit être égal au flux entrant par diffusion à la surface des cristaux.

$$[D_c]\cdot\left.\frac{\partial \hat{q}}{\partial r_c}\right|_{r_c=R_c}=[k_t]\cdot\left(\hat{C}_p-\hat{C}_p\Big|_{r_c=R_c}\right) \qquad \text{(III.12.)}$$

<u>condition d'équilibre (Langmuir généralisé) :</u>

A la surface des cristaux, la concentration en phase adsorbée peut être reliée à la concentration en phase fluide par l'équilibre thermodynamique d'adsorption, représenté dans notre cas par le modèle de Langmuir généralisé :

$$C_{pj}\Big|_{r_c=R_c}=b_j^{-1}\cdot\frac{q_j\Big|_{r_c=R_c}}{q_s-\sum_l q_l\Big|_{r_c=R_c}} \qquad \text{(III.13.)}$$

où la variation du paramètre b avec la température est la suivante :

$$b_j=b_{0j}\cdot\exp\left(\frac{-\Delta H_j}{R\cdot T^0}\cdot\left(\frac{T^0}{T_c}-1\right)\right) \qquad \text{(III.14.)}$$

A la surface des cristaux, on impose donc une discontinuité de concentration, dont l'amplitude est fonction des paramètres de Langmuir b et q_s.

<u>Bilan d'énergie :</u>

<u>Fluide :</u>

Le principe de ce bilan est le même que pour le bilan matière, exception faite du transfert d'énergie entre le fluide et la paroi du lit, représenté par le dernier terme de l'équation :

$$\frac{\partial T_f}{\partial t}=\frac{\lambda_L}{C_{pf}\cdot C_T}\cdot\frac{\partial^2 T_f}{\partial z^2}-v\cdot\frac{\partial T_f}{\partial z}-\left(\frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right)\cdot\frac{3\cdot\varepsilon_p\cdot U_p}{R_p\cdot C_{pf}\cdot C_T}\cdot(T_f-T_p)-\frac{4\cdot U_w}{\varepsilon_i\cdot d\cdot C_{pf}\cdot C_T}\cdot(T_f-T_w) \qquad \text{(III.15.)}$$

conditions limites :

Les conditions limites sont basées sur les mêmes principes que les conditions limites appliquées au transfert de matière dans le fluide (équations III.2. et III.3.) :

$$\left.\frac{\partial T_f}{\partial z}\right|_{z=L} = 0 \qquad \text{(III.16.)}$$

$$\frac{\lambda_L}{C_{pf} \cdot C_T} \cdot \left.\frac{\partial T_f}{\partial z}\right|_{z=0} = -v_0 \cdot \left(T_f\big|_{z=0-} - T_f\big|_{z=0+}\right) \qquad \text{(III.17.)}$$

Macropores :

Concernant le transfert d'énergie avec la phase fluide, on suppose que deux modes sont possibles :
- par conduction dans le solide,
- par l'intermédiaire du flux de matière.

Par contre, on fait l'hypothèse que les cristaux ne sont constitués que d'une phase solide, et seule la convection permet donc le transfert d'énergie par leur surface.

$$\frac{\partial T_p}{\partial t} = \frac{3}{R_p \cdot C_{pT}} \cdot (T_f - T_p) \cdot \sum_{j=1}^{n_c} k_p \cdot (C_j - C_{pj}) + \frac{3 \cdot U_p}{R_p \cdot C_{pf} \cdot C_T}(T_f - T_p) - \left(\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p}\right) \cdot \frac{3 \cdot U_c}{R_c \cdot C_{pf} \cdot C_{pT}} \cdot (T_p - T_c) \qquad \text{(III.18.)}$$

Cristaux de zéolithe :

Dans les cristaux de zéolithe, l'adsorption entraîne une production d'énergie proportionnelle à l'enthalpie molaire d'adsorption ΔH (le phénomène inverse a bien sûr lieu lors de la désorption).

$$\frac{\partial T_c}{\partial t} = \sum_{j=1}^{n_c} \left(-\Delta H_j \cdot \frac{3 \cdot k_{tj}}{R_c \cdot \overline{C}_{ps}} \cdot \left(C_{pj} - C_{pj}\big|_{rc=Rc}\right) \right) + \frac{3 \cdot U_c}{R_c \cdot \overline{C}_{ps}} \cdot (T_p - T_c) \qquad \text{(III.19.)}$$

III.1.2. Le modèle linéaire isotherme

Ce modèle a été développé pour l'exploitation d'expériences de chromatographie monoconstituantes isothermes, c'est à dire pour de petites variations des concentrations en entrée.

III.1.2.1. Hypothèses

Ce sont les mêmes hypothèses que pour le modèle global, exception faite des simplifications apportées par la linéarisation :

- la température est constante,
- la vitesse de la phase fluide est constante,
- l'isotherme est linéaire, avec pour constante $K_j = \frac{\partial q_j}{\partial C_j}$
- la diffusivité microporeuse est constante.

Ce modèle n'est valable que lorsqu'un seul produit est adsorbé (expériences en monoconstituant).

La linéarisation n'est possible que si on suppose une faible variation de la concentration dans le lit. Cette variation peut être effectuée :

- à partir d'un lit initialement vide de tout adsorbat,
- à partir d'un lit en régime permanent, dans lequel toutes les concentrations sont constantes en fonction du temps et à l'équilibre du point de vue thermodynamique.

Les concentrations C_j et q_j utilisées dans ce modèle sont donc <u>les variables d'écart</u> par rapport au régime permanent de référence.

III.1.2.2. Equations

<u>Bilan dans la phase fluide :</u>

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_L \cdot \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} - v \cdot \frac{\partial C_j}{\partial z} - \left(\frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right) \cdot \frac{3 \cdot k_p}{R_p} \cdot \left(C_j - C_{pj}\right) \qquad \text{(III.20.)}$$

<u>Conditions limites :</u>

$$\left.\frac{\partial C_j}{\partial z}\right|_{z=L} = 0 \qquad \text{(III.21.)}$$

$$D_L \cdot \left.\frac{\partial C_j}{\partial z}\right|_{z=0} = -v \cdot \left(\left.C_j\right|_{z=0-} - \left.C_j\right|_{z=0+}\right) \qquad \text{(III.22.)}$$

<u>Bilan dans les macropores :</u>

$$\frac{\partial C_{pj}}{\partial t} = \frac{3 \cdot k_p}{R_P \cdot \varepsilon_p}\left(C_j - C_{pj}\right) - \left(\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p}\right) \cdot \frac{3 \cdot k_{tj}}{R_c} \cdot \left(C_{pj} - \left.C_{pj}\right|_{r_c=R_c}\right) \qquad \text{(III.23.)}$$

<u>Bilan dans les micropores :</u>

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = \frac{1}{r_c^2} \cdot D_{cj} \cdot \frac{\partial}{\partial r_c}\left(r_c^2 \cdot \frac{\partial q_j}{\partial r_c}\right) \qquad \text{(III.24.)}$$

où

$$D_{cj} = \frac{D_j}{1-\bar{\theta}_j} \qquad \text{(III.25.)}$$

$\bar{\theta}_j$: est la concentration adsorbée pour le régime permanent de référence.

<u>Conditions limites :</u>

$$\left.\frac{\partial q_j}{\partial r_c}\right|_{r_c=0} = 0 \qquad \text{(III.26.)}$$

$$D_{cj} \cdot \left.\frac{\partial q_j}{\partial r_c}\right|_{r_c=R_c} = k_{tj} \cdot \left(C_{pj} - \left.C_{pj}\right|_{r_c=R_c}\right) \qquad \text{(III.27.)}$$

<u>Condition d'équilibre (relation de Henry) :</u>

$$\left.q_j\right|_{r_c=R_c} = K_j \cdot \left.C_{pj}\right|_{r_c=R_c} \qquad \text{(III.28.)}$$

III.2. Méthode numérique de résolution des équations et validation du modèle

III.2.1. Méthode choisie

L'écriture des bilans nous conduit à un système d'équations aux dérivées partielles.
Ce système est adimensionnalisé par rapport aux deux variables d'espace z et R_c, et par rapport à la concentration d'entrée C_0.

Les deux dimensions de l'espace sont ensuite discrétisées par la méthode des collocations orthogonales (cf. [102]). On obtient ainsi un système d'équations algébro-différentielles dont le temps est la variable indépendante. Ce système est résolu numériquement par la méthode de Petzold-Gear, dont la routine appelée DDASPG se trouve dans la bibliothèque de programmes IMSL® (Visual Numerics Inc., 1996).

III.2.2. Validation des modèles

III.2.2.1. Validation du modèle linéarisé isotherme par comparaison avec des simulations de la littérature

Nous avons utilisé les résultats de Raghavan & Ruthven [75] concernant les courbes de perçage théoriques obtenues avec un modèle monodisperse résolu par la méthode des collocations orthogonales.

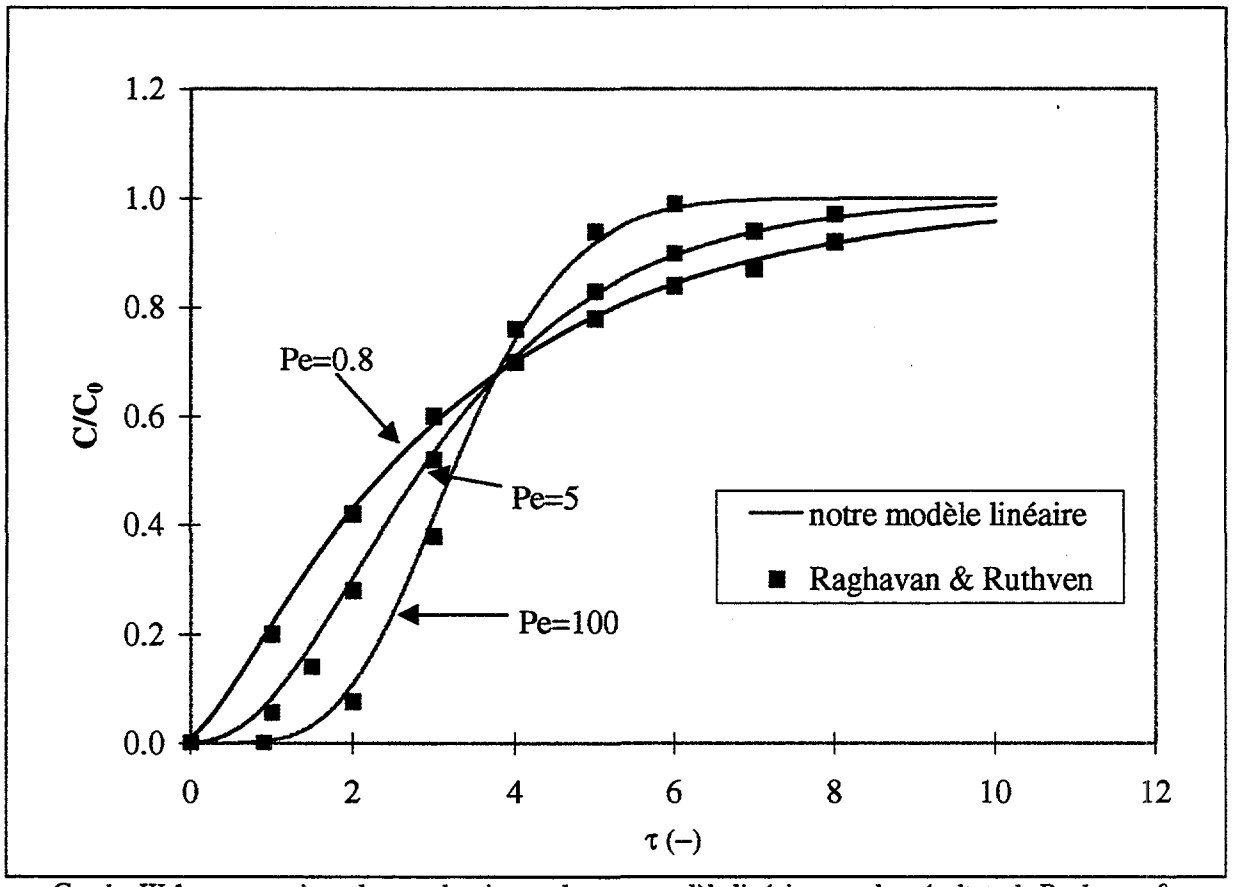
<u>Valeur des paramètres :</u>

Comme le modèle utilisé dans cette publication est monodisperse, nous avons dû imposer $\varepsilon_p = 0$ et $k_p \to \infty$.
Les valeurs des autres paramètres sont les suivantes :

$\varepsilon_i = 0.5$
$R_c = 3\ 10^{-3}$ m.
$D_c = 3\ 10^{-11}\ m^2\ s^{-1}$
$k_t = 10^{-3}\ m\ s^{-1}$
$L = 0.1$ m
$v = 10^{-3}\ m\ s^{-1}$
$K = 4\ 10^4$
$D_L = 1.25\ 10^{-4}\ m^2\ s^{-1}$ pour Pe =0.8
$D_L = 2\ 10^{-5}\ m^2\ s^{-1}$ pour Pe =5.0
$D_L = 1\ 10^{-6}\ m^2\ s^{-1}$ pour Pe =100

<u>Résultats :</u>

Les courbes de Raghavan & Ruthven et les courbes issues des simulations avec le modèle linéarisé sont tracées sur le Graphe III.1. Il s'agit de la réponse du lit à des échelons de concentration, pour différentes valeurs du nombre de Peclet ($Pe = \frac{L \cdot v}{D_L}$), qui représente la dispersion en phase fluide. Le temps est normalisé de la manière suivante : $\tau = t / \left(\frac{L}{v}\right)$. On constate que la concordance est très bonne, ce qui permet de valider le programme de simulation linéaire.



Graphe III.1 : comparaison des courbes issues de notre modèle linéaire avec les résultats de Raghavan & Ruthven [75].

III.2.2.2. Validation du modèle non linéaire

Nous avons rencontré un problème pour la validation du modèle non linéaire. Aucun modèle de la littérature n'était suffisamment proche du nôtre pour que la comparaison soit possible. En fait, il n'existe pas à notre connaissance dans la littérature de modèle bidisperse et non isotherme pour lequel la diffusion dans les cristaux est représentée par le modèle de Maxwell-Stefan.

Nous avons donc décidé d'effectuer cette validation en deux temps :

1. Validation du bilan de masse par comparaison avec la littérature, en supposant le lit isotherme ($\Delta H=0$).
2. Validation du bilan d'énergie en effectuant une série de simulations, qui nous a permis de nous assurer que :

- dans le cas limite où l'augmentation de la température est très faible, les résultats du modèle non isotherme tendent vers ceux du modèle isotherme,
- l'influence des différents paramètres sur les courbes de perçage est conforme à l'effet attendu d'un point de vue qualitatif.

III.2.2.2.1. Validation du bilan de matière

Nous avons utilisé les résultats de Farooq & al. [18] concernant la séparation du mélange N_2 et O_2 à une température de 299 K. Les courbes présentées sont des résultats de simulations effectuées par Farooq & al. à l'aide d'un modèle monodisperse non linéaire, où la diffusivité varie en fonction de la concentration en phase adsorbée selon la loi de Maxwell-Stefan (les coefficients de contre-diffusion sont négligés). Le modèle de Farooq & al. est isotherme et monodisperse, alors que le nôtre est non isotherme et bidisperse. En conséquence,

nous avons dû fixer les valeurs des enthalpies d'adsorption et de la résistance dans le film à zéro pour les simulations avec notre modèle.
L'expérience simulée est la réponse d'un lit préalablement saturé en azote à un échelon d'air pur. Comme on peut le voir sur le Graphe III.2., la sortie du lit est initialement constituée d'azote pur. Lorsque le temps augmente, les titres des deux composés tendent vers ceux correspondant à la composition de l'air, c'est à dire 79% d'azote et 21% d'oxygène.

Valeur des paramètres :

Comme le modèle utilisé dans cette publication est monodisperse, nous avons dû imposer $\varepsilon_p = 0$ et $k_p \to \infty$.
Les valeurs des autres paramètres sont les suivantes :

$\varepsilon_i = 0.4$
$R_c = 5.45\ 10^{-4}$ m.
$k_t = 1$ m s^{-1}
$L = 0.8$ m
$v_0 = 2.64\ 10^{-2}$ m s^{-1}
$D_L = 4.22\ 10^{-5}$ m^2 s^{-1}
$C_T = 151.52$ mol m^{-3}
$q_s = 2100$ mol m^{-3}

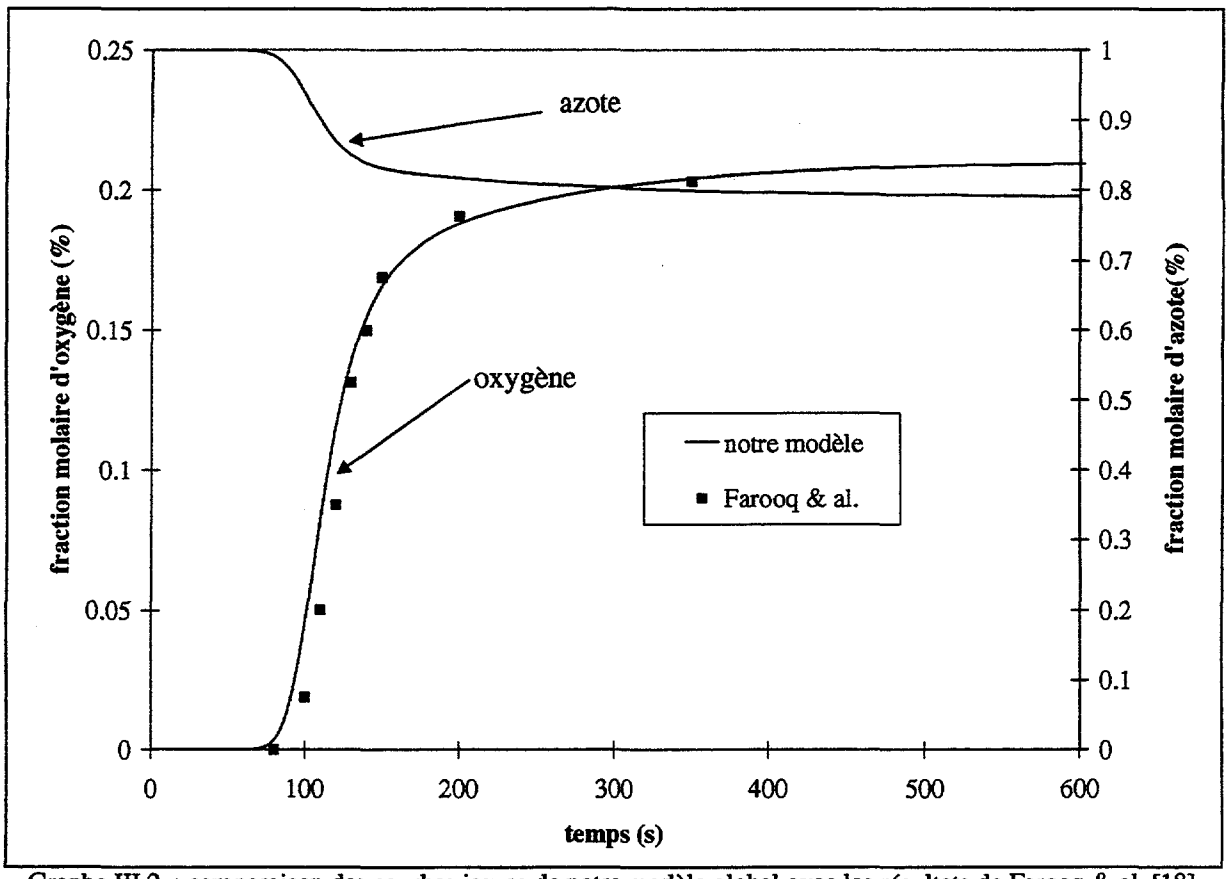
oxygène	azote
$D = 8.17\ 10^{-9}$ m^2 s^{-1}	$D = 2.23\ 10^{-10}$ m^2 s^{-1}
$C_0 = 31.82$ mol m^{-3}	$C_0 = 119.7$ mol m^{-3}
$b_1 = 1.4\ 10^{-3}$ m^3 mol^{-1}	$b_2 = 2.82\ 10^{-3}$ m^3 mol^{-1}

Tableau III.1. : valeurs des paramètres utilisés pour les simulations du Graphe III.2.

Résultats :

Sur le Graphe III.2 sont tracées les courbes de Farooq & al. [18] et les courbes issues des simulations avec notre modèle non linéaire isotherme. Seule la concentration en oxygène en sortie de lit est donnée dans l'article de Farooq & al. On observe une légère différence entre les deux courbes, qu'on peut attribuer à des imprécisions numériques. Les courbes sont néanmoins suffisamment proches pour pouvoir valider le modèle non linéaire et sa méthode de résolution.

Les résultats du modèle de Farooq & al. ne sont pas représentés sur le Graphe III.2. par une ligne continue, car les points ont été directement mesurés sur le graphe figurant dans la publication. Le nombre de points à mesurer pour obtenir un trait continu aurait été trop important, mais il s'agit bien malgré tout de résultats obtenus par simulation et non de résultats expérimentaux.



Graphe III.2. : comparaison des courbes issues de notre modèle global avec les résultats de Farooq & al. [18]

III.2.2.2.2. Validation du bilan d'énergie

Des simulations de courbes de perçage pour un seul constituant ont été réalisées à partir des paramètres contenus dans les Tableaux III.2. et III.3., choisis arbitrairement comme paramètres de référence.
Le principe de ces simulations est le suivant : en faisant varier certains de ces paramètres par rapport à leur valeur de référence, nous avons étudié leur influence sur la courbe de perçage monoconstituant.
Par défaut et si aucune autre valeur n'est précisée, les simulations sont donc effectuées à l'aide des valeurs contenues dans les Tableaux III.2. et III.3.

paramètre	unité	caractéristiques du produit
ΔH	$J\ mol^{-1}$	-10^4
D_c	$m^2\ s^{-1}$	$8\ 10^{-6}$
b_0	$m^3\ mol^{-1}$	$1.4\ 10^{-3}$
q_s	$mol\ m^{-3}$	10^4
C_0	$mol\ m^{-3}$	1
k_t	$m\ s^{-1}$	10^{-2}

Tableau III.2. : paramètres caractéristiques du produit utilisés pour les simulations

La concentration initiale en adsorbat dans le lit est toujours nulle et on impose un échelon de concentration au temps t=0.
Sur les graphes présentés ci-dessous sont tracées les variations en fonction du temps de :

- la concentration en sortie du lit (courbe de perçage),
- la température en sortie du lit.

La concentration est adimensionnalisée par rapport à la concentration en entrée C_0, alors que la variation de la température est exprimée de la manière suivante :

$$\frac{\Delta T_f}{T_0} = \frac{T_f - T_0}{T_0} \qquad \text{(III.29.)}$$

T_0 étant la température du fluide à l'entrée du lit.

L'équation (III.29.) représente donc l'écart relatif de température par rapport à la température du gaz à l'entrée de la colonne.

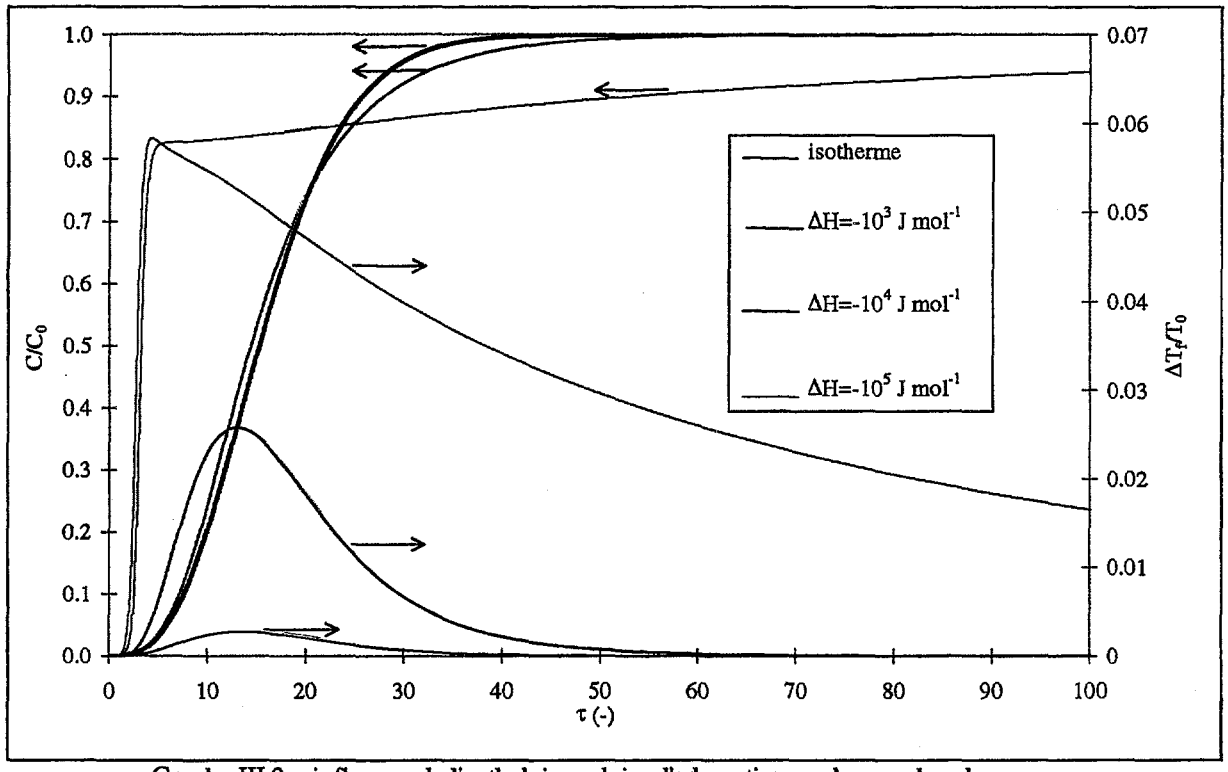
Notons enfin que pour les graphes III.4. à III.6., les courbes d'évolution de la température et de la concentration correspondant aux même paramètres de simulation sont tracées avec des couleurs identiques.

paramètre	unité	valeur
ε_i	-	0.4
ε_p	-	0.3
R_p	m	10^{-2}
R_c	m	$6\ 10^{-4}$
L	m	$5\ 10^{-2}$
v_0	$m\ s^{-1}$	$5\ 10^{-2}$
D_L	$m^2\ s^{-1}$	$5\ 10^{-5}$
k_p	$m\ s^{-1}$	10^{-1}
C_{ps}	$J\ m^{-3}\ K^{-1}$	10^4
C_{pf}	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$	10
λ_L	$W\ m^{-1}\ K^{-1}$	0.5
U_p	$W\ m^{-2}\ K^{-1}$	$5\ 10^4$
U_w	$W\ m^{-2}\ K^{-1}$	0
T_0	K	300
T_w	K	300
d	m	0.1
U_c	$W\ m^{-2}\ K^{-1}$	10^2

Tableau III.3. : paramètres décrivant le fonctionnement du lit utilisés pour les simulations

Influence de l'enthalpie d'adsorption

Le Graphe III.3. présente les simulations effectuées pour différentes valeurs de l'enthalpie molaire d'adsorption, en supposant le lit adiabatique.



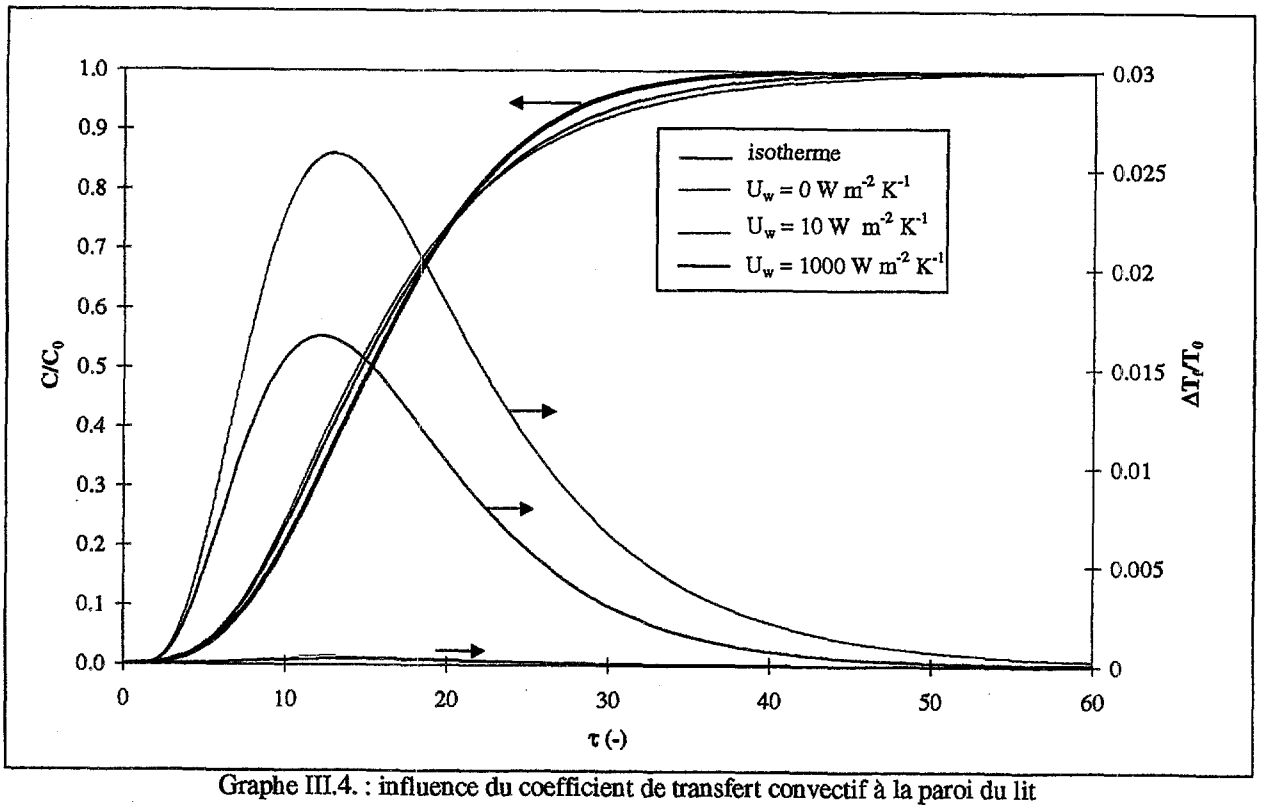
Graphe III.3. : influence de l'enthalpie molaire d'adsorption sur les courbes de perçage

Les résultats des simulations nous amènent aux conclusions suivantes :

Lorsque l'enthalpie d'adsorption est faible ($\Delta H=-10^3$ J mol^{-1}), la variation de température devient négligeable, et les courbes de perçage pour le modèle isotherme et pour le modèle non isotherme sont alors identiques.

Le dégagement de chaleur dans le lit entraîne une dispersion du profil de concentration. En effet, la concentration dans le lit ne peut atteindre sa valeur d'équilibre que lorsque la température est revenue à sa valeur initiale. Il est donc important de bien vérifier que la température du lit est constante avant d'effectuer une estimation paramétrique à l'aide d'un modèle isotherme.

Influence du transfert de chaleur à la paroi du lit



Graphe III.4. : influence du coefficient de transfert convectif à la paroi du lit

Des simulations ont été effectuées en faisant varier U_w, le coefficient de transfert par convection à la paroi du lit, et en supposant que la température de la paroi était constante et égale à la température d'entrée du fluide (cf. Graphe III.4.).

Le Graphe III.4. permet de visualiser les trois comportements possibles du lit :

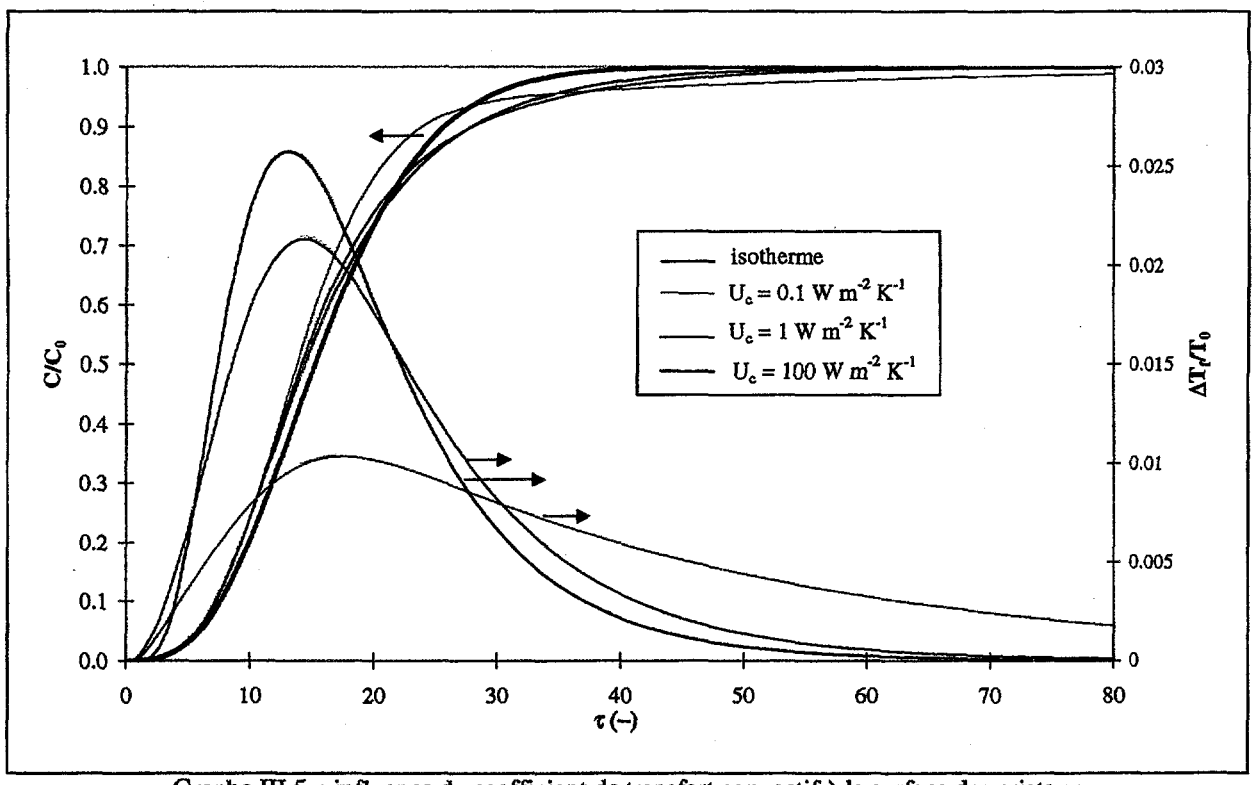
- Lorsque le transfert à la paroi est très rapide (U_w=1000 W m^{-2} K^{-1}), on retrouve les résultats obtenus avec le modèle isotherme. La chaleur est évacuée suffisamment rapidement pour ne pas avoir d'influence sur le fonctionnement du lit.

- Lorsque le lit est adiabatique (U_w=0 W m^{-2} K^{-1}, pas de transfert de chaleur à la paroi), la totalité de la chaleur qui se manifeste lors de l'adsorption doit être évacuée par le fluide. Le temps nécessaire pour revenir à l'équilibre est donc important, ce qui entraîne une dispersion de la courbe de perçage.

- En régime intermédiaire (U_w=10 W m^{-2} K^{-1}), une partie de la chaleur est évacuée par la paroi du lit, diminuant ainsi les effets de traînée sur la courbe de perçage.

Influence du transfert de chaleur convectif à la paroi des cristaux

Le Graphe III.5. présente l'influence de la cinétique de transfert de chaleur entre les cristaux et les macropores, pour un lit adiabatique.



Graphe III.5. : influence du coefficient de transfert convectif à la surface des cristaux

On peut voir sur le Graphe III.5. que plus le coefficient de transfert à la surface des cristaux est faible, plus les courbes sont dispersées. Ainsi, la résistance au transfert de chaleur, tout comme la résistance au transfert de masse, entraîne une dispersion des courbes de perçage. En effet, tant que la température n'est pas revenue à sa valeur initiale, l'équilibre d'adsorption continue de varier, entraînant inévitablement une variation de concentration en phase fluide et en phase solide.
Il faut donc être très prudent lorsqu'on estime des paramètres à partir de courbes expérimentales : si on exploite une courbe avec un modèle isotherme, alors qu'en pratique une variation non négligeable de la température a eu lieu dans le lit, la valeur des coefficients de transfert de matière risque d'être sous-estimée.

On note également sur le Graphe III.5. que, même lorsque la convection devient très rapide, les courbes ne sont jamais confondues avec l'isotherme. En effet, le dégagement de chaleur au moment de l'adsorption entraîne la formation d'une vague thermique qui traverse le lit. Le coefficient de transfert convectif a une influence sur la dispersion de cette vague, mais elle est de toute façon présente et elle influe sur l'équilibre thermodynamique. On ne se trouve donc jamais dans des conditions isothermes.

conclusion

Les simulations effectuées avec le modèle non isotherme nous ont permis de vérifier les points suivants :

1. Lorsque l'augmentation de la température est négligeable (soit parce que l'enthalpie d'adsorption est très faible, soit parce que l'évacuation de la chaleur par les parois du lit est très rapide), alors le modèle non isotherme donne les mêmes résultats que le modèle isotherme.

2. L'influence des paramètres du modèle sur les courbes de sortie est qualitativement conforme à la théorie. Nous n'avons présenté ici que quelques-unes des simulations effectuées, mais l'ensemble de nos résultats nous permettent de conclure que :
- La dispersion de la courbe de température dépend de nombreux paramètres et notamment des coefficients de transfert de matière et de chaleur dans le lit et de la valeur des capacités calorifiques du fluide et du solide.

- Le dégagement de chaleur est bien proportionnel aux enthalpies molaires d'adsorption et aux quantités de produits adsorbées.

Au vu de l'ensemble de ces résultats, il nous semble raisonnable de considérer le modèle non isotherme comme cohérent du point de vue qualitatif. Il reste en outre le problème de la valeur des paramètres à inclure dans ce modèle pour représenter un procédé de séparation réel. Ce point est capital, car pour représenter correctement le comportement d'un procédé, il faut bien sûr que le modèle qui le représente soit adapté, mais aussi que les valeurs des paramètres utilisées soient correctes. Intervient alors le problème de l'extraction de paramètresà partir de résultats expérimentaux, qui est l'objet du paragraphe III.3.

III.2.3. Problèmes rencontrés pour la résolution des modèles

III.2.3.1. Problème lié à l'expression des conditions limites

Nous avons mis en évidence un problème numérique pour la résolution du modèle non linéaire.
Elle concerne la condition limite à la surface du cristal (en $r_c=R_c$), qui, lorsqu'on exprime la continuité des flux, est :

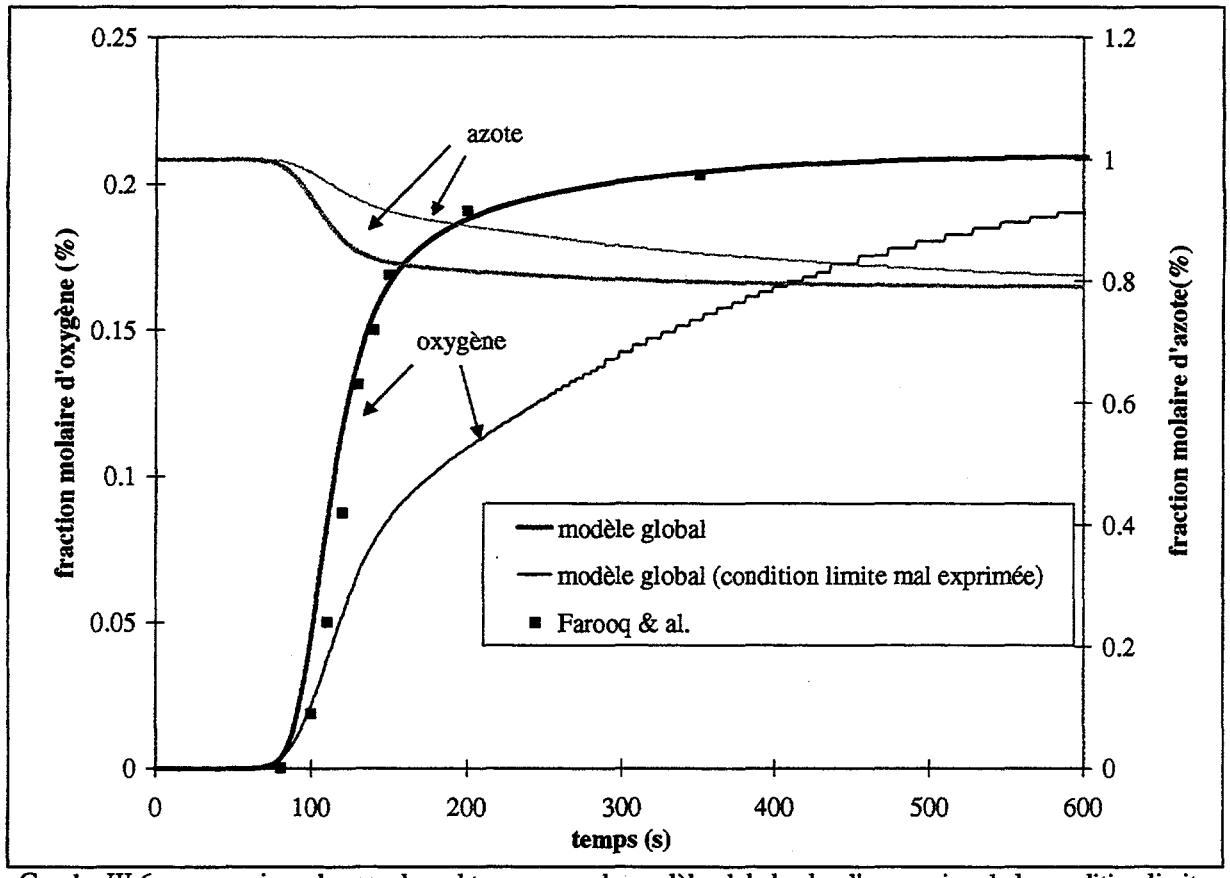
$$[D]\cdot\left.\frac{\partial\hat{q}}{\partial r_c}\right|_{r_c=R_c} = [k_t]\cdot\left(\hat{C}_p - \hat{C}_p\Big|_{r_c=R_c}\right) \qquad \text{(III.30.)}$$

Le programme de simulation converge correctement seulement si cette condition limite est exprimée dans le code sous la forme suivante :

$$\left.\frac{\partial\hat{q}}{\partial r_c}\right|_{r_c=R_c} = [D]^{-1}\cdot[k_t]\cdot\left(\hat{C}_p - \hat{C}_p\Big|_{r_c=R_c}\right) \qquad \text{(III.31.)}$$

Dans le cas contraire, la résolution numérique donne des résultats faux, comme on peut le constater sur le Graphe III.6., où les résultats obtenus par Farooq & al. [18] sont comparés à ceux issus de nos simulations (il s'agit de la même courbe que celle utilisée pour valider le modèle au paragraphe III.2.2.2.1.). Les simulations ont été effectuées avec un modèle isotherme.

Nous n'avons pas cherché à donner une explication plus précise à ce phénomène, qui est sans doute lié aux méthodes de résolution utilisées.



Graphe III.6: comparaison des courbes obtenues avec le modèle global selon l'expression de la condition limite

III.2.3.2. Problème de raideur et du nombre de points de collocation

A l'entrée du lit, la courbe de perçage, ayant subi très peu de dispersion, est très raide. Cette raideur pose des problèmes numériques : lorsque la valeur de la concentration varie trop entre deux points de collocation selon z, le programme ne parvient pas à converger. Nous avons envisagé deux méthodes pour résoudre ce problème :

1. Augmenter le nombre de points de collocation selon z et les concentrer au maximum à l'entrée du lit.
Cette augmentation a des limites : plus le nombre de points est grand, plus le système d'équations à résoudre est important. Ainsi, le temps de calcul peut devenir rédhibitoire et des problèmes de précision numérique peuvent alors surgir.

2. Modifier légèrement la méthode numérique, en appliquant la méthode des collocations orthogonales sur des éléments finis : le lit est divisé en un certain nombre d'éléments, reliés entre eux par des conditions limites, sur lesquels on applique la méthode classique. Après programmation de cette méthode, nous avons constaté qu'elle nécessitait approximativement autant de points que la méthode classique. Nous ne l'avons donc pas retenue.

Il aurait été intéressant de tester un certain nombre de méthodes plus sophistiquées (qui permettent par exemple de "suivre" le front au cours de sa progression dans le lit). Mais, par manque de temps, nous avons décidé de conserver la méthode des collocations orthogonales " classique ".

Par conséquent, pour chaque simulation et donc pour chaque série de paramètre, l'utilisateur doit fixer lui-même le nombre de points adéquat. L'ordre de grandeur de ce nombre pour la variable z est de 15-30 et de 5 pour la variable r_c (pour laquelle le problème de raideur ne se pose pratiquement pas).

III.3. Estimation des paramètres par la méthode du modèle

III.3.1. Méthode du modèle

Le principe de l'estimation paramétrique par la méthode du modèle est schématisé sur la Figure III.1. (cf. Richalet & al. [82]).

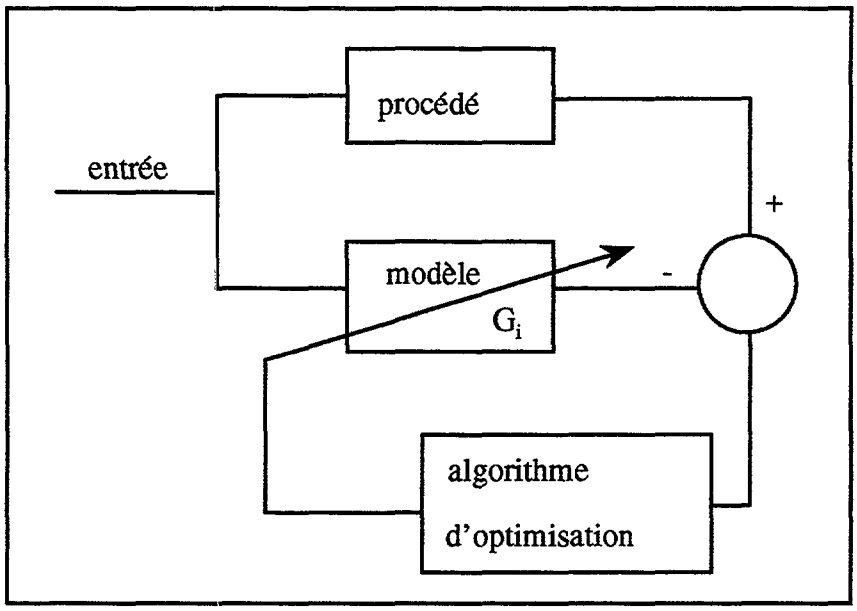


Figure III.1 : principe de l'estimation paramétrique par la méthode du modèle

La base de cette méthode est de comparer la sortie du procédé (ici le lit fixe) à la sortie du modèle, lorsque l'entrée est la même, dans notre cas une injection très rapide d'une faible quantité donnée d'adsorbat pur. L'objectif est donc de chercher les paramètres du modèle qui permettent d'obtenir des courbes de sortie les plus proches possibles des courbes expérimentales. Pour ce faire, on utilise un algorithme d'optimisation, qui fait varier un vecteur de paramètres $\hat{G}$ de manière à minimiser un critère J, représentant l'écart entre les deux courbes. Le critère le plus souvent utilisé est celui des moindres carrés, défini de la manière suivante :

$$J = \int_0^{\infty} \left(P(t) - M(t,\hat{G})\right)^2 \cdot dt \qquad \text{(III.32.)}$$

avec :
P : sortie du procédé
M : sortie du modèle
J : critère à minimiser

L'algorithme d'optimisation que nous avons utilisé est celui de Levenberg-Marquardt (cf. [60]), où le jacobien est calculé numériquement après chaque itération. La routine FORTRAN correspondante (DBCLSF) se trouve dans la bibliothèque IMSL. Le principe général de la routine d'optimisation est le suivant :

- calcul de la réponse du modèle pour le vecteur $\hat{G}$ initial,
- calcul de la réponse du modèle en faisant varier successivement tous les paramètres G_i, les autres paramètres restant constants,
- détermination de la valeur du jacobien pour le vecteur $\hat{G}$,
- connaissant le jacobien, calcul du nouveau vecteur $\hat{G}$ qui doit permettre de diminuer le critère J.

Préalablement à toute tentative d'ajustement des paramètres, il convient d'étudier la structure du modèle pour savoir quels sont les paramètres théoriquement accessibles. C'est l'objet du paragraphe III.3.2.

III.3.2. Etude de l'identifiabilité du modèle linéaire

Le problème posé est le suivant : comment, à partir d'une ou de plusieurs courbes de perçages, obtenir avec précision et fiabilité les paramètres cinétiques et géométriques d'un modèle. Comme nous l'avons précisé au début de ce chapitre, l'estimation paramétrique est effectuée avec le modèle linéarisé pour le cas d'un corps pur, et ce pour plusieurs raisons :

- Dans le cas linéaire, il est nettement plus simple de déterminer les paramètres structurellement identifiables.
- On ne peut négliger les effets thermiques que dans le cas où la variation de concentration en produit adsorbé est faible.
- Le programme d'estimation utilise le programme de simulation plusieurs dizaines de fois avant de parvenir à converger. Il est donc nécessaire que ce programme soit rapide, afin de ne pas rendre l'estimation paramétrique trop fastidieuse.
- Plus les conditions expérimentales et donc le modèle sont complexes, plus les erreurs peuvent être importantes, tant du point de vue expérimental que du point de vue numérique. Pour mieux évaluer les différents phénomènes, il est plus efficace de les découpler.

Pour commencer cette étude, il nous semble important de définir l'identifiabilité, ce qui est l'objet du paragraphe III.3.2.1.
Puis nous déterminons au paragraphe III.3.2.2 les paramètres ou groupements de paramètres de notre modèle linéarisé qui sont identifiables, c'est à dire qui peuvent théoriquement être estimés à partir de la mesure envisagée, indépendamment du bruit de mesure.
Notons que, à notre connaissance, cette étude systématique n'a jamais été effectuée pour les modèles de lit fixe d'adsorption, bien que cette approche soit connue dans d'autres domaines scientifiques.

III.3.2.1. Définition de l'identifiabilité

(Walter & Pronzato [106])

Notre étude se porte sur deux niveaux d'identifiabilité :
- L'identifiabilité structurelle, qui permet de s'assurer que plusieurs jeux de paramètres ne donnent pas systématiquement le même résultat. Elle dépend uniquement des équations du modèle, et non de la valeur ou de la précision des résultats.
- L'identifiabilité expérimentale, qui permet d'évaluer les intervalles de confiance d'un paramètre, en fonction de sa sensibilité et de l'exactitude des mesures (bruits...). Contrairement à l'identifiabilité structurelle, l'identifiabilité expérimentale dépend du domaine dans lequel on étudie le modèle, c'est à dire de la valeur des paramètres.

III.3.2.1.1. Identifiabilité structurelle

Nous supposerons dans cette étude que :
- le modèle a déjà été choisi (nous ne nous poserons pas de problème de discernabilité),
- le modèle est linéarisé, et les expériences sont donc effectuées pour de faibles variations de concentration en produits adsorbés,
- le modèle est isotherme.

<u>Remarque</u> : Dans le cas du modèle non linéarisé, l'étude de l'identifiabilité structurelle est encore beaucoup plus complexe, et nous ne l'avons pas effectuée.

<u>Définition (Cf. Walter & Pronzato [106])</u>

Soit un modèle M représentant un processus donné. Soit $\hat{G}$ un vecteur des paramètres de M, G_i étant le $i^{ème}$ composant de ce vecteur. Soit $\mathbb{P}$ l'ensemble paramétrique admissible *a priori*.

Le paramètre G_i est dit structurellement globalement identifiable, si pour presque tout $\hat{G} \in \mathbb{P}$ (pour tout $G_{j\neq i}$ constants),

$$M(G_{i1})=M(G_{i2}) \Rightarrow G_{i1} = G_{i2} \qquad \text{(III.33.)}$$

ce qui signifie que le modèle ne peut avoir la même solution que pour une seule valeur du paramètre G_i.

Le paramètre G_i peut également être localement identifiable, si la même condition est vérifiée sur un sous-ensemble $\mathbb{P}'$ de $\mathbb{P}$.
Le paramètre G_i est dit non identifiable si le modèle a la même sortie pour une infinité de valeurs de G_i.

III.3.2.1.2. Identifiabilité expérimentale

<u>Définition</u>

Nous supposons au cours de ce paragraphe que la courbe expérimentale étudiée est une fonction du temps, et ce sur un certain intervalle. Cet intervalle représente en pratique le temps compris entre le début et la fin de l'expérience. Il faut noter que la définition présentée ci-dessous est en fait valide pour tout modèle et courbe expérimentale variant en fonction d'une quelconque variable.

Pour qu'un paramètre d'un système soit identifiable à partir d'une réponse expérimentale, trois conditions doivent être vérifiées :

1. Il doit être structurellement identifiable.

2. La sensibilité de ce paramètre doit être non nulle au moins sur une partie de l'intervalle de temps étudié :

$$\left(\frac{\partial M(t)}{\partial G_i} \neq 0\right) \qquad \text{(III.34.)}$$

Cela signifie qu'une variation du paramètre doit entraîner également une variation de la courbe de sortie. Dans le cas contraire, plusieurs valeurs différentes du même paramètre permettent d'obtenir la même courbe, et il n'est donc pas possible de les différencier. Pour illuster ce problème de sensibilité, on peut envisager le cas où une résistance au transfert de matière est négligeable par rapport à une autre. Dans les lits fixes, il est par exemple très courant que la résistance dans le film autour des particules soit négligeable par rapport à la diffusion dans les cristaux : la cinétique de diffusion dans le film est suffisamment rapide pour que le gradient de concentration y soit pratiquement nul. Il n'est alors pas possible de déterminer la valeur du coefficient de diffusion dans le film, car son effet sur la courbe n'est pas visible.

3. Les sensibilités des différents paramètres ne doivent pas être proportionnelles entre elles sur l'ensemble de l'intervalle de temps étudié :

$$\frac{\partial M(t)}{\partial G_i} \neq A \cdot \frac{\partial M(t)}{\partial G_k} \qquad \text{(III.35.)}$$

où A est une constante quelconque, qui ne dépend pas du temps t.

Si deux paramètres G_1 et G_2 ont des sensibilités égales ou proportionnelles, alors il existe plusieurs couples (G_1,G_2) qui permettent d'obtenir la même sortie. Imaginons par exemple que deux résistances au transfert de matière soient sensibles, c'est à dire qu'elles interviennent toutes les deux de manière significative dans la résistance globale du système. Alors une variation d'une de ces résistances entraînera obligatoirement une variation de la courbe de sortie. Il sera donc possible d'obtenir des valeurs des deux coefficients de transfert de matière qui permettent de représenter la courbe de manière optimale. La question qui se pose ensuite est la suivante : que se passe-t-il si, dans ce domaine des valeurs des paramètres, les influences des deux résistances sur les courbes de sortie sont exactement les mêmes, ou sont proportionnelles entre elles ? On peut voir facilement qu'il est alors possible de compenser la diminution d'une des deux résistances par l'augmentation de la deuxième et vice-versa. Chacune des solutions ainsi obtenues permettra une aussi bonne représentation de la courbe de sortie. Ces deux paramètres ne seront donc pas identifiables, car on ne pourra pas les différencier.

Notons enfin que la sensibilité et donc l'identifiabilité d'un paramètre dépendent de sa valeur. L'expérimentateur s'efforcera donc de se placer dans des conditions expérimentales telles que le paramètre qu'il cherche à évaluer soit sensible.

III.3.2.2. Détermination des paramètres structurellement identifiables

Détermination des paramètres structurellement identifiables par l'intermédiaire de la fonction de transfert

Dans le cas général, la détermination des paramètres identifiables se fait par le calcul et la mise sous forme canonique de la fonction de transfert du modèle (cf. Walter & Pronzato [106]). Mettre sous forme canonique signifie rendre la fonction irréductible, c'est à dire s'assurer que les pôles et les zéros de la fonction de transfert ne sont jamais égaux dans le domaine étudié.

Dans notre cas, le calcul de la fonction de transfert d'un modèle très général d'adsorption en lit fixe (bidisperse avec dispersion axiale, résistance dans le film, dans les macropores et dans les micropores) a déjà été effectué par Haynes [32] (pour la solution dans le domaine temporel, voir Rasmuson [79]), qui a obtenu l'expression suivante :

$$\frac{\tilde{C}}{C_0} = \exp\left\{-\frac{1}{2}\cdot\frac{C_1}{C_2}\cdot\left[\sqrt{1+4\cdot\mathbf{B}}-1\right]\right\} \qquad \text{(III.36.)}$$

$$\mathbf{B} = \frac{C_2^2}{C_1}\cdot s + 3\cdot\frac{C_5\cdot C_2^2}{C_4\cdot C_1}\cdot\left[\frac{\mathbf{E}\cdot\coth\mathbf{E}-1}{\frac{C_4}{C_3}+\mathbf{E}\cdot\coth\mathbf{E}-1}\right] \qquad \text{(III.37.)}$$

$$\mathbf{E} = \sqrt{\left(C_3\cdot s + 3\cdot\frac{C_7\cdot C_3}{C_6}\right)\cdot(\mathbf{F}\cdot\coth\mathbf{F}-1)} \qquad \text{(III.38.)}$$

$$\mathbf{F} = \sqrt{C_6\cdot s} \qquad \text{(III.39.)}$$

où les expressions des groupements C_1 à C_7 sont contenues dans le Tableau III.4.

Les équations (III.36.) à (III.39.) montrent que la fonction de transfert contient l'ensemble des paramètres du modèle initial, exprimés sous forme de groupements adimensionnels ou de constantes de temps. Néanmoins, la fonction de transfert résultante est très complexe, et il est très difficile de déterminer sa forme canonique.
Nous nous sommes donc contentés de vérifier dans un cas particulier que les zéros et les pôles de la fonction de transfert n'étaient jamais confondus dans le domaine de fréquence correspondant à l'intervalle de temps étudié.
Ceci nous permet de supposer que les groupements de paramètres contenus dans la fonction de transfert sont les paramètres identifiables.
Dans le Tableau III.4., nous avons également noté la constante de temps C_8 correspondant à la résistance dans le film autour des cristaux, négligée par Haynes [32], mais qui nous sera utile dans la suite de cette étude.

Notons qu'on retrouve ces mêmes groupements dans les expressions :
- des premiers et seconds moments,
- de la solution analytique des équations différentielles du modèle.

	phase fluide	particules	micropores
constantes de temps	$C_1 = \frac{L^2}{D_L}$ $C_2 = \frac{L}{v}$	$C_3 = \frac{R_p^2 \cdot \varepsilon_p}{D_p}$ $C_4 = \frac{R_p \cdot \varepsilon_p}{k_p}$	$C_6 = \frac{R_c^2}{D_c}$ $C_8 = \frac{R_c \cdot K}{k_t}$
rapports de volumes		$C_5 = \left(\frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right) \cdot \varepsilon_p$	$C_7 = \left(\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p}\right) \cdot K$

Tableau III.4. : groupements identifiables pour les modèles linéarisés

Ces groupements (nombres adimensionnels et constantes de temps) sont identiques pour tous les modèles linéarisés, leur nombre varie en fonction des hypothèses simplificatrices retenues. Pour un modèle monodisperse par exemple, aucun des groupements contenus dans la deuxième colonne du Tableau III.4. n'est présent. Dans le cas de notre modèle linéaire présenté au paragraphe III.1.2.2., la résistance diffusionnelle dans les macropores est négligée ($D_p \rightarrow \infty$) et la fonction de transfert ne contient donc que 7 groupements (tous les groupements du Tableau III.4. sauf C_3).

Insistons sur le fait que ces paramètres sont bien les seuls accessibles à partir de mesures, indépendamment de la qualité des courbes expérimentales.
Pour un modèle contenant les 8 paramètres du Tableau III.4., il est clair que toute série de 8 paramètres obtenue par multiplication ou division des groupements listés ci-dessus est également une série de paramètres structurellement identifiables.

Conséquence sur l'expression des équations du modèle dans le domaine temporel

Nous venons de montrer que seuls 7 groupements de paramètres sont structurellement identifiables pour notre modèle linéaire. Or, tel que nous l'avons présenté au § III.1.2.2., ce modèle contient 11 paramètres. Il n'est donc pas possible de l'utiliser sous sa forme actuelle pour faire une estimation paramétrique. Il faut trouver un moyen d'exprimer les mêmes équations en fonction de 7 groupements seulement.

Nous avons montré dans le cas d'un modèle monodisperse (cf. [97]) que deux opérations sont nécessaires pour obtenir ce résultat :

- adimensionnaliser les équations (III.20) à (III.28.) par rapport à toutes les variables d'espace (dans notre cas L et R_c),
- faire le changement de variable $C_{pj}^* = \frac{q_j}{K_j}$ pour ces mêmes équations.

On obtient ainsi un modèle qui s'écrit en fonction des sept groupements contenus dans la fonction de transfert.

Les équations de ce modèle sont les suivantes (avec $\zeta = \frac{z}{L}$ et $\rho = \frac{r_c}{R_c}$) :

Bilan dans la phase fluide :

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = \frac{1}{C_1} \cdot \frac{\partial^2 C_j}{\partial \zeta^2} - \frac{1}{C_2} \cdot \frac{\partial C_j}{\partial \zeta} - 3 \cdot \frac{C_7}{C_4} \cdot \left(C_j - C_{pj}\right) \qquad \text{(III.40.)}$$

Conditions limites :

$$\left.\frac{\partial C_j}{\partial \zeta}\right|_{\zeta=1} = 0 \qquad \text{(III.41.)}$$

$$\left.\frac{\partial C_j}{\partial \zeta}\right|_{\zeta=0} = -\frac{C_1}{C_2} \cdot \left(\left.C_j\right|_{\zeta=0-} - \left.C_j\right|_{\zeta=0+}\right) \qquad \text{(III.42.)}$$

Bilan dans les macropores

$$\frac{\partial C_{pj}}{\partial t} = \frac{3}{C_4} \cdot \left(C_j - C_{pj}\right) - 3 \cdot \frac{C_7}{C_8} \cdot \left(C_{pj} - C^*_{pj}\Big|_{\rho=1}\right) \qquad \text{(III.43.)}$$

Bilan dans les micropores

$$\frac{\partial C^*_{pj}}{\partial \rho} = \frac{1}{C_6} \cdot \frac{1}{\rho^2} \cdot \frac{\partial}{\partial \rho}\left(\rho^2 \cdot \frac{\partial C^*_{pj}}{\partial \rho}\right) \qquad \text{(III.44.)}$$

Conditions limites :

$$\left.\frac{\partial C^*_{pj}}{\partial \rho}\right|_{\rho=0} = 0 \qquad \text{(III.45.)}$$

$$\left.\frac{\partial C^*_{pj}}{\partial \rho}\right|_{\rho=1} = \frac{C_6}{C_8} \cdot \left(C_{pj} - C^*_{pj}\Big|_{\rho=1}\right) \qquad \text{(III.46.)}$$

C'est le modèle constitué des équations (III.40.) à (III.46.) qui doit être utilisé pour l'estimation paramétrique, car il ne contient que des groupements de paramètres structurellement identifiables.

On peut noter qu'il n'est pas possible d'obtenir un modèle contenant uniquement les groupements structurellement identifiables si le changement de variable $C^*_{pj} = \frac{q_j}{K_j}$ n'est pas effectué et ce quel que soit le modèle linéaire considéré. Ce changement de variable a des conséquences sur les profils de concentration dans les cristaux. Un schéma de ces profils est présenté sur la Figure III.2., où le cristal est supposé sphérique. Il est entouré d'un film dans lequel s'exerce une résistance au transfert de matière de coefficient k_t, qui explique la chute de la concentration dans les macropores C_{pj} aux abords de la surface des cristaux. A l'intérieur des cristaux, le profil de concentration en phase adsorbée est symétrique autour de r_c=0, et son amplitude dépend de la diffusivité dans les cristaux D_{cj}. Si on considère les variables C_{pj} et q_j, on voit que même lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, la concentration à l'interface solide-fluide présente une discontinuité. Par contre, si le changement de variable $C^*_{pj} = \frac{q_j}{K_j}$ est effectué, le profil de concentration est continu. Ce problème de discontinuité peut être relié à la force motrice réelle du transfert de matière, le potentiel chimique μ ([49],[50]). En effet, si l'interface est à l'équilibre, alors le potentiel chimique est par définition une fonction continue de part et d'autre de l'interface.

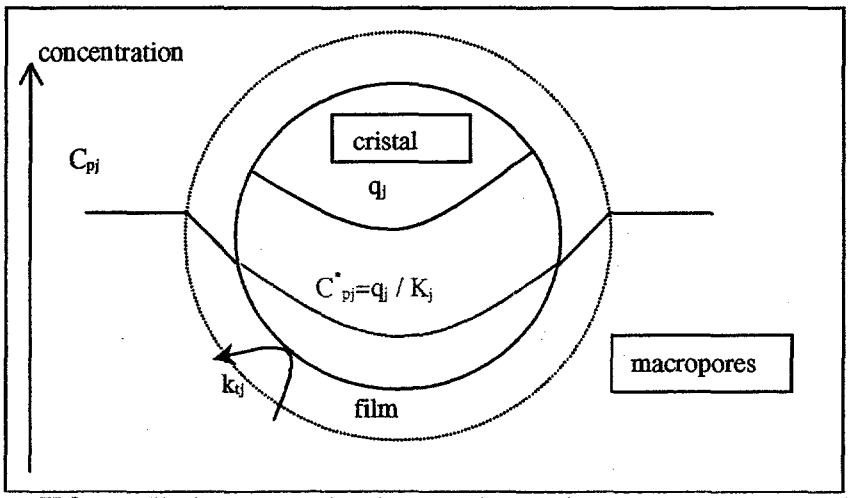


Figure III.2. : profils de concentration dans un cristal en fonction des variables étudiées

On peut donc conclure que pour obtenir un modèle adapté à l'estimation paramétrique, il faut utiliser des variables d'état qui entraînent une continuité des profils entre les différentes phases (au moins dans le cas des modèles linéaires).

III.4. Conclusion

Deux modèles de lit fixe ont été mis au point et validés :

1. un modèle non linéaire et non isotherme, qui permet de représenter le fonctionnement du lit pour une large gamme de conditions opératoires,
2. un modèle linéaire isotherme, valable uniquement lorsque la variation de concentration dans le lit est faible.

Le premier modèle doit nous permettre de représenter les courbes de perçage de mélanges, alors que le second sera utilisé pour effectuer une estimation des paramètres cinétiques et d'équilibre à partir de courbes expérimentales.

Dans cette optique, une étude de l'identifiabilité des paramètres du modèle linéaire a été réalisée, qui nous a permis de déterminer sept groupements de paramètres structurellement identifiables (pour onze paramètres initialement contenus dans le modèle). Nous avons également mis en évidence la formulation dans le domaine temporel du modèle adaptée à l'objectif d'estimation. A notre connaissance, ce résultat n'est pas décrit tel quel dans la littérature.

Les modèles, obtenus par bilans de matière ou d'énergie, sont sous forme de systèmes d'équations algébro-différentielles, que nous avons résolues par la méthode des collocations orthogonales. Des comparaisons entre les simulations effectuées avec notre programme et des résultats de la littérature nous ont permis de valider nos modèles et de mettre en évidence et solutionner des problèmes de résolution numérique.

Nous pouvons donc considérer maintenant nos deux modèles comme validés et prêts à être utilisés dans la suite de ce travail, pour estimer des paramètres et simuler le fonctionnement du lit.

IV. ETUDE EXPERIMENTALE

IV.1. Principe

Les objectifs initialement fixés pour cette thèse sont de :
- modéliser le fonctionnement isotherme et non isotherme de la séparation d'hydrocarbures sur zéolithes par sélectivité diffusionnelle,
- effectuer l'estimation des paramètres d'équilibre et de transfert de matière pour un certain nombre d'hydrocarbures, à partir d'expériences en corps pur, à faible variation de concentration, et à l'aide d'un modèle linéaire,
- valider le modèle global et les paramètres ainsi estimés par comparaison entre le modèle et des expériences de séparation de mélanges gazeux.

Il apparaît donc que deux types de résultats expérimentaux sont nécessaires, qui ont été obtenus sur deux montages expérimentaux :
1. Un montage expérimental situé au LAGEP, qui permet d'effectuer des expériences mono-constituant avec de faibles variations de concentration, donc dans le domaine linéaire.
2. Un pilote appelé PERSORB situé à l'IFP, conçu pour mesurer des courbes de perçage de mélanges avec de fortes variations de concentration, donc en dehors du domaine linéaire.

Au cours de ce chapitre, nous allons présenter le principe et la mise au point des deux pilotes (§IV.2.), ainsi que les résultats obtenus avec le montage du LAGEP(§IV.3.) et avec le pilote PERSORB (§IV.4.).

Remarque : nous avons essayé d'utiliser au maximum les unités S.I., sauf lorsque l'usage des spécialistes de l'adsorption est autre (par exemple, la quantité adsorbée est souvent exprimée en mg/g).

IV.2. Nature de la zéolithe étudiée

L'ensemble des expériences de cette étude a été réalisé avec la même zéolithe. Il s'agit d'une silicalite fournie par Zeolist International, dont le rapport Si/Al mesuré par fluorescence X est de 507 ± 50 %.
Par contre, comme nous le verrons au §IV.4.1., deux mises en forme de particules différentes ont été utilisées.

IV.3. Principe et mise au point des deux pilotes

IV.3.1. Le montage du LAGEP

IV.3.1.1. Principe

Le principe général de ce montage est basé sur la méthode chromatographique classique : il s'agit de mesurer la réponse d'un lit fixe de zéolithe à une perturbation de concentration de type impulsionnelle générée à son entrée. La colonne est alimentée par un flux de gaz contenant un inerte (ici de l'azote) et une quantité fixée d'hydrocarbure (la ligne de base).
Afin de rester dans le domaine linéaire, l'amplitude de la perturbation doit rester très faible (variation de l'ordre de 1% de la concentration initiale).
Pour déterminer les paramètres cinétiques et thermodynamiques, il est nécessaire d'effectuer cette expérience en faisant varier l'état initial du lit, caractérisé par :

- la température
- la concentration en hydrocarbure dans la phase fluide et la concentration en phase adsorbée correspondante,
- les débits d'azote et d'hydrocarbure traversant le lit.

1. Détermination de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

A une concentration et une température données, le temps moyen de sortie de la réponse du lit à une perturbation de type impulsionnelle donne accès à la pente K_a de l'isotherme d'adsorption autour du point de fonctionnement fixé, avec $K_a = \left.\frac{\partial q_i}{\partial C_i}\right|_{C_i,T}$. Pour les isothermes de type Langmuir, la valeur de K_a diminue lorsque la concentration augmente, comme le montre la Figure IV.1., inspirée de Tondeur & al. [98].
Sur la partie droite de ce graphe figure une isotherme d'adsorption de type I. En rouge sont notées les pentes de cette isotherme, et on peut voir que pour ce type d'isotherme la pente décroit en fonction de la concentration en phase fluide. Selon la concentration en phase fluide, donc selon la valeur de la ligne de base, la réponse du lit à une perturbation de type impulsionnelle varie, comme le montre la partie gauche du Graphe IV.1. Plus la concentration est importante, plus la pente de l'isotherme est faible, et plus le premier moment de courbe de sortie est faible.

En faisant varier la concentration initiale dans le lit, on obtient pour chaque température l'évolution de K_a avec la concentration, ce qui permet de déterminer l'équilibre d'adsorption [42] [37] (cf. §II.4.1.2.).

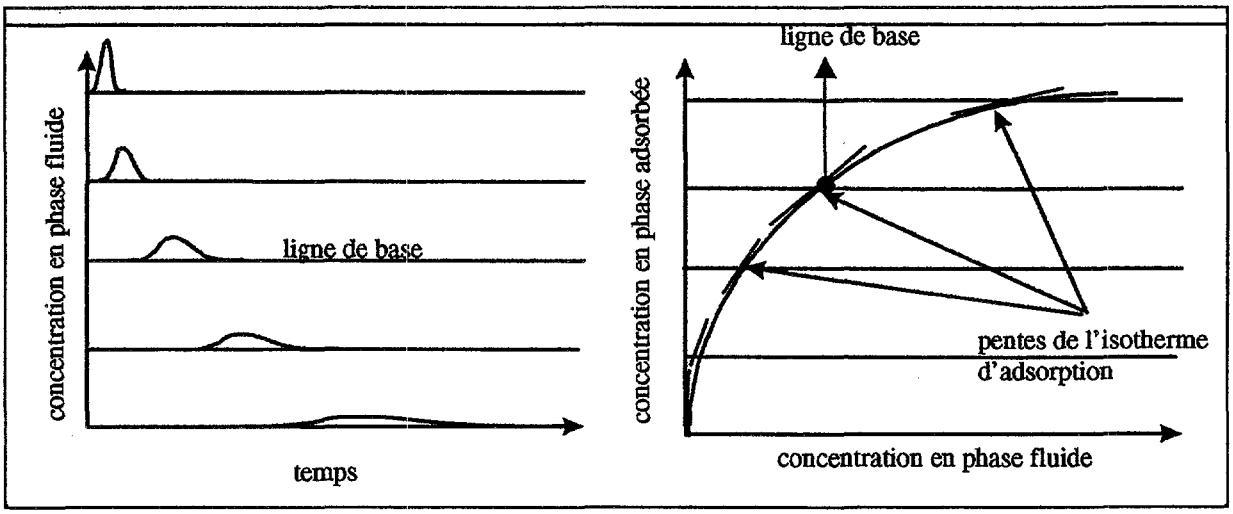


Figure IV.1. : Relation entre le temps de rétention de l'hydrocarbure dans la colonne et l'isotherme d'adsorption

2. Détermination des paramètres cinétiques

Théoriquement, chaque courbe de sortie nous permet d'accéder à l'ensemble des paramètres cinétiques correspondant à l'état initial du lit. Ces paramètres sont au nombre de quatre :
- le coefficient de dispersion axiale D_L,
- le coefficient de diffusion dans le lit autour des particules k_p,
- le coefficient de diffusion autour des cristaux k_t, qui représente l'ensemble de la résistance macroporeuse,
- le coefficient de diffusion dans les micropores des cristaux D_c.

Estimer ces quatre paramètres sur toute une gamme de concentration, de température et de débit, nous permet à la fois :

- D'étudier l'influence de la température et éventuellement de la concentration sur les coefficients de transfert de matière et plus particulièrement sur la diffusivité microporeuse.
- D'effectuer une estimation paramétrique plus précise et plus fiable. En effet, une des principales limites de la méthode d'estimation à partir de courbes de perçage est la difficulté de séparer (pour une expérience donnée) les influences des différentes résistances. En faisant varier les paramètres opératoires, on peut se

placer dans des conditions expérimentales telles que une ou plusieurs des résistances au transfert de matière soient négligeables et donc estimer ces résistances indépendamment les unes des autres. De plus, on peut ainsi vérifier que l'évolution des coefficients de transfert avec le débit, la température et la concentration est conforme à la théorie.

IV.3.1.2. Le montage expérimental

On peut voir sur la Figure IV.2. un schéma de principe du montage expérimental du LAGEP.

Le circuit de l'azote est symbolisé par une ligne rouge :
A la sortie de la bouteille, un débitmètre massique BROOKS série 5850TR permet de réguler son débit de 0 à 2.033 10^{-6} m^3 s^{-1} à 293 K et 10^5 Pa. L'azote se charge ensuite en hydrocarbure en traversant le saturateur, puis entre dans le chromatographe HP 5890 série II en passant par l'injecteur. Dans le four du chromatographe se trouve la colonne remplie des zéolithes qu'on souhaite étudier. A la sortie de la colonne, le flux gazeux va directement dans le détecteur TCD.

Le saturateur est un lit d'adsorbant chargé de l'hydrocarbure étudié, dont la température est régulée par un bain thermostaté. L'azote, en passant à travers les grains, se charge en hydrocarbure. Si le temps de contact entre l'azote et le solide est suffisamment long, l'azote est entièrement saturé par l'hydrocarbure : on a atteint l'équilibre thermodynamique. La pression partielle en hydrocarbure i dans le saturateur est alors sa tension de vapeur à la température fixée, ce qui permet de remonter au titre par la formule suivante :

$$x_i = \frac{Q_i}{Q_t} = \frac{p_{sat,i}(T_{sat})}{P} \qquad \text{(IV.1.)}$$

La concentration en hydrocarbure du gaz entrant dans la colonne peut donc être contrôlée par l'intermédiaire de la température du bain thermostaté, **si l'équilibre thermodynamique est effectivement atteint dans le saturateur**, ce qui fera l'objet d'une vérification au paragraphe §IV.2.1.3.2.

On remarque sur la Figure IV.2. qu'il existe une ligne de contournement du saturateur. Lorsqu'on souhaite travailler avec de l'azote pur, il suffit d'actionner les vannes trois voies V1 et V2.

L'injecteur est en fait un septum, dans lequel une aiguille peut être introduite pour injecter l'hydrocarbure sous forme liquide. Il est chauffé à une température minimale de 473 K, afin d'assurer une évaporation totale et immédiate du produit.
Au moment de l'injection de l'hydrocarbure, le chromatographe est mis en route manuellement par le manipulateur, ce qui détermine le temps initial de l'expérience.

La colonne proprement dite est un tube cylindrique en inox de 1.1 cm de diamètre et de 23 cm de long, bouchée à ses deux extrémités par de la laine de verre, et remplie de la zéolithe qu'on souhaite étudier. Elle est placée dans le four du chromatographe, dont la température peut être régulée (de la température ambiante jusqu'à 573 K). La pression dans le four est égale à la pression atmosphérique, et ne peut être modifiée.

Le détecteur choisi est un TCD (Thermal Conductivity Detector), qui détecte la différence de conductivité thermique entre un gaz de référence (dans notre cas l'azote) et le flux gazeux sortant de la colonne. Le signal du TCD dépend de la composition du flux gazeux, mais également de son débit et de sa température.
Le signal du TCD n'est pas systématiquement linéaire en fonction de la quantité injectée, et possède une limite maximale, au-delà de laquelle il est saturé. Une étude précise du comportement du détecteur vis-à-vis des hydrocarbures que nous devons étudier a donc été effectuée, et sera détaillée au paragraphe §IV.2.1.3.1.

Remarque :

Le détecteur le plus généralement utilisé pour les hydrocarbures est le F.I.D. (Flamme Ionization Detector). Dans notre cas, ce détecteur est mal adapté : sa sensibilité aux hydrocarbures est telle que son niveau de saturation est trop bas par rapport à l'usage qu'on souhaite en faire. En effet, nous injectons dans le détecteur l'ensemble du gaz sortant de la colonne, ce qui peut représenter jusqu'à 20 ml/min d'hydrocarbure. Par contre, pour le pilote PERSORB, le choix du FID est approprié car seule une fraction du flux gazeux sortant du lit est dirigée vers le détecteur.

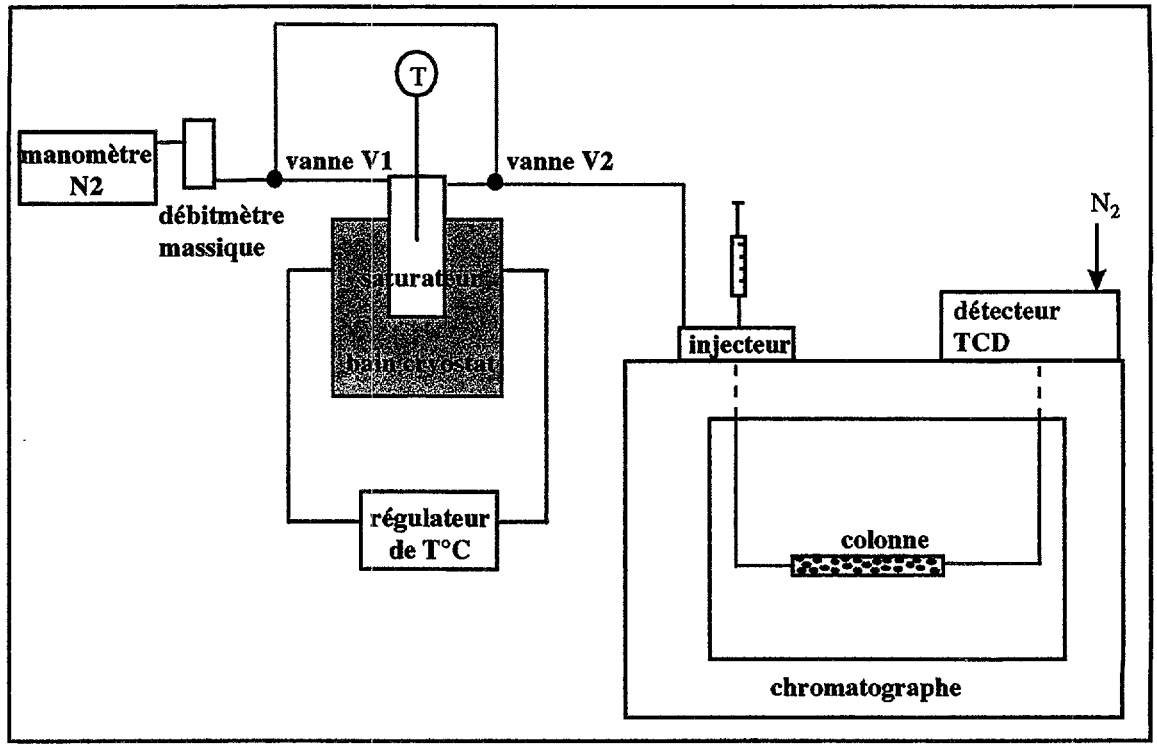


Figure IV.2. : schéma de principe de la manipulation du LAGEP.

IV.3.1.3. Mise au point

La mise au point du montage expérimental a été effectuée en trois temps.

1. Etude en fût vide (avant l'introduction de la zéolithe dans la colonne).

Nous avons vu au paragraphe §IV.2.1.2. que plusieurs vérifications étaient nécessaires avant de commencer les manipulations :
- étude du comportement du détecteur pour vérifier sa linéarité et déterminer sa limite de saturation (§IV.2.1.3.1.)
- vérification du bon fonctionnement du saturateur (§IV.2.1.3.2.).

De plus, il nous faut également mesurer les volumes morts situés entre l'injecteur et le détecteur et vérifier que la loi des gaz parfaits, qui est une des hypothèses de notre modèle, est bien vérifiée dans nos conditions opératoires (§ IV.2.1.3.3.).

2. Caractérisation des grains de zéolithe par analyse d'image (§IV.2.1.3.4.)

3. Etude de la colonne remplie (après introduction de la zéolithe)

- Etude de la reproductibilité des mesures (§IV.2.1.3.5.).
- Vérification de la linéarité de la réponse vis-à-vis de l'injection (§IV.2.1.3.6.).

IV.3.1.3.1. Etude du détecteur TCD

1. Etalonnage.

La méthode habituellement utilisée pour l'étalonnage en chromatographie est la suivante :

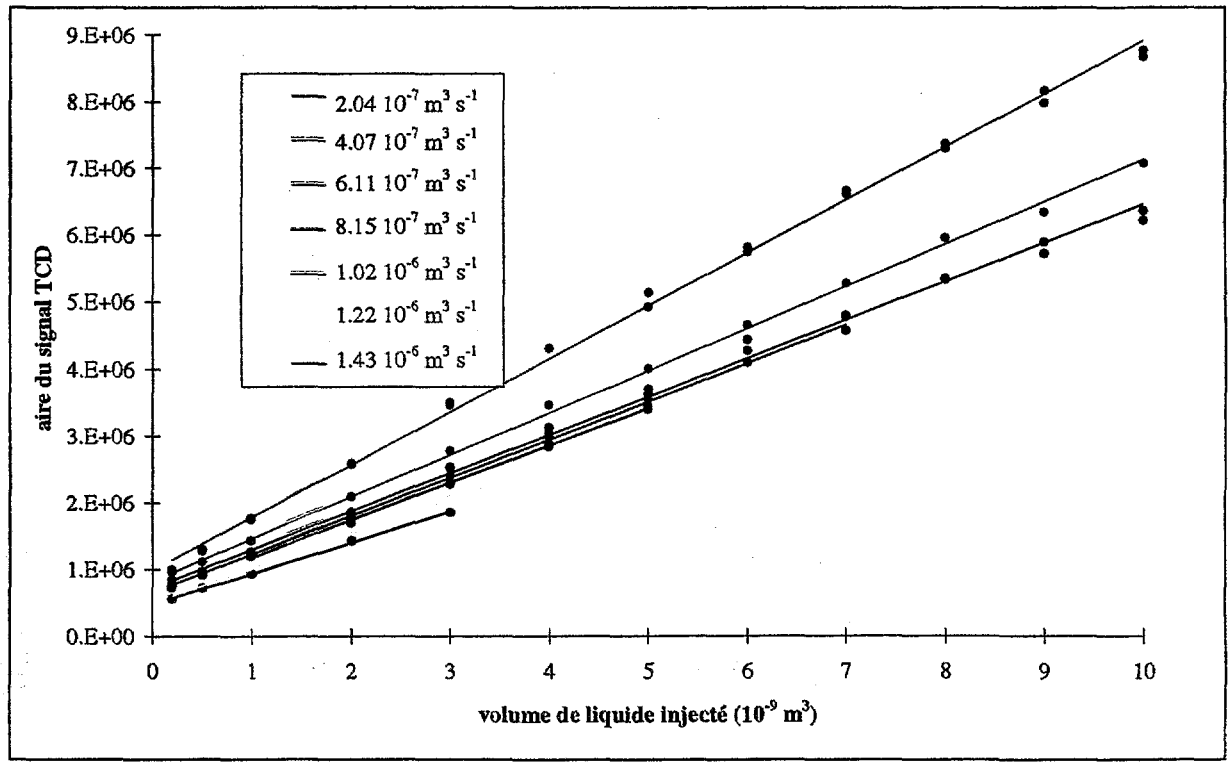
On fait passer dans la colonne un débit d'azote pur fixé, dans lequel on injecte avec une seringue un volume précisément connu du produit étudié sous forme liquide. On note l'aire du signal émit par le détecteur. Si on répète cette expérience sur toute une gamme de volume, on obtient la courbe d'étalonnage, reliant l'aire du signal en fonction de la quantité injectée.

Pour le TCD, dont le signal dépend à la fois de la concentration en hydrocarbures et du débit total, nous avons effectué l'étalonnage pour différents débits d'azote. A titre d'exemple, on peut voir sur le Graphe IV.1. les résultats obtenus pour le 3MP.
Pour des débits d'azote importants, il n'a pas été possible de tracer la courbe pour toute la gamme de volumes, car le signal du TCD atteint rapidement sa valeur de saturation. En effet, pour une même quantité injectée, plus le débit est important, et moins le signal est dispersé : son maximum est donc de plus en plus important. Le Graphe IV.2. illustre ce problème. On voit clairement que le maximum du signal TCD est de l'ordre de 2.5 10^5 et qu'au-delà de cette valeur (pour les trois débits les plus importants par exemple), les courbes sont déformées et le signal est faussé.

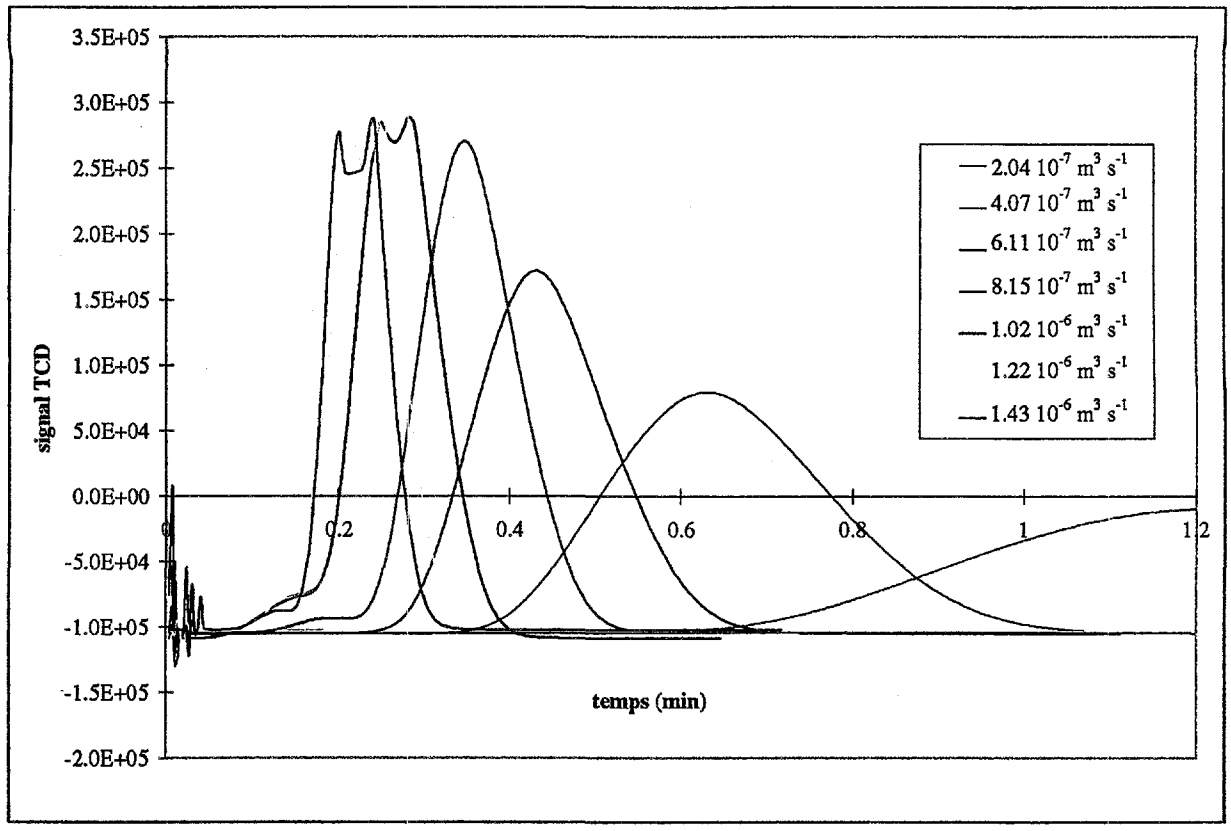
On peut conclure de ces courbes d'étalonnage que :

- comme prévu, le signal (et son aire) dépendent non seulement de la quantité d'hydrocarbure, mais aussi du débit d'azote,
- pour un débit d'azote donné, l'aire du signal est linéaire en fonction de la quantité d'hydrocarbure injectée.

On peut également noter que la variation de l'aire du signal en fonction du débit n'est pas linéaire.



Graphe IV.1. : courbe d'étalonnage du TCD pour le 3MP



Graphe IV.2. : saturation du TCD (quantité de 3MP injectée = 6 10^{-9} m^3)

IV.3.1.3.2. Etude du saturateur

1. Efficacité.

Pour vérifier que le temps de passage dans le saturateur est suffisamment important pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint, il faut comparer la valeur théorique de la concentration en sortie de saturateur (donnée par l'équation (IV.1.)) avec sa valeur mesurée expérimentalement.

Les expériences consistent simplement à :

- régler la température du saturateur et le débit d'azote,
- attendre la stabilisation du signal du TCD et noter la valeur atteinte à l'équilibre,
- recommencer pour une température ou un débit différent.

Reste alors à déterminer à quelle concentration réelle en phase fluide correspond la valeur du signal TCD mesuré. La méthode utilisée est schématisée sur la Figure IV.3. Elle consiste à utiliser la courbe d'étalonnage du Graphe IV.1., qui permet de calculer l'aire du signal TCD en fonction du volume de liquide injecté. On peut ainsi relier l'aire délimitée par la ligne de base du TCD à un volume correspondant d'hydrocarbure sous forme liquide, ce qui revient à calculer le débit de liquide qu'il faudrait injecter dans le détecteur pour obtenir la même ligne de base.
Une fois que le débit volumique d'hydrocarbure liquide est calculé, on peut, connaissant sa masse volumique et sa masse molaire, déterminer par la loi des gaz parfaits le débit d'hydrocarbure traversant la colonne sous forme gazeuse et à la température T.

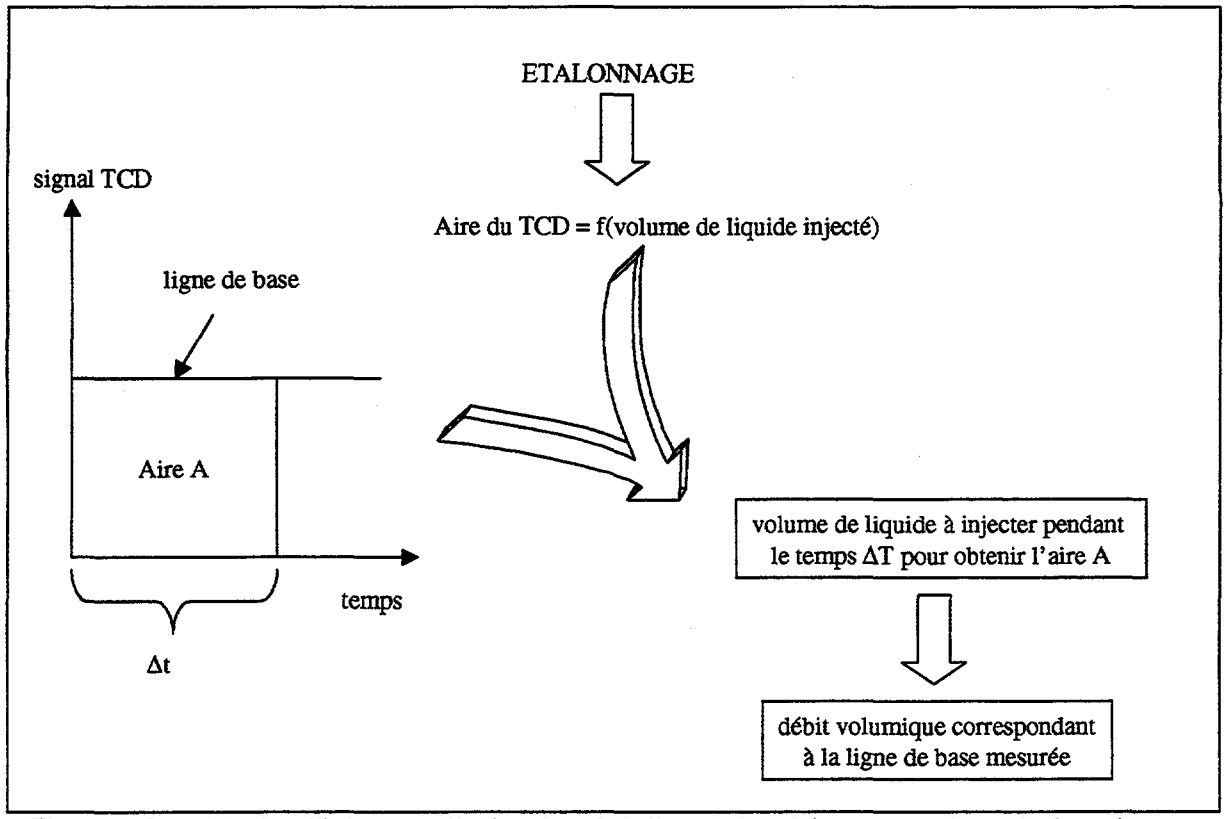


Figure IV.3. : méthode utilisée pour relier la valeur de la ligne de base à la concentration en hydrocarbure en phase fluide

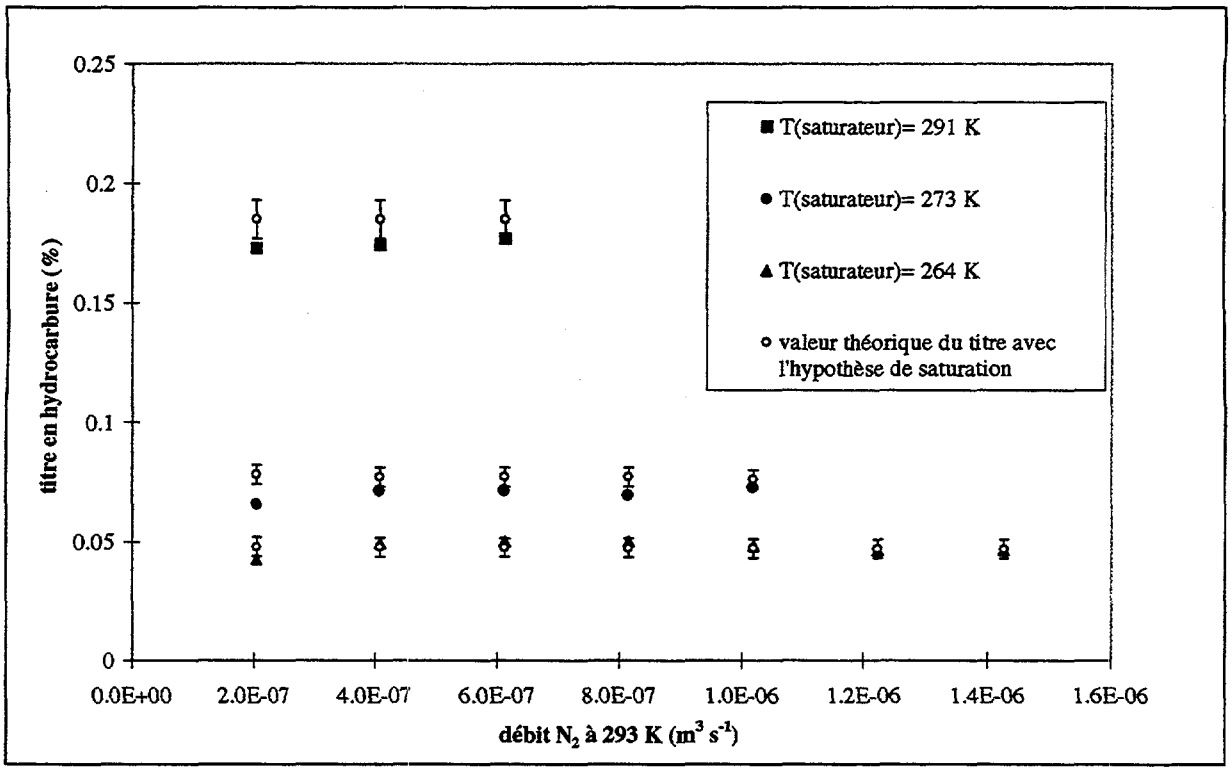
L'équation (IV.2.) résume les différents calculs à effectuer pour relier le signal du TCD au débit volumique d'hydrocarbure traversant la colonne sous forme gazeuse et à la température T.

$$Q_{j,g}(T) = \frac{(\text{signalTCD}+600)\cdot 13333 - b}{a} \cdot \frac{\rho_{j,l}(T)}{M_j} \cdot \frac{8.32\cdot(273.2+T)}{P} \cdot \frac{10^{-9}}{60} \qquad \text{(IV.2.)}$$

avec

$Q_{j,g}(T)$: débit volumique du produit j sous forme gazeuse à la température T ($m^3\ s^{-1}$)
a,b : coefficients des droites d'étalonnage (cf. Graphe IV.1.)
$\rho_{j,l}(T)$: masse volumique du produit j sous forme liquide à la température T ($kg\ m^{-3}$)
M_j : masse molaire du produit j ($kg\ mol^{-1}$)
P : pression dans le lit, c'est à dire pression atmosphérique (Pa)

Le Graphe IV.3. présente les concentrations à la sortie du saturateur obtenues expérimentalement avec le 3MP, ainsi que les valeurs théoriques correspondantes.



Graphe IV.3. : titre en 3MP du gaz sortant du saturateur en fonction du débit d'azote

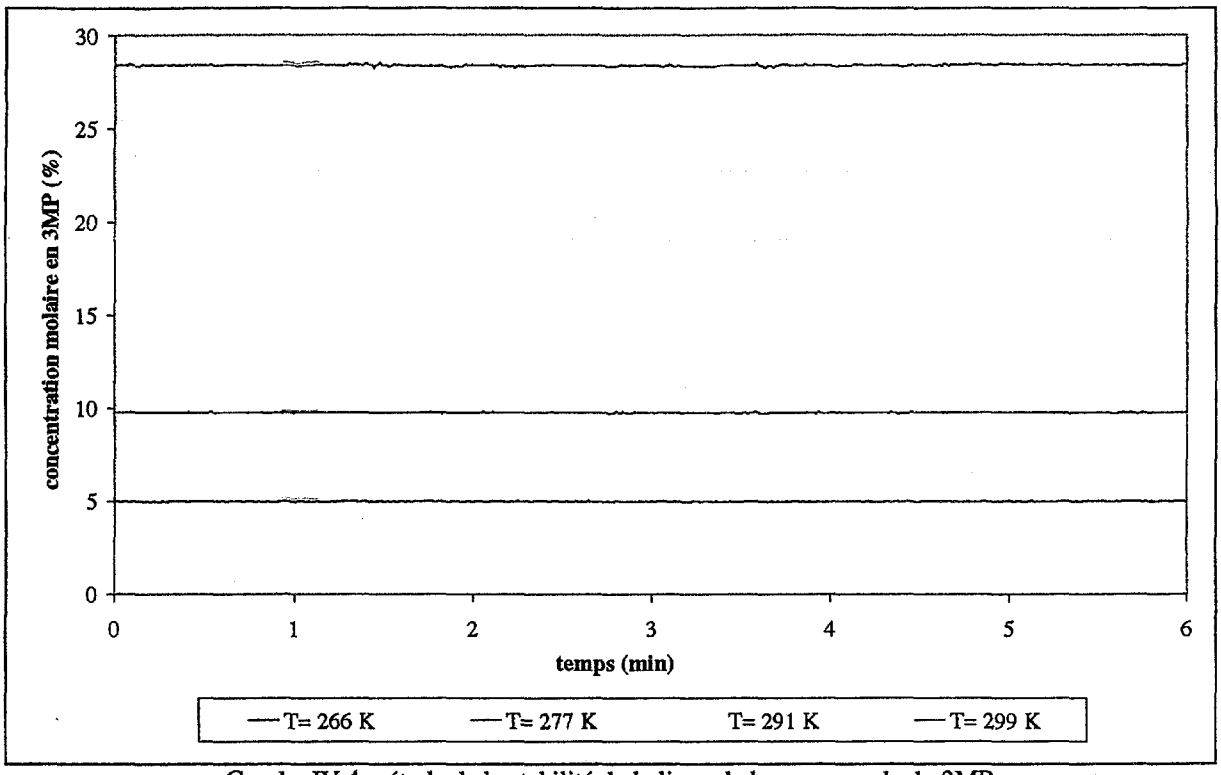
On remarque que le titre en 3MP varie très peu en fonction du débit d'azote, ce qui signifie que la charge en hydrocarbure ne dépend pas du régime hydrodynamique dans le saturateur pour cette gamme de débits. De plus, les concentrations obtenues expérimentalement sont très proches des concentrations théoriques.
Néanmoins, pour les températures les plus élevées, on peut noter que les valeurs mesurées se trouvent légèrement en dessous des valeurs théoriques. Cet écart reste cependant faible, et peut également être attribué à des incertitudes de calculs en liaison avec l'équation (IV.2.), incertitudes malheureusement difficiles à évaluer.

On peut donc considérer que l'équilibre est atteint dans le saturateur, ce qui permet de régler la concentration en phase fluide dans la colonne directement à partir de la température du saturateur, connaissant la courbe de pression de vapeur saturante de l'hydrocarbure étudié.

2. Stabilité de la ligne de base.

Pour obtenir des courbes expérimentales précises, qui puissent être utilisées pour l'estimation paramétrique, il faut avant tout que la ligne de base soit stable et peu bruitée. En effet, les manipulations consistent à effectuer une variation de la concentration à partir de la ligne de base, variation qui doit être peu importante si on veut rester dans le domaine linéaire. Si la ligne de base est déjà perturbée, les courbes de sortie seront partiellement confondues avec le bruit de la ligne de base, et donc non exploitables.

Sur le Graphe IV.4. sont tracées les lignes de bases obtenues pour différentes températures du saturateur, et ceci pour le 3MP.



Graphe IV.4. : étude de la stabilité de la ligne de base, exemple du 3MP

On peut voir que le fonctionnement du saturateur est tout à fait satisfaisant : les concentrations en 3MP sont parfaitement constantes au cours du temps. En ce qui concerne le bruit, nous constatons une erreur absolue maximale sur le signal comprise entre 0.3% pour la concentration maximale et 0.1 % pour la concentration minimale, ce qui semble tout à fait acceptable.

IV.3.1.3.3. Calcul du volume mort et vérification de la loi des gaz parfaits

On peut voir sur la Figure IV.2. que les lignes reliant l'injecteur à la colonne et la colonne au détecteur constituent des volumes morts pour le système. Ces volumes morts entraînent un décalage d'un temps t_m de la courbe expérimentale. Il est donc nécessaire de mesurer le volume mort total avec précision, afin de ne pas entacher d'erreur l'estimation des constantes d'équilibre et les porosités dans le lit.
Pour ce faire, on réalise des expériences en fût vide, et on utilise la relation suivante :

$$\frac{1}{t_R} = \frac{Q_{T,g}(T)}{V_T} \qquad \text{(IV.3.)}$$

où :

$$V_T = V_m + V_c \qquad \text{(IV.4.)}$$

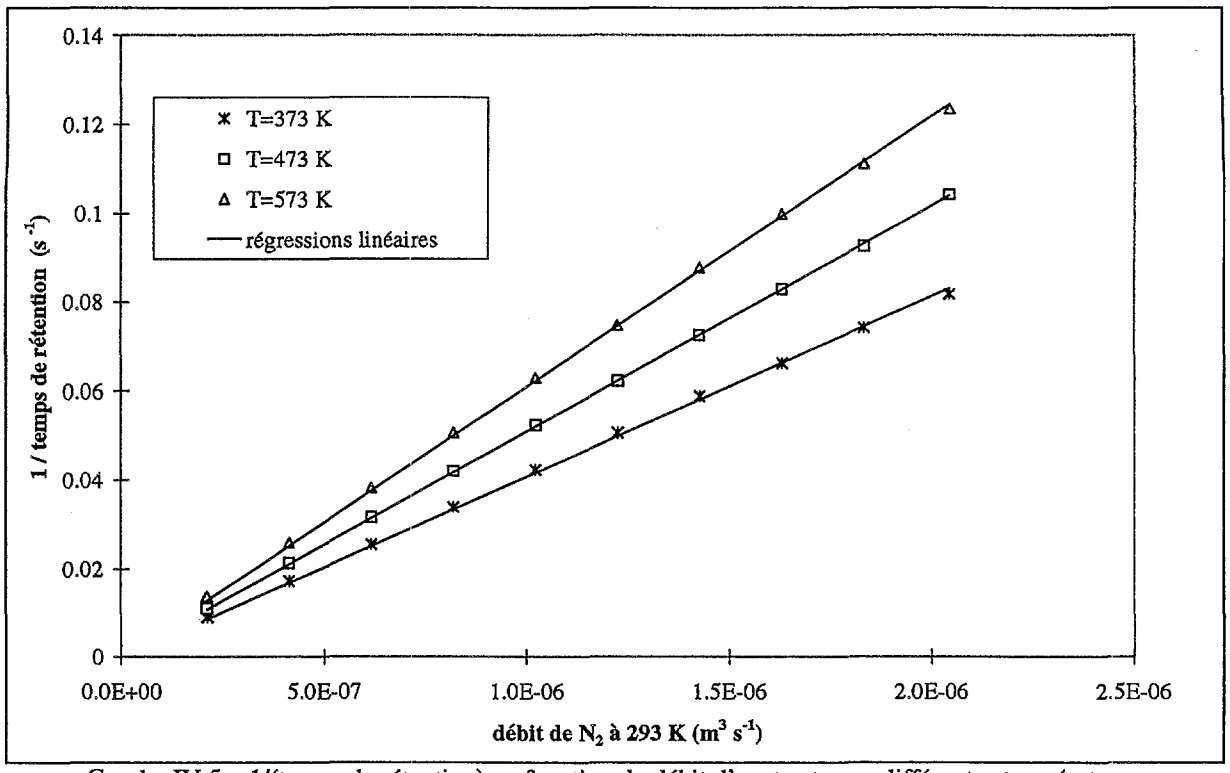
$$V_c = L \cdot \pi \cdot \frac{d^2}{4} \qquad \text{(IV.5.)}$$

avec :

t_R : temps de rétention (s^{-1})
$Q_{T,g}(T)$: débit volumique gazeux total à une température T ($m^3\ s^{-1}$)
V_m : volume mort (m^3)
V_c : volume de la colonne (m^3)
V_T : volume total situé entre l'injecteur et le détecteur (m^3)

L : longueur de la colonne (m)
d : diamètre de la colonne (m)

D'après l'équation (IV.3.), la mesure du temps de rétention en fonction du débit total d'azote traversant la colonne nous permet de déterminer le volume total situé entre l'injecteur et le détecteur. Connaissant le volume de la colonne, on peut donc en déduire le volume mort total. Les résultats expérimentaux obtenus pour différentes températures sont présentés sur le Graphe IV.5.



Graphe IV.5. : 1/(temps de rétention) en fonction du débit d'azote et pour différentes températures

Comme le prévoit l'équation (IV.3.), l'inverse du temps de rétention en fonction du débit d'azote est parfaitement linéaire pour chacune des trois températures étudiées. Néanmoins, le débit d'azote étant mesuré à la température ambiante, et non à la température du lit, une correction du débit est nécessaire. Nous faisons donc l'hypothèse que l'azote peut être considéré comme un gaz parfait, ce qui nous donne l'équation :

$$\frac{1}{t_R} = \frac{Q_{T,g}(T_{amb})}{V_T} \cdot \frac{T}{T_{amb}} \qquad \text{(IV.6.)}$$

Connaissant les pentes de chacune des droites, on calcule ainsi les volumes correspondants (cf. Tableau IV.1.).

température (K)	pente de la droite (m^{-3})	V_T calculé avec l'hypothèse des gaz parfaits (m^3)
373	40671	$3.13\ 10^{-5}$
473	50876	$3.17\ 10^{-5}$
573	61011	$3.20\ 10^{-5}$

Tableau IV.1. : volumes obtenus pour différentes températures de colonne

Les trois volumes obtenus sont très proches, ce qui nous permet à la fois :

- de vérifier l'hypothèse des gaz parfaits dans la colonne à pression atmosphérique et pour cette gamme de températures,
- d'estimer le volume total en prenant la moyenne des trois valeurs calculées. On a donc $V_T = 3.17\ 10^{-5}\ m^3$.

Sachant que L=0.23 m et d=0.011 m, on obtient finalement :

$$\boxed{V_m = 9.84\ 10^{-6}\ m^3}$$

IV.3.1.3.4. Préparation et caractérisation morphologique des grains de zéolithe par analyse d'image

La zéolithe est initialement achetée sous forme de cristaux dont le rayon moyen est de l'ordre de 2 10^{-6} m. Pour minimiser les pertes de charge dans la colonne, ces cristaux sont mis en forme à l'IFP, par un procédé d'extrusion qui permet de les disperser dans un liant à base de silice.

Les particules ainsi obtenues sont de forme cylindrique, avec un diamètre relativement constant d'à peu près 1.9 mm, et une longueur variant entre 2 et 5 mm.

Or, dans notre modèle (cf. chapitre III), pour simplifier les équations, nous avons supposé que les particules étaient sphériques de rayon R_p. De plus, les corrélations disponibles dans la littérature pour estimer le coefficient de transfert de matière dans le film autour des particules (k_p) font également la même hypothèse.
En toute logique, nous devrions donc modifier notre modèle et éviter d'utiliser ces corrélations.

Toutefois, il a été montré que pour ces produits et dans la gamme de nos conditions expérimentales, la résistance dans le film était quasiment négligeable par rapport (notamment) à la résistance dans les cristaux. Supposer les particules sphériques ne devrait donc pas entraîner une erreur significative pour l'estimation de k_p, que ce soit à partir des courbes expérimentales ou à partir des corrélations.

Nous avons donc maintenu notre hypothèse initiale et la valeur de R_p à utiliser dans le modèle et dans les corrélations a été déterminée suivant la méthode suivante :

Un échantillon représentatif de 400 particules a été isolé et photographié par l'intermédiaire d'un microscope optique. Pour chacune de ces particules, nous avons ensuite :

- mesuré la longueur L_p et le diamètre d_p
- calculé la surface externe $S_p = \pi \cdot d_p \cdot L_p$
- calculé le rayon de la sphère ayant une surface identique : $R_p = \sqrt{\frac{d_p \cdot L_p}{4}}$

La moyenne de l'ensemble de ces rayons nous donne finalement le rayon moyen : R_p= 0.98 mm.
Le rayon moyen ainsi calculé est en fait <u>le rayon moyen des particules sphériques ayant la même surface que nos particules cylindriques</u>.

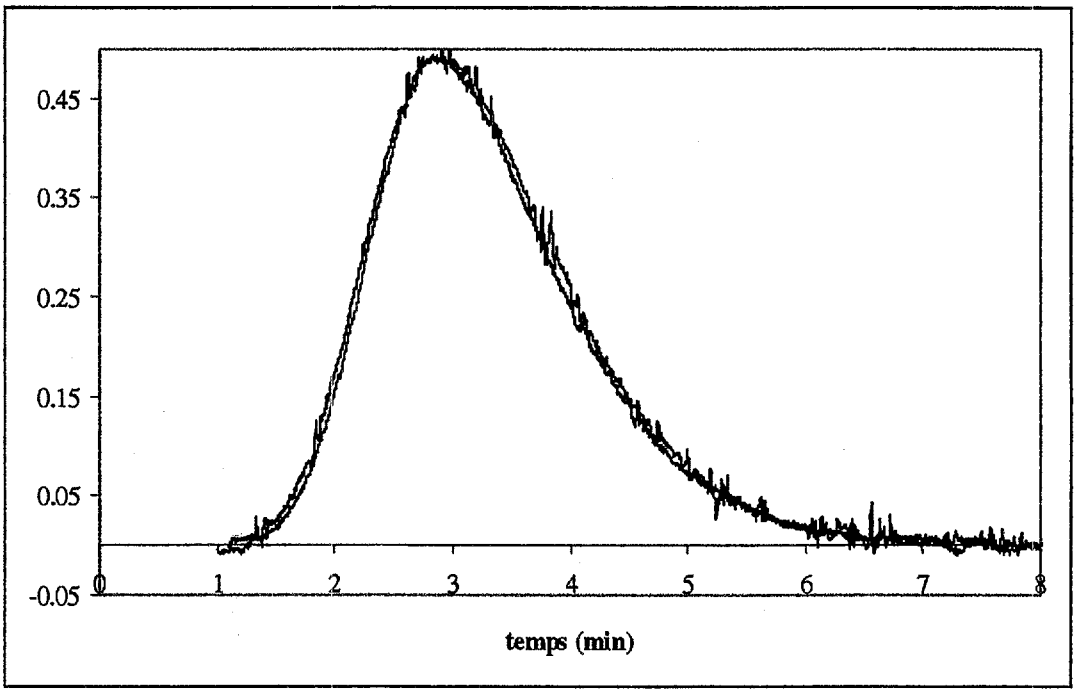
Une caractérisation plus en détail des grains d'adsorbant (mesure de la macroporosité et du taux de liant) est présentée au § IV.3.1.

IV.3.1.3.5. Etude de la reproductibilité des mesures

La procédure d'injection et de mise en route de la manipulation décrite au paragraphe §IV.2.1.2. est entièrement manuelle. Il est donc possible qu'un léger décalage du temps initial et/ou du temps d'injection ait lieu en début d'expérience, entraînant des variations sur la courbe de sortie. De plus, nous ne savons pas *a priori* quelle sera l'influence de la perturbation due à l'injection sur la stabilité de la ligne de base.

Pour répondre à ces questions, deux expériences ont été effectuées avec le 3MP pour les mêmes conditions opératoires, à savoir :
- température du saturateur : 291 K (titre molaire du fluide en 3MP de 17.6%)
- température de la colonne : 423 K
- débit d'azote 2.04 10^{-7} m^3 s^{-1} à température ambiante
- volume de 3MP injecté (sous forme liquide) : 5 10^{-9} m^3

Les courbes issues de ces deux manipulations ont été normalisées (la ligne de base est ramenée à 0 et l'aire sous la courbe est réduite à 1), puis tracées sur le Graphe IV.6.



Graphe IV.6. : étude de la reproductibilité en présence de zéolithe et pour une ligne de base non nulle

On peut voir sur le Graphe IV.6. que la reproductibilité des expériences est très satisfaisante. La perturbation due à l'injection s'atténue très rapidement (une dizaine de secondes), et n'interfère donc pas du tout avec la courbe de sortie. On observe comme prévu un certain bruit de mesure, mais il n'est pas suffisamment important pour dénaturer le signal, qui reste parfaitement exploitable.

IV.3.1.3.6. Vérification de la linéarité de la réponse : méthode choisie et exemple

Nous avons décidé d'utiliser un modèle linéaire isotherme pour estimer l'équilibre d'adsorption et les paramètres cinétiques. L'hypothèse de linéarité suppose en pratique que :
- l'équilibre thermodynamique soit linéaire,
- la diffusivité microporeuse soit constante,
- la colonne soit isotherme.

Si ces trois hypothèses sont vérifiées, alors la sortie normalisée du système ne dépend pas de l'amplitude de la perturbation d'entrée.

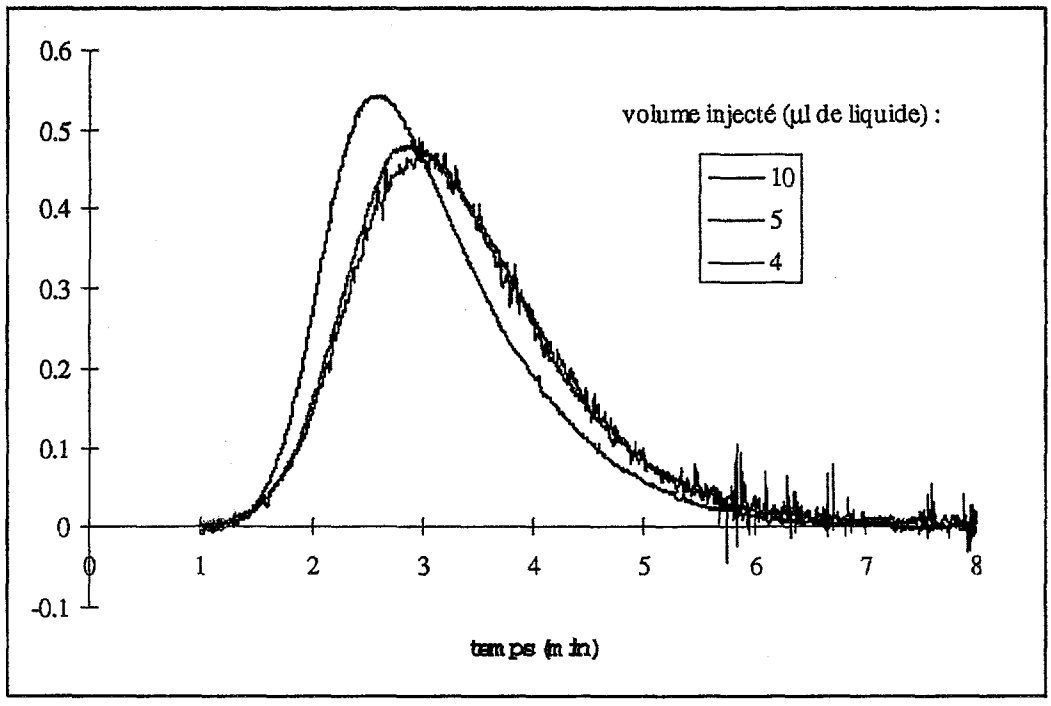
Il est bien évident que pour notre système et dans le cas général, aucune de ces trois hypothèses n'est parfaitement vérifiée :
- les équilibres d'adsorption des hydrocarbures sur la silicalite sont fortement non linéaires,
- plusieurs auteurs ont montré que la diffusivité microporeuse pouvait varier avec la concentration (cf. § II.2.2.3.2.),
- l'adsorption étant exothermique, la température dans la colonne peut augmenter significativement.

Par contre, il est possible de générer une variation de concentration assez faible pour que :
- l'approximation de l'équilibre d'adsorption par une droite induise un minimum d'erreur,
- la diffusivité soit quasiment constante,
- la quantité adsorbée soit suffisamment faible pour n'entraîner qu'une augmentation négligeable de la température dans le lit.

Le problème est alors de déterminer quelle est cette quantité maximale autorisée pour rester dans le domaine linéaire, sachant qu'elle dépend des caractéristiques des produits utilisés (par l'intermédiaire notamment de l'équilibre et de l'enthalpie d'adsorption).

Nous avons décidé de procéder par « tâtonnement », c'est à dire en injectant des quantités de plus en plus faibles, jusqu'à ce que les courbes ne varient pratiquement plus. On peut alors supposer qu'on a atteint le domaine linéaire.

Le Graphe IV.7. est un exemple de l'application de cette méthode, pour des conditions expérimentales identiques à celles du paragraphe §IV.2.1.3.5. (Graphe IV.6.).



Graphe IV.7. : influence du volume injecté sur les courbes de sortie

L'analyse du Graphe IV.7. nous amène aux remarques suivantes :

- L'importance de la vérification de la linéarité est ici très claire. Si nous nous étions contentés de la courbe correspondant à une injection de 10 µl, sans essayer d'injecter des volumes inférieurs, l'erreur sur l'estimation des paramètres aurait été importante (on a approximativement une différence de 10% entre le premier moment pour 10 µl et celui pour 4 µl).

- Plus le volume injecté est important, plus le perçage est rapide. La raison en est que la pente de l'équilibre d'adsorption ($\frac{\partial q}{\partial C}$), qui est un des paramètres déterminant pour le temps de sortie, est de plus en plus faible lorsque la concentration augmente, dans le cas où l'équilibre est de type I dans la classification de Brunauer (cf. Figure IV.1.).
- Les courbes de sortie pour les volumes injectés de 4 et 5 µl sont très proches, ce qui signifie que le domaine de linéarité est presque atteint.
- Plus la quantité injectée est faible, plus les courbes sont bruitées. La recherche du domaine linéaire est donc limitée par la nécessité d'obtenir des courbes précises et exploitables.

On peut finalement conclure que le détecteur est suffisamment sensible pour qu'on puisse s'approcher de façon acceptable du domaine linéaire, sans que les courbes soient trop bruitées.
Notons que la quantité optimale d'injection varie en fonction des conditions opératoires, et doit donc être déterminée expérimentalement pour chaque condition, ce que nous avons fait.

IV.3.2. Le pilote PERSORB

IV.3.2.1. Principe et montage expérimental

Le pilote PERSORB est installé sur le site I.F.P. de Rueil-Malmaison. Il a été conçu pour mesurer des courbes de perçage (réponse du lit à une entrée de type échelon) de mélanges d'hydrocarbures sans présence d'inerte.
Son principe est le suivant (cf. Figure IV.4.) :
Une colonne remplie de zéolithe est placée dans une enceinte thermostatée. Cette colonne est initialement remplie d'un gaz inerte (hélium ou azote au choix). Au temps t=0, une charge constituée d'un mélange d'hydrocarbures est injectée sous forme liquide dans la colonne, par l'intermédiaire d'une pompe. Le liquide est évaporé dans un four placé juste à l'entrée de la colonne. A la sortie de la colonne, le flux gazeux est dilué par un gaz inerte afin de diminuer la pression partielle de l'hydrocarbure et éviter les problèmes de condensation dans le régulateur de pression. Reste ensuite à analyser les concentrations en sortie de colonne de chacun des hydrocarbures au cours du temps. Pour ce faire, un débit de propane parfaitement connu est ajouté au débit total, puis l'ensemble est stocké dans des boucles d'échantillonnages (qui sont au nombre de 23), à des intervalles de temps fixés par l'opérateur. Le contenu de ces boucles est finalement séparé et analysé par chromatographie en phase gazeuse, le débit de propane servant de référence pour la détermination des débits des autres hydrocarbures.

En l'état, ce pilote ne permettait pas d'effectuer des courbes de perçages pour un seul hydrocarbure mélangé à un gaz inerte. Des modifications du montage initial, notées en rouge sur la Figure IV.4., ont donc été réalisées :

- Une ligne a été rajoutée, qui permet d'injecter un l'inerte à l'entrée du lit. Le débit d'inerte est régulé par un débitmètre massique.
- La méthode d'analyse a également été modifiée. Pour un seul produit, il n'est pas nécessaire d'échantillonner le gaz en sortie de colonne. Il est possible d'analyser en continu le flux en sortie, en injectant directement une partie du gaz dans le détecteur du chromatographe. Cette technique permet à la fois de s'affranchir des éventuelles erreurs expérimentales dues à l'échantillonnage, et d'obtenir un signal en continu (contre seulement 23 points possibles avec les boucles d'échantillonnage). Une ligne a donc été rajoutée, reliant la sortie de la colonne au FID du chromatographe. Une vanne à pointeau permet de régler le débit d'entrée dans le FID. Afin de ne pas saturer le détecteur, seule une fraction du débit de sortie est analysée. Le débit réel entrant dans le détecteur n'est donc pas connu, et le signal obtenu est donc purement qualitatif : la concentration de l'effluent de sortie ne peut pas être déterminée, seule la forme de la courbe de perçage est connue.

<u>Remarque importante</u> : le signal obtenu sur le FID est toujours proportionnel **au débit des hydrocarbures sortant de la colonne**, et non pas à sa concentration.

- pour les courbes de mélange, la concentration en chacun des produits est déterminée à partir d'un débit de propane de référence, injecté après la sortie de la colonne. Ce débit est donc toujours fixe, alors que le débit sortant de la colonne peut varier. Si la concentration en hydrocarbure en sortie de colonne est constante, mais que débit total diminue, la quantité relative de ces produits par rapport au propane diminuera.
- Pour les courbes monoconstituants, le raisonnement est le même, car le flux sortant de la colonne est dilué par des inertes. Si on considère que le piquage menant au FID prélève toujours un débit à peu près constant dans la ligne de sortie, alors la quantité d'hydrocarbure passant dans le FID diminuera lorsque le débit de sortie de colonne sera plus faible et ce même à concentration constante.

Si on veut comparer les courbes expérimentales à des simulations, il faut donc utiliser le débit simulé (et non pas la concentration simulée) aux signaux mesurés sur le FID.

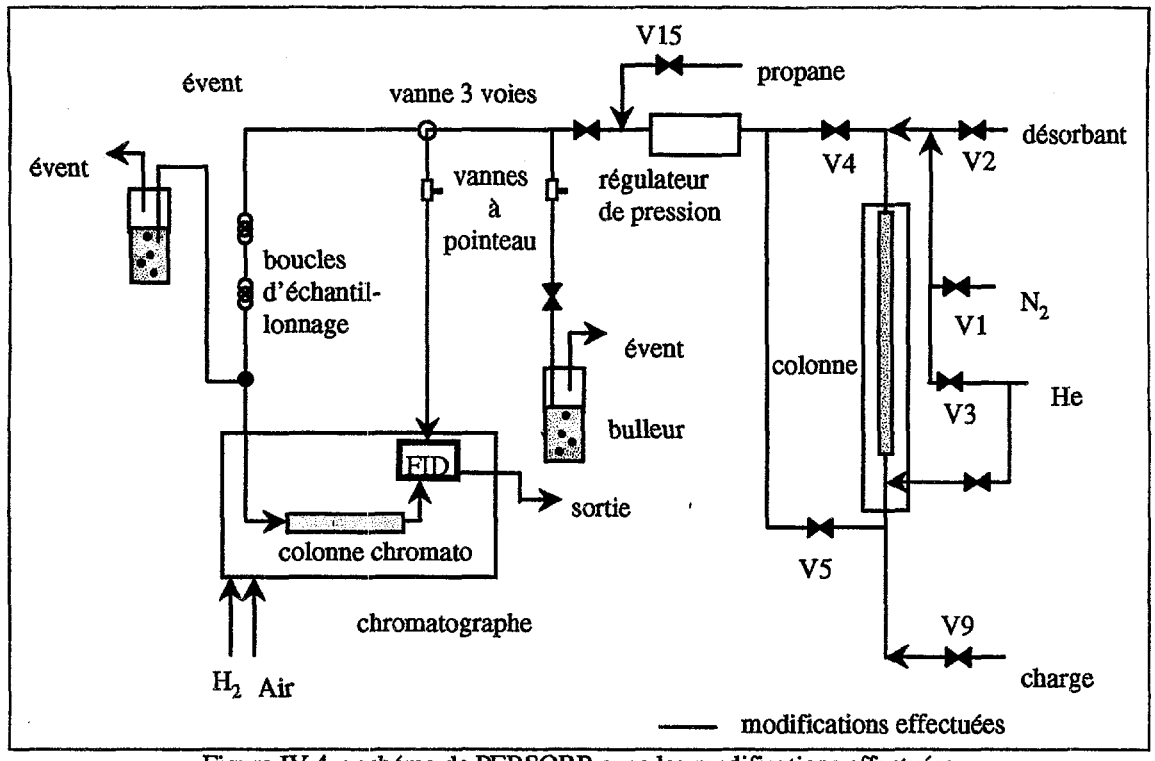


Figure IV.4. : schéma de PERSORB avec les modifications effectuées

Suite à ces modifications du pilote PERSORB, une étude du nouveau montage était nécessaire, afin de déterminer la faisabilité de la mesure des courbes de perçages en continu. Cette étude, menée avec l'aide des ingénieurs et techniciens de l'IFP de Rueil-Malmaison, est l'objet de la suite de ce chapitre.

IV.3.2.2. Mise au point

IV.3.2.2.1. Etude de la stabilité du signal

Pour évaluer la stabilité de notre système, nous avons mesuré la variation au cours du temps du débit en hydrocarbure en sortie de colonne, pour un débit d'inerte et un débit d'hydrocarbure en entrée constants (ce qui correspond à une ligne de base).

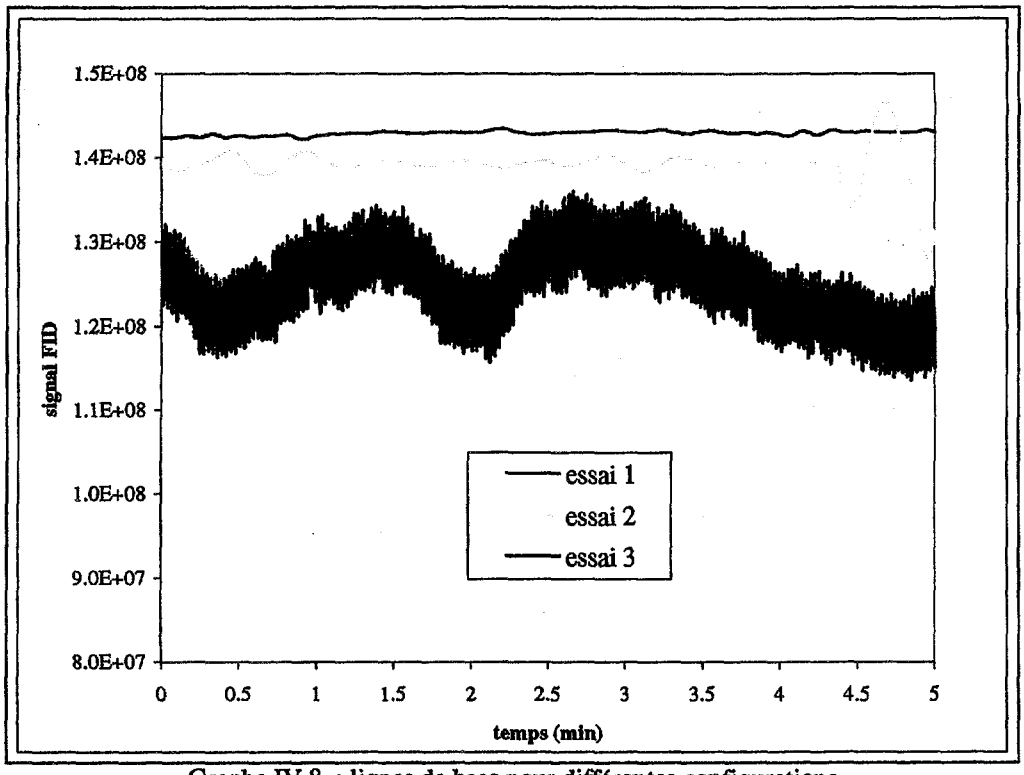
Cette étude a été effectuée pour trois configurations différentes :

1. par injection de propane gazeux après le régulateur de pression (seules V1, V4 et V15 sont ouvertes) ;

2. par injection de propane gazeux par le circuit de charge sans passer par la colonne (V1, V5 et V9 ouvertes ; V2, V3, V4 et V15 fermées : le propane ne passe pas par la colonne grâce au fort flux d'azote à contre courant) (pour cette expérience, le circuit a été modifié de manière à pouvoir injecter du propane par la vanne V9) ;

3. par injection de charge liquide par le circuit de charge en passant par la colonne (V9, V1 et V4 ouvertes ; V5, V2 et V3 fermées).

Les résultats se trouvent sur le Graphe IV.8.



Graphe IV.8. : lignes de base pour différentes configurations

Dans le cas 1, la ligne de base est très stable et régulière (moins de 1% de variation). Par contre, on observe de fortes oscillations dans les cas 2 et 3. De plus, on a pu observer au cours de l'essai 3 deux types d'oscillations de fréquences différentes.

Rappelons que le signal du FID est proportionnel au débit total d'hydrocarbure entrant dans le détecteur. Les perturbations observées peuvent donc provenir aussi bien d'une variation de la concentration en hydrocarbure que d'une variation du débit total entrant dans le FID.

Les perturbations hautes fréquences, présentes seulement dans le cas d'injection de liquide, proviennent de la méthode de pompage de la charge liquide. Le volume du piston de la pompe étant relativement faible, plusieurs allez et retour du piston sont nécessaires pour obtenir le débit de liquide désiré. Les perturbations observées sont donc les « coups de piston » de la pompe. Ces perturbations ont pu être éliminées en remplaçant la pompe par une pompe munie d'un piston de capacité 266 cm^3, ce qui permet d'effectuer une expérience dans sa totalité en injectant un seul volume de piston.

Pour les perturbations basses fréquences, différentes hypothèses, résumées dans le Tableau IV.2., ont été envisagées.

Origine possible du dysfonctionnement	Conséquences éventuelles	Tests effectués	Conclusion
Evaporation irrégulière du liquide dans le four	Variations de concentration et de débit	Augmentation de température dans le four et dans la colonne	Pas d'influence
Mauvaise régulation de la température du four	Variations du débit	Arrêt de la régulation : fonctionnement en « boucle ouverte » (à puissance de chauffe constante)	Pas d'influence
Mauvais fonctionnement du régulateur de pression	Variations du débit	Arrêt de la régulation de la pression	Pas d'influence

Tableau IV.2. : test des origines éventuelles des perturbations

Remarque : Nous n'avons pas constaté d'influence de l'augmentation de la température dans le four et dans la colonne sur les oscillations observées. Néanmoins, cette température doit être rêglée pour chaque constituant, de manière à ce que l'évaporation en entrée de colonne soit rapide et totale.

Au vue de ces résultats, aucune de ces hypothèses ne peut expliquer les oscillations observées.

Néanmoins, après avoir remarqué que les débits d'hélium et d'azote de dilution avaient une très grosse influence sur la stabilité du signal, les techniciens de l'IFP ont finalement émis l'hypothèse suivante : le mélangeage entre les deux gaz de dilution (azote et hélium) se ferait difficilement, entraînant des variations de concentration en sortie de colonne. En effet, le montage n'est pas équipé d'une chambre de mélangeage, et les deux gaz sont donc mis en contact par l'intermédiaire d'un simple « T ». Ce phénomène a déjà été constaté sur d'autres manipulations de l'IFP. Expérimentalement, on montre que la suppression du débit d'hélium permet d'améliorer sensiblement la stabilité du signal.

Avec ces modifications, la stabilité de la ligne de base est jugée satisfaisante, même si on peut occasionnellement constater encore quelques oscillations.

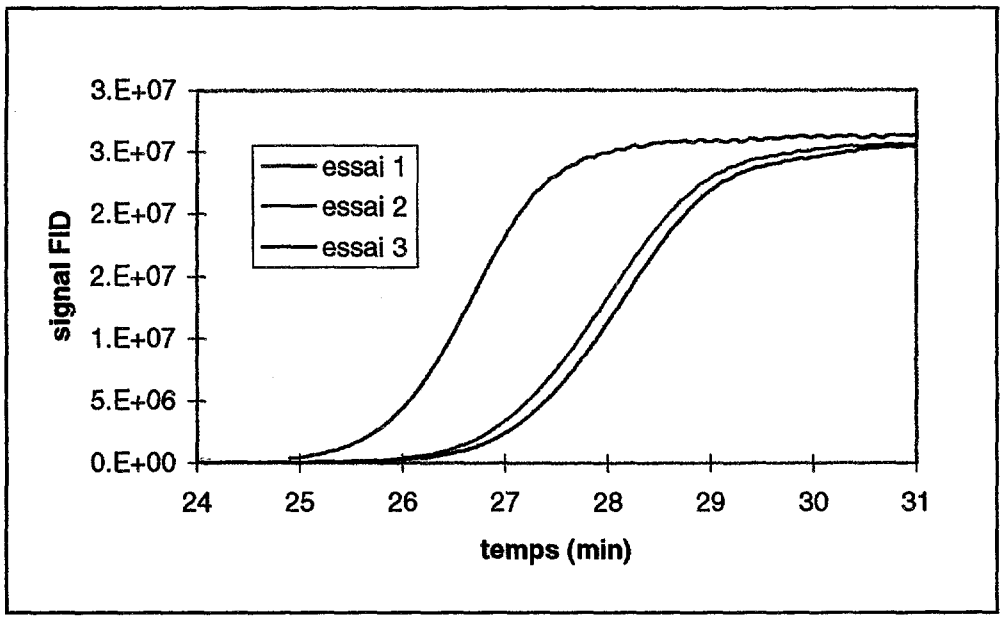
IV.3.2.2.2. Problème de pollution du tamis

Un problème de pollution du tamis a été mis en évidence et résolu par les ingénieurs et les techniciens de l'IFP travaillant sur PERSORB.

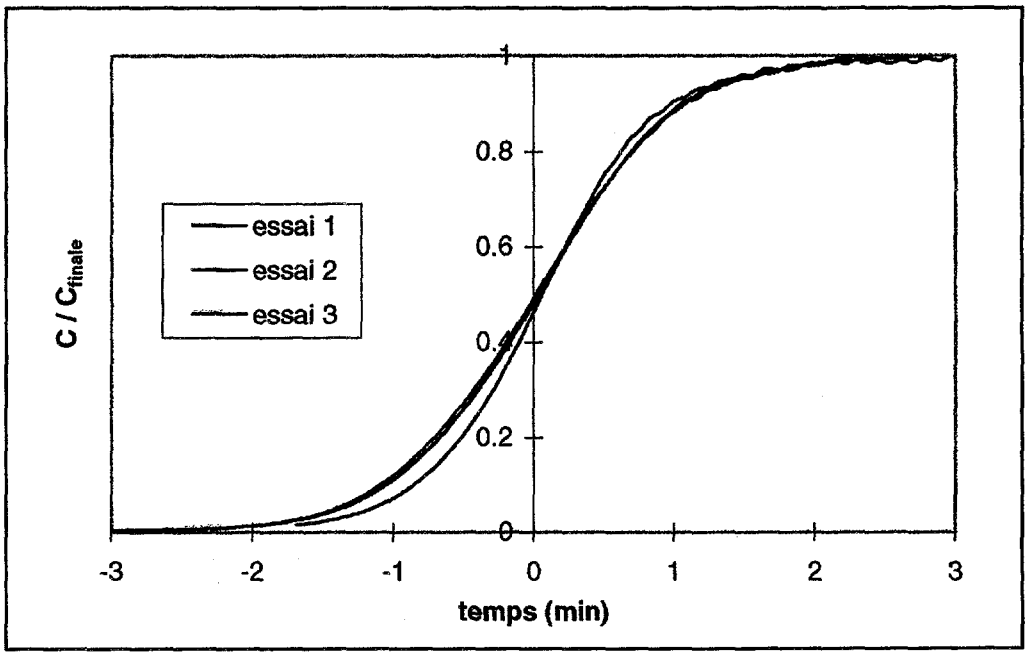
Au cours de leurs essais, un manque de reproductibilité sur le temps de sortie des courbes de perçage a été mis en évidence, illustré par le Graphe IV.9. (manipulation avec de l'isopentane, à 5 10^5 Pa et 473 K). Avec des conditions expérimentales strictement identiques, les temps de perçages pouvaient varier de plus d'une minute, pour des temps totaux de perçage compris entre 15 et 30 minutes selon les expériences.

Il s'est avéré que ces décalages étaient dus à une pollution du solide pendant la phase précédant l'adsorption. En effet, juste avant d'injecter les hydrocarbures dans la colonne, on stabilise les différents débits en balayant la colonne à contre courant par de l'azote, la pompe de charge étant en marche. Le passage d'azote à contre courant dans la colonne doit normalement empêcher l'hydrocarbure d'entrer dans la colonne, sachant qu'il n'y a pas de vanne à l'entrée de la colonne qui puisse jouer ce rôle. Cette configuration correspond aux vannes V1, V5 et V9 ouvertes et V2, V3, V4 et V15 fermées sur la Figure IV.4. Cette phase est appelée prémarche. Il s'est avéré que plus la phase de prémarche est importante, plus le temps de sortie des courbes de perçage est faible. Il apparaît donc qu'une partie de la charge vaporisée remonte dans la colonne par contre-diffusion pendant la pré-marche, et parvient ainsi à s'adsorber sur la partie inférieure du tamis, et ce malgré un flux important d'azote circulant du haut vers le bas de la colonne.

De fait, on peut voir sur le Graphe IV.10. que la courbe correspondant au temps de perçage le plus court (essai 1) est également moins dispersée, ce qui confirme que le gaz a passé moins de temps dans la colonne. Il ne s'agit donc pas d'un problème informatique qui décalerait le temps de début de manipulation, mais bien d'un problème physique de pollution du tamis.



Graphe IV.9. : courbes de perçage pour des conditions expérimentales identiques



Graphe IV.10. : courbes du Graphe IV.9. centrées

La solution apportée à ce problème a été de minimiser au maximum le temps de prémarche, afin que :
- la quantité d'hydrocarbure adsorbée dans les cristaux en début de manipulation soit négligeable,
- les flux aient le temps de se stabiliser.

Après avoir vérifié que les temps de perçage pour des prémarches de 5 et de 10 min étaient identiques, le temps de prémarche a finalement été fixé à 10 min.

IV.3.2.2.3. Conclusion

Diverses expériences effectuées sur PERSORB nous ont permis de tester les possibilités de mesurer avec précision des courbes de perçage monoconstituant.
Les résultats obtenus sont satisfaisants, à condition :
- de régler correctement le débit d'azote de dilution pour éviter la condensation,
- de réaliser un temps de prémarche d'à peu près 10 min.

IV.4. Résultats expérimentaux du LAGEP

IV.4.1. Détermination des équilibres thermodynamiques d'adsorption

IV.4.1.1. Détermination de la porosité interstitielle

ε_i est la porosité interstitielle ou extragranulaire, c'est à dire le rapport entre le volume de vide contenu entre les particules et le volume total de la colonne.

La valeur de ε_i peut être calculée à partir de la masse de particules introduite dans la colonne et de la masse volumique apparente de ces particules.

On a donc :

$$\varepsilon_i = \frac{V_{vi}}{V_c} = \frac{V_c - V_p}{V_c} = 1 - \frac{m_p}{\rho_p \cdot V_c} \qquad \text{(IV.7.)}$$

avec :

V_{vi} : volume de vide interparticulaire
V_p : volume de particules introduit dans la colonne
V_c : volume de la colonne
m_p : masse de particule introduite dans la colonne
ρ_p : masse volumique des particules

La valeur de la masse volumique des particules a été déterminée comme suit :

$$\rho_p = \frac{1}{\frac{1}{\rho_{st}} - V_{macro} - V_{micro}} = 1170 \text{ kg m}^{-3} \qquad \text{(IV.8.)}$$

avec :

ρ_{st} : masse volumique structurale de la zéolithe (2320 kg m^{-3})
V_{macro} : volume occupé par les macropores par unité de masse de particule (m^3 kg^{-1})
V_{macro}=3.04 10^{-4} m^3 kg^{-1}
V_{micro} : volume occupé par les micropores par unité de masse de particule (m^3 kg^{-1})
V_{micro}=1.20 10^{-4} m^3 kg^{-1}

Les volumes massiques de macropores et de micropores dans une particule ont été mesurés à l'IFP de Rueil-Malmaison, respectivement par porosimétrie au mercure et par adsorption d'azote.

Sachant que m_p=1.581 10^{-2} kg, V_c=21.86 10^{-6} m^3, on obtient finalement :

$$\boxed{\varepsilon_i = 0.38}$$

<u>Remarque</u> :

Des mesures de la masse volumique des particules ρ_p par porosité mercure ont également été effectuées à l'IFP de Rueil-Malmaison, mais les résultats obtenus sont très dispersés : $1140 < \rho_p < 1240$ kg m^{-3}. La reproductibilité

expérimentale est donc insuffisante. On peut toutefois noter que la moyenne de ces valeurs (1190 kg m^{-3}) est proche de la valeur obtenue par l'équation (IV.8.).

IV.4.1.2. Détermination de la macroporosité

ε_p est la porosité macroporeuse ou intraparticulaire, c'est à dire le rapport entre le volume de vide macroporeux contenu dans une particule et le volume total d'une particule.

On a donc :

$$\varepsilon_p = \frac{V_{vp}}{V_p} = 1 - \frac{V_{sp}}{V_p} = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_c}, \text{ avec hypothèse que } \rho_c = \rho_L \qquad \text{(IV.9.)}$$

avec :

V_{vp} : volume de vide contenu dans une particule
V_p : volume d'une particule
V_{sp} : volume de solide contenu dans une particule
ρ_p : masse volumique d'une particule
ρ_c : masse volumique d'un cristal
ρ_L : masse volumique du liant

L'équation (IV.8.) nous donne ρ_p=1170 kg m^{-3}.

<u>Calcul de la densité des cristaux</u>

Comme nous l'avons vu au §2.1.5.2., la silicalite est constituée de mailles orthorhombiques contenant chacune 96 tétraèdres de type SiO_2.

La dimension d'une maille élémentaire est la suivante :
a=20.1 Å
b=19.9 Å
c=13.4 Å

Le volume d'une maille est donc égal à 5.36 10^{-27} m^3.
Une molécule de SiO_2 pesant 9.97 10^{-23} g, la masse d'une maille est donc : 9.578 10^{-24} kg.

On obtient ainsi la masse volumique de la silicalite :

$$\rho_c = 1787 \text{ kg m}^{-3}$$

<u>Attention</u> : il ne faut pas confondre ρ_c et ρ_{st}. ρ_c est la masse volumique de la silicalite contenant le réseau de micropores, alors que ρ_{st} est la masse volumique structurelle du solide cristallisé.

Et l'équation (IV.9.) nous permet alors de déterminer la valeur de la macroporosité :

$$\boxed{\varepsilon_p = 0.35}$$

IV.4.1.3. Le liant

Les particules utilisées pour cette étude sont fabriquées par extrusion, et sont donc constituées à la fois de silicalite et de liant (dans notre cas il s'agit de silice), qui permet l'agglomération des cristaux de zéolithes.

Le liant, contrairement à la silicalite, a une capacité d'adsorption négligeable pour les hydrocarbures étudiés (ce qui a été vérifié expérimentalement). En conséquence, la présence du liant n'a une influence sur la quantité totale adsorbée par particule qu'au travers du volume qu'il occupe (cf. équation (IV.10.)) :

$$q(\text{zéolithe}) = \frac{q(\text{particule})}{1-t} \qquad \text{(IV.10.)}$$

avec :

q (particule) : quantité maximale adsorbée par unité de masse de particule
q (zéolithe) : quantité maximale adsorbée par unité de masse de cristal
t : taux de liant, défini par l'équation (IV.11.).

$$t = \frac{\text{masse de liant}}{\text{masse de particule}} \qquad \text{(IV.11.)}$$

L'équation (IV.10.) nous permet également d'évaluer l'influence de t sur la pente de l'isotherme K_a :

$$K_a(\text{zéolithe}) = \frac{K_a(\text{particule})}{1-t} \qquad \text{(IV.12.)}$$

Il est donc important de connaître le taux de liant dans les particules utilisées, si on souhaite déterminer la capacité d'adsorption propre à la silicalite étudiée.

Pour évaluer la quantité de liant dans les particules, des expériences en thermobalance ont été effectuées à l'IFP de Rueil-Malmaison. Le principe de ces expériences est de mesurer la masse de produit adsorbé par unité de masse de particules q(particule) et par unité de masse de cristaux q(zéolithe), dans les mêmes conditions de température et de pression. On peut alors en déduire le taux de liant contenu dans les particules par l'intermédiaire de l'équation (IV.10.). Les résultats de ces manipulations, pour le 3MP, se trouvent dans le Tableau IV.3.

Température (K)	C (mol/m^3)	q(particule) (mg g^{-1})	q(zéolithe) (mg g^{-1})	t
371	4.22	30.8	55.0	0.44
421	3.72	27.5	48.5	0.43
469	3.34	19.6	34.9	0.44
518	3.02	8.4	13.0	0.35

Tableau IV.3. : évaluation du taux de liant dans les particules.

Le taux de liant déterminé à différentes températures est à peu près constant, sauf à 518 K. A cette température, les quantités adsorbées sont faibles, et la marge d'erreur est donc plus importante. Nous supposerons donc que le taux de liant contenu dans la particule est la moyenne des trois premières valeurs, ce qui nous donne :

$$\boxed{t = 0.44}$$

IV.4.1.4. Détermination de la constante de Henry à partir des courbes expérimentales

Deux techniques peuvent être utilisées pour extraire la valeur de K_a à partir des courbes expérimentales :

1. La méthode des moments (cf. II.4.1.).

Les expériences étant effectuées dans le domaine linéaire, l'expression du premier moment de la courbe de sortie est parfaitement connue [83] :

$$\mu_1 = \frac{V_c}{Q_T} \cdot \left(\varepsilon_i + (1-\varepsilon_i) \cdot \left(\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p) \cdot K_a\right)\right) + t_m \qquad \text{(IV.13.)}$$

avec :

$$Q_T = Q_{N_2} + Q_{hydrocarbure} \qquad \text{(IV.14.)}$$

$$t_m = \frac{V_m}{Q_T} \qquad \text{(IV.15.)}$$

On obtient donc pour l'expression de K_a :

$$K_a = \frac{\mu_1 \cdot \frac{Q_T}{V_c} - \frac{V_m}{V_c} - \varepsilon_i - (1-\varepsilon_i) \cdot \varepsilon_p}{(1-\varepsilon_i) \cdot (1-\varepsilon_p)} \qquad \text{(IV.16.)}$$

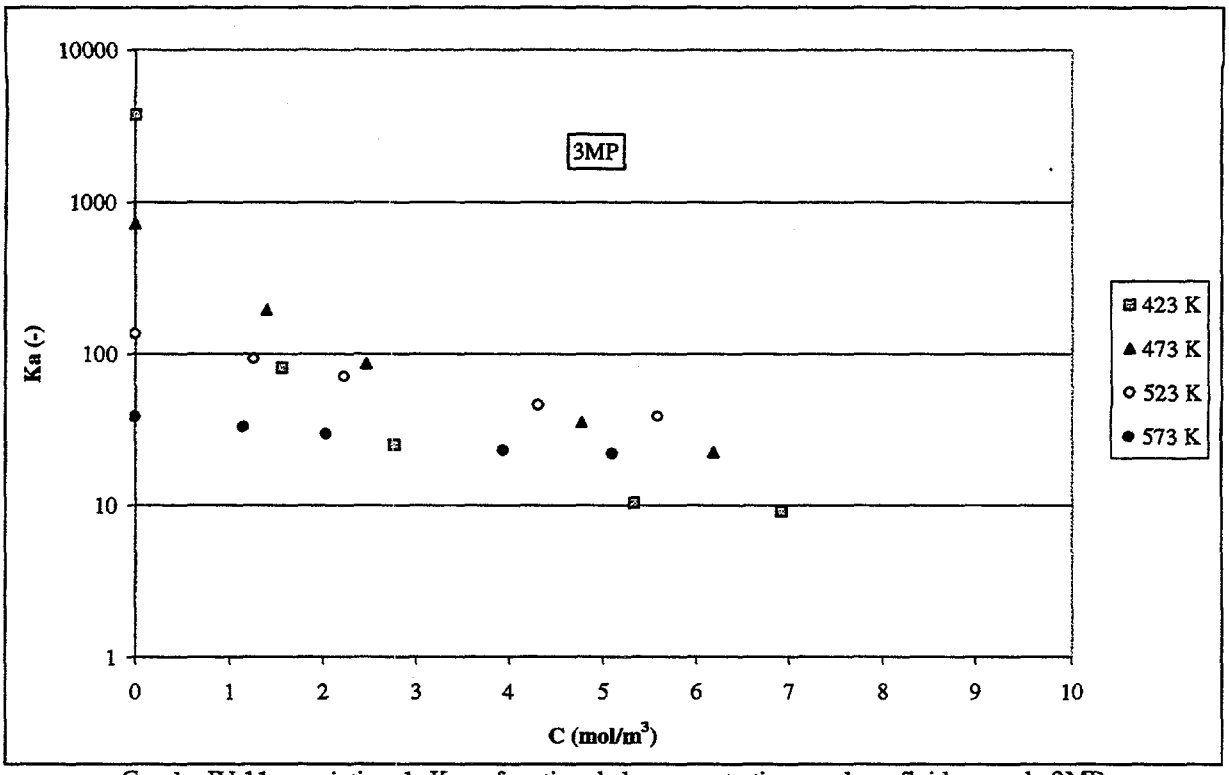
Toutes les variables contenues dans cette équation sont connues, exception faite des porosités ε_i et ε_p.
On peut donc facilement estimer K_a à partir de cette relation, <u>à condition d'avoir déterminé par ailleurs les valeurs des porosités</u>.

2. la méthode du modèle, qui consiste à chercher les paramètres qui minimisent l'écart entre la sortie du modèle linéaire et la courbe expérimentale (cf.III.3.1.).

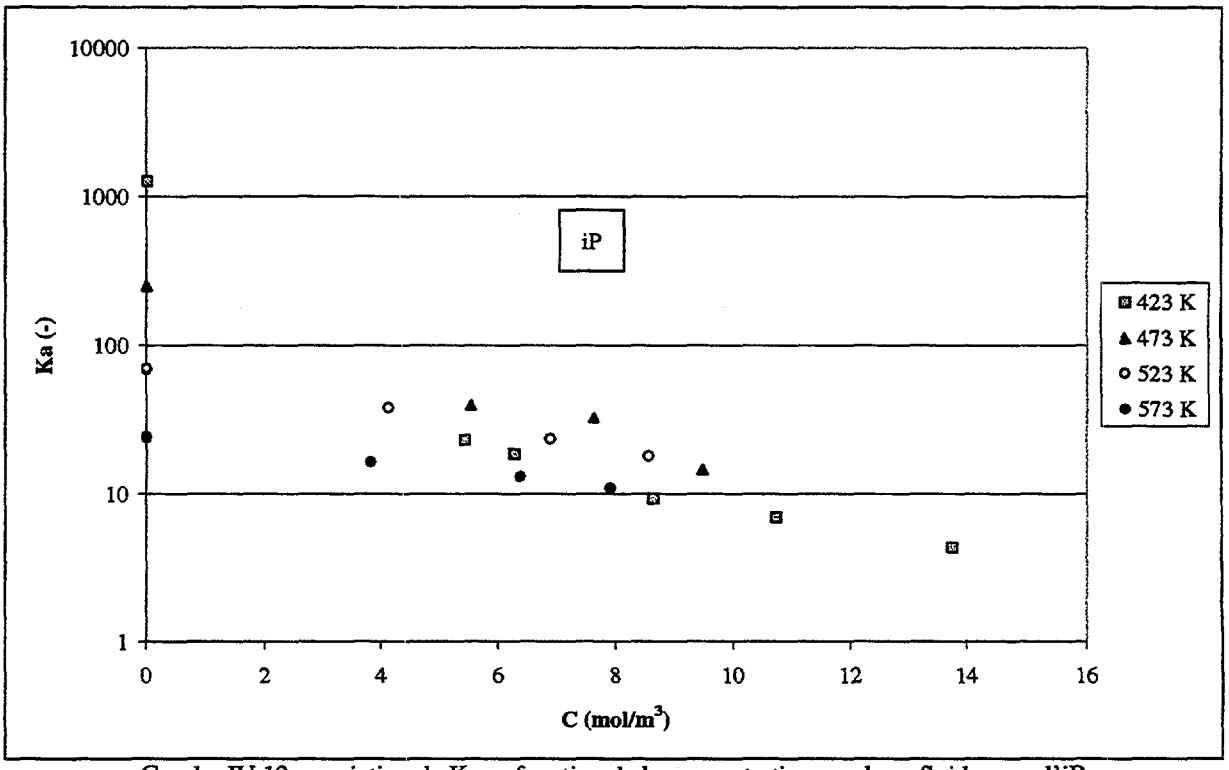
Nous avons appliqué les deux méthodes sur plusieurs courbes expérimentales du LAGEP, afin de les comparer. Pour appliquer la méthode du modèle, il est nécessaire d'introduire des valeurs initiales des groupements dans le programme. Ces valeurs initiales ont été fixées comme suit :
- pour ε_p et ε_i, à partir des calculs qui se trouvent aux § IV.3.1.1. et IV.3.1.2.,
- pour K_a, à partir des résultats issus du premier moment,
- pour les paramètres cinétiques autres que la diffusivité, à partir des relations (II.4.), (II.18.) et (II.46.),
- pour la diffusivité, à partir de données de la littérature.

Les valeurs de K_a obtenues avec les deux méthodes sont très proches, ce qui signifie en pratique que le programme d'estimation paramétrique ne modifie que très peu la valeur initiale des porosités et de la constante de Henry. Nous pouvons en déduire que la détermination de K_a à partir du premier moment est suffisamment précise, et que l'utilisation du programme d'estimation paramétrique n'est pas nécessaire dans ce cas. Nous verrons au §IV.2.4.2. qu'il n'en est pas toujours de même en ce qui concerne l'évaluation des paramètres cinétiques.

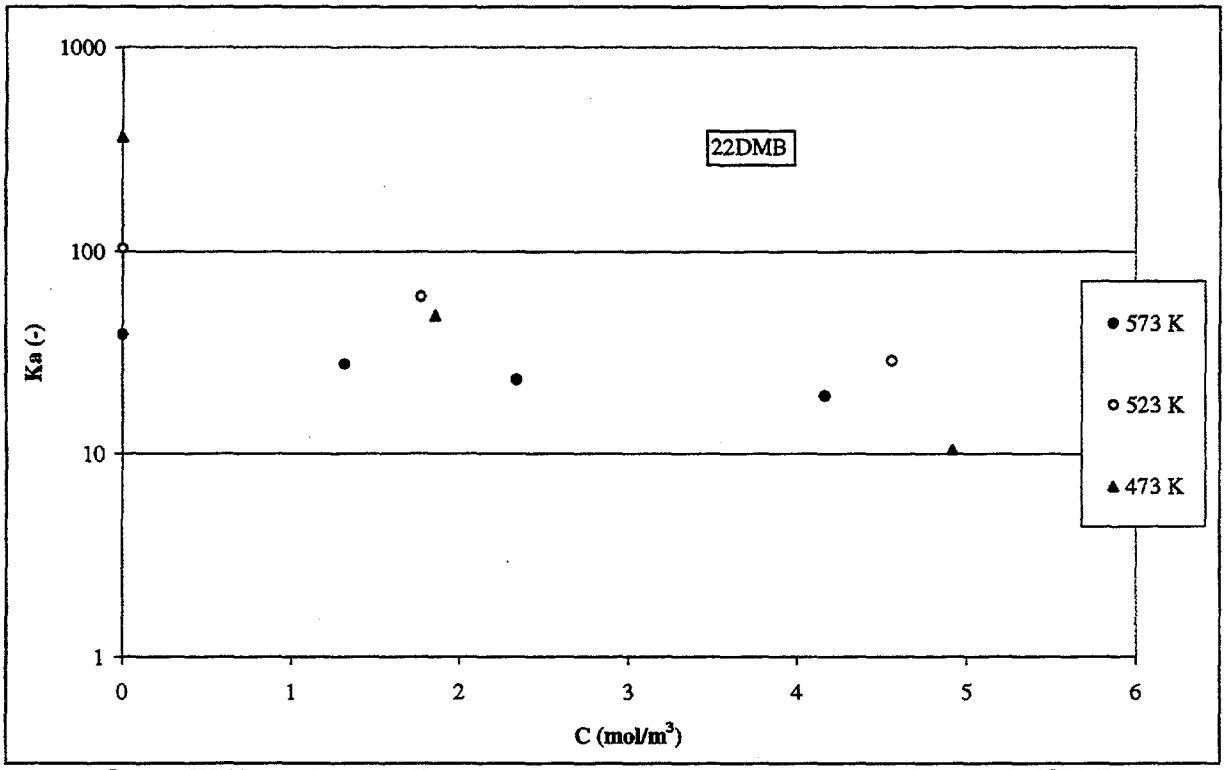
Les valeurs des K_a ont donc été évaluées à partir du premier moment, puis corrigées pour tenir compte du liant, en utilisant l'équation (IV.12.). Ces résultats sont tracés sur les graphes IV.11., IV.12., et IV.13. pour le 3MP, le 22DMB et l'iP à 423, 473, 253, et 573 K. Sur ces graphes, K_a n'a pas de dimension, car il est exprimé en (moles adsorbées par m^3 de cristaux)/(moles par m^3 en phase fluide).



Graphe IV.11. : variation de K_a en fonction de la concentration en phase fluide pour le 3MP



Graphe IV.12. : variation de K_a en fonction de la concentration en phase fluide pour l'iP



Graphe IV.13. : variation de K_a en fonction de la concentration en phase fluide pour le 22DMB

On peut voir sur ces graphes que l'évolution de K_a avec la concentration en phase fluide est conforme aux données existantes concernant les produits étudiés :

- Pour une température donnée, la constante d'équilibre décroît systématiquement en fonction de la concentration, ce qui indique une courbe d'équilibre de type I dans la classification de Brunauer (cf. Figure II.4.).
- Lorsque la température diminue, la constante d'équilibre à concentration nulle augmente, et K_a tend plus rapidement vers 0. L'équilibre d'adsorption tend donc vers un équilibre de type irréversible.
- A l'inverse, pour les températures les plus hautes, les valeurs de K_a sont faibles à concentration nulle et évoluent peu avec la concentration : les hydrocarbures sont peu adsorbés.

Globalement, l'ordre de grandeur des constantes d'équilibre est le même pour les trois hydrocarbures étudiés. On peut tout de même noter que les valeurs des K_a sont plus faibles pour l'iP et pour le 22DMB que pour le 3MP.

Remarque :
Les constantes de Henry à 373 K ne figurent pas sur ces graphes. Les courbes expérimentales n'ont pas pu être mesurées avec ce montage, car la pente de l'isotherme d'adsorption à concentration nulle est très importante à cette température, ce qui entraîne un temps de sortie des produits de la colonne quasiment infini.
Pour le 22DMB, qui diffuse extrêmement lentement dans les cristaux, la constante de Henry n'a pas pu être mesurée à 423 K : la dispersion est telle que le temps de sortie est également trop important pour que la mesure soit réalisable.

IV.4.1.5. Construction des isothermes d'adsorption

1. Par intégration

Nous avons vu précédemment que la méthode expérimentale choisie ne nous permet d'accéder qu'à la valeur de K_a et ne permet pas d'évaluer directement les quantités adsorbées.

Il est néanmoins possible d'obtenir l'isotherme d'adsorption par intégration de K_a en fonction de la concentration. En effet, on a :

$$K_a(C_i,T)=\left.\frac{\partial q}{\partial C}\right|_{C_i,T} \quad \text{et donc } q(C_i,T)=\int_0^{C_i} K_a(C,T)\cdot dC \qquad \text{(IV.17.)}$$

La précision de l'isotherme ainsi calculée dépend de plusieurs facteurs :
1. La précision et le nombre de mesures de K_a effectuées,
2. La gamme de concentration sur laquelle K_a a été déterminé,
3. La méthode d'intégration choisie.

Concernant le point 3, il est bien évident que dans notre cas une méthode d'intégration classique de type « méthode des trapèzes » est tout à fait insuffisante. Cette méthode suppose en effet que l'évolution de la fonction entre deux points est linéaire, ce qui n'est acceptable que lorsque la courbe évolue peu en fonction de la concentration, ou lorsque le nombre de points expérimentaux est très important. Sur nos courbes, pourtant tracées avec une échelle logarithmique, l'évolution de K_a est loin d'être linéaire, particulièrement aux températures et aux concentrations les plus faibles, et le nombre de points expérimentaux est insuffisant.

Nous avons donc décidé de corréler nos courbes en supposant qu'entre deux points expérimentaux l'évolution de K_a est conforme à l'hypothèse d'un équilibre de Langmuir. En effet, l'équation de Langmuir nous donne :

$$K_a=\frac{q_s\cdot b}{(1+b\cdot C)^2} \qquad \text{(IV.18.)}$$

qui peut également s'écrire :

$$\frac{1}{\sqrt{K_a}}=\sqrt{\frac{b}{q_s}}\cdot C+\frac{1}{\sqrt{q_s\cdot b}}. \qquad \text{(IV.19.)}$$

L'équation (IV.19.) nous permet donc d'interpoler l'évolution de K_a entre deux points expérimentaux, en supposant que, entre ces deux points, l'inverse de la racine de K_a est linéaire en fonction de la concentration.

Si on pose :

$$A=\frac{\frac{1}{\sqrt{K_{a1}}}-\frac{1}{\sqrt{K_{a2}}}}{C_2-C_1} \qquad \text{(IV.20.)}$$

et

$$B=\frac{1}{\sqrt{K_{a1}}}-A\cdot C_1=\frac{1}{\sqrt{K_{a2}}}-A\cdot C_2 \qquad \text{(IV.21.)}$$

on a alors :

$$q_2-q_1=\int_{C_1}^{C_2} K_a\cdot dC=\frac{1}{A}\cdot\left(\frac{1}{A\cdot C_1+B}-\frac{1}{A\cdot C_2+B}\right) \qquad \text{(IV.22.)}$$

Où q_2-q_1 représente la quantité adsorbée lorsque la concentration en phase fluide passe de C_1 à C_2.

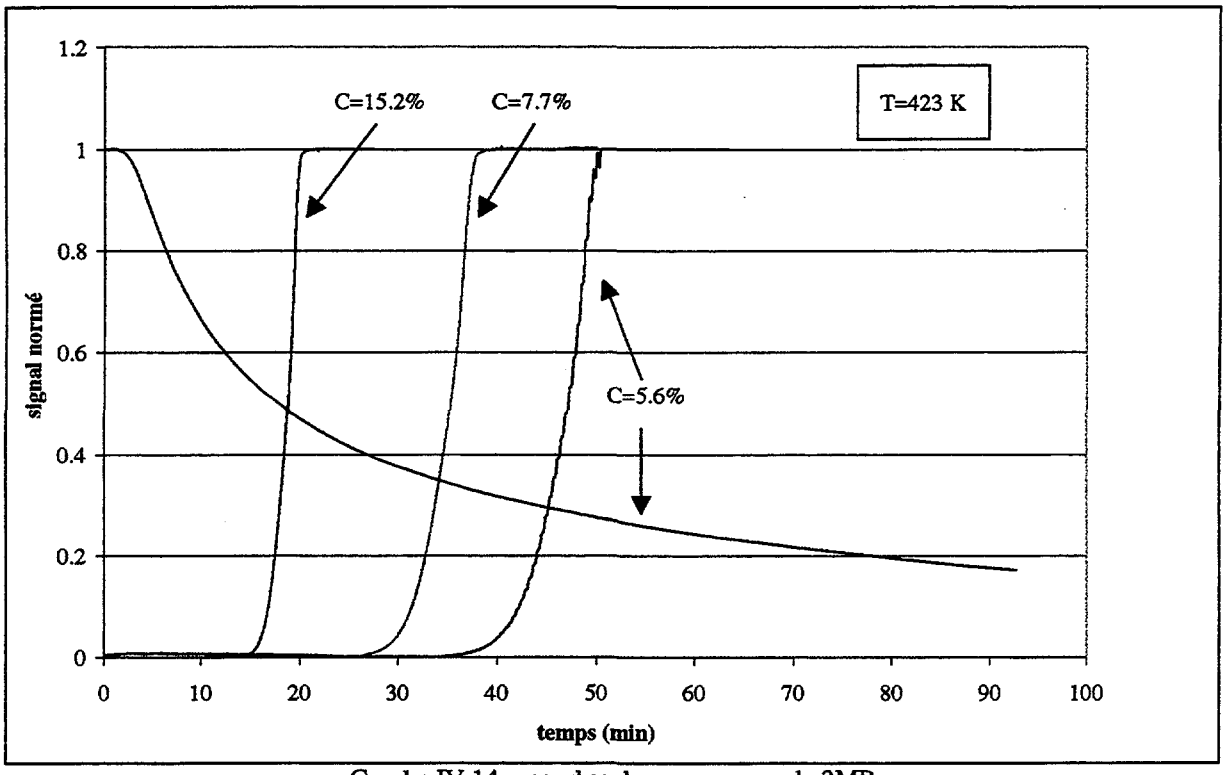
En additionnant ces quantités à partir de C=0, on obtient finalement l'évolution de q avec la concentration.
Notons que ce calcul n'a été possible que lorsqu'on peut a pu estimer la valeur de K_a à concentration nulle, c'est à dire à partir de 423 K pour le 3MP et l'iP, et à partir de 473 K pour le 22DMB.

Les valeurs de q ainsi calculées, pour chaque produit et pour différentes températures, se trouvent consignées en annexe 4, et tracées sur les graphes IV.15., IV.16. et IV.17.

2. Vérification de la validité de la méthode par intégration.

La méthode présentée ci-dessus présente un gros inconvénient : la forme de l'isotherme obtenue dépend fortement de la précision des valeurs des pentes, et particulièrement de celle de la constante K_a à concentration nulle. Une erreur expérimentale ou une imprécision dans le calcul des moments peut entraîner une variation importante de l'isotherme finale.
C'est la raison pour laquelle nous avons décidé de vérifier la validité de la méthode d'intégration en évaluant de manière plus directe la quantité adsorbée à une certaine concentration, le produit choisi étant le 3MP. Pour ce

faire, nous avons fait subir au lit des échelons de concentration, cette fois ci en dehors du domaine linéaire. En pratique, ces échelons ont été réalisés en basculant rapidement au temps initial les vannes permettant de passer par le saturateur (vannes V1 et V2 sur la Figure IV.2.). Un exemple des courbes ainsi obtenues pour le 3MP à 150°C et pour différentes concentrations en hydrocarbure dans la phase fluide se trouve sur le Graphe IV.14. Ces courbes ont été normées par rapport au signal final.



Graphe IV.14. : courbes de perçage pour le 3MP

Sur le Graphe IV.14. figure également la courbe de désorption correspondant à une fraction molaire en hydrocarbure à l'entrée de 5.6%. La forte asymétrie entre la courbe d'adsorption et la courbe de désorption est due à la non-linéaritéé de l'équilibre d'adsorption qui, à 150°C, est fortement favorable et donc proche d'une isotherme irréversible (cf. Ruthven [83] p. 258-259).

L'exploitation des courbes de perçage a été effectuée à l'aide d'un simple bilan massique global, en prenant comme hypothèse que la variation de débit (et donc de vitesse) dans le lit était négligeable. On obtient alors l'équation suivante :

$$n_{hyd} = \frac{P}{R \cdot T} \cdot Q_{N_2} \cdot \frac{x_{hyd}}{1 - x_{hyd}} \cdot \int_0^{\infty} (1 - F(t)) \cdot dt \qquad \text{(IV.23.)}$$

avec :

n_{hyd} : nombre de moles d'hydrocarbure adsorbées dans la zéolithe (mol)
R : constante des gaz parfaits (J mol^{-1} K^{-1})
T : température du lit (K)
P : pression dans le lit (Pa)
Q_{N2} : débit d'azote traversant le lit (m^3 s^{-1})
x_{hyd} : fraction molaire d'hydrocarbure à l'entrée du lit (-)
F : réponse indicielle normée (-)

Connaissant la masse de zéolithe m_c contenue dans le lit et sa masse volumique ρ_c, on peut alors déterminer la concentration en phase adsorbée à l'équilibre :

$$q = \frac{n_{hyd}}{m_c} \cdot \rho_c \quad \text{à} \quad C = \frac{Q_{hyd}}{Q_{hyd} + Q_{N2}} \qquad \text{(IV.24.)}$$

avec :

m_c : masse de cristaux dans le lit (kg)
ρ_c : masse volumique des cristaux (kg m^{-3})
Q_{N2} : débit d'hydrocarbure à l'entrée du lit (m^3 s^{-1})

Dans la littérature, cette méthode a été utilisée par exemple par Buffham [5] et Malek & Farooq [57].

Les résultats ainsi obtenus sont consignés dans le Tableau IV.4., et tracés sur les graphes IV.15., IV.16. et IV.17.

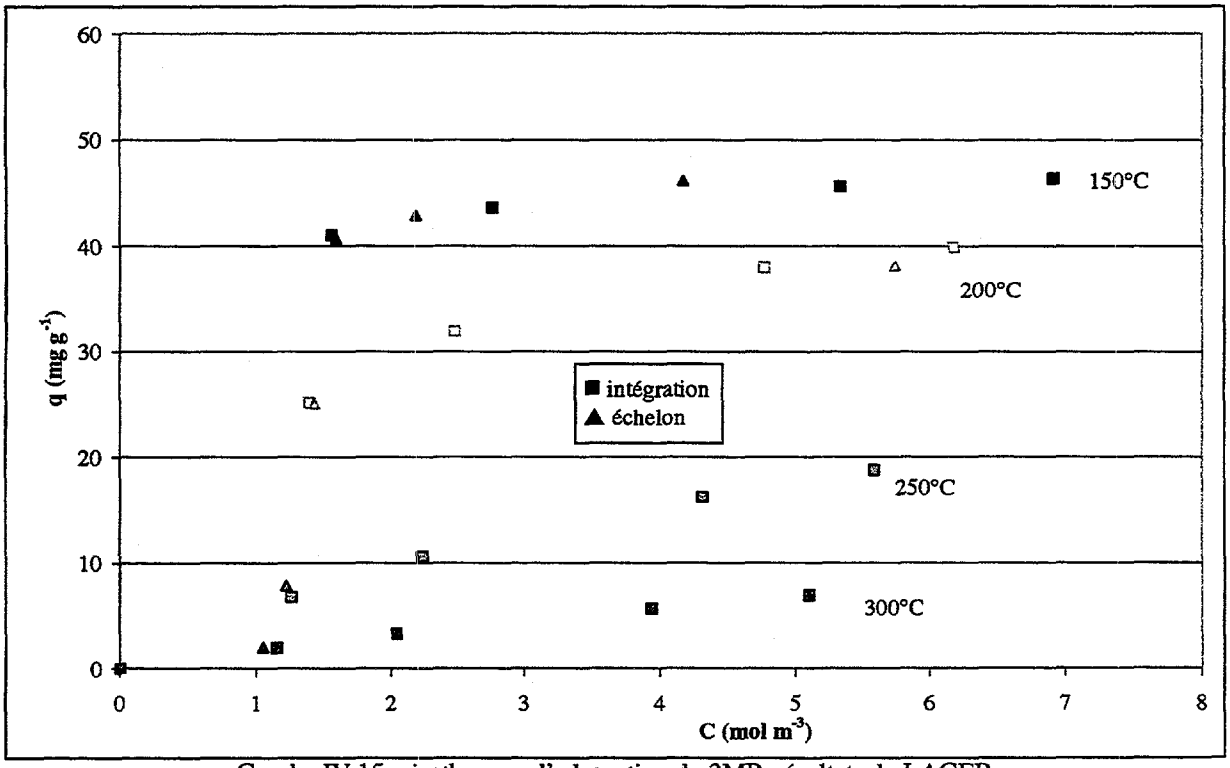
produit	T (K)	C (mol m^{-3})	q (mg g^{-1} de cristaux)
3MP	423.2	1.59	40.7
	423.2	2.19	42.9
	423.2	4.17	46.2
	473.2	1.42	25.1
	473.2	5.74	38.1
	523.2	1.22	7.8
	573.2	1.05	2.1

Tableau IV.4. : résultats obtenus avec les expériences échelon du LAGEP

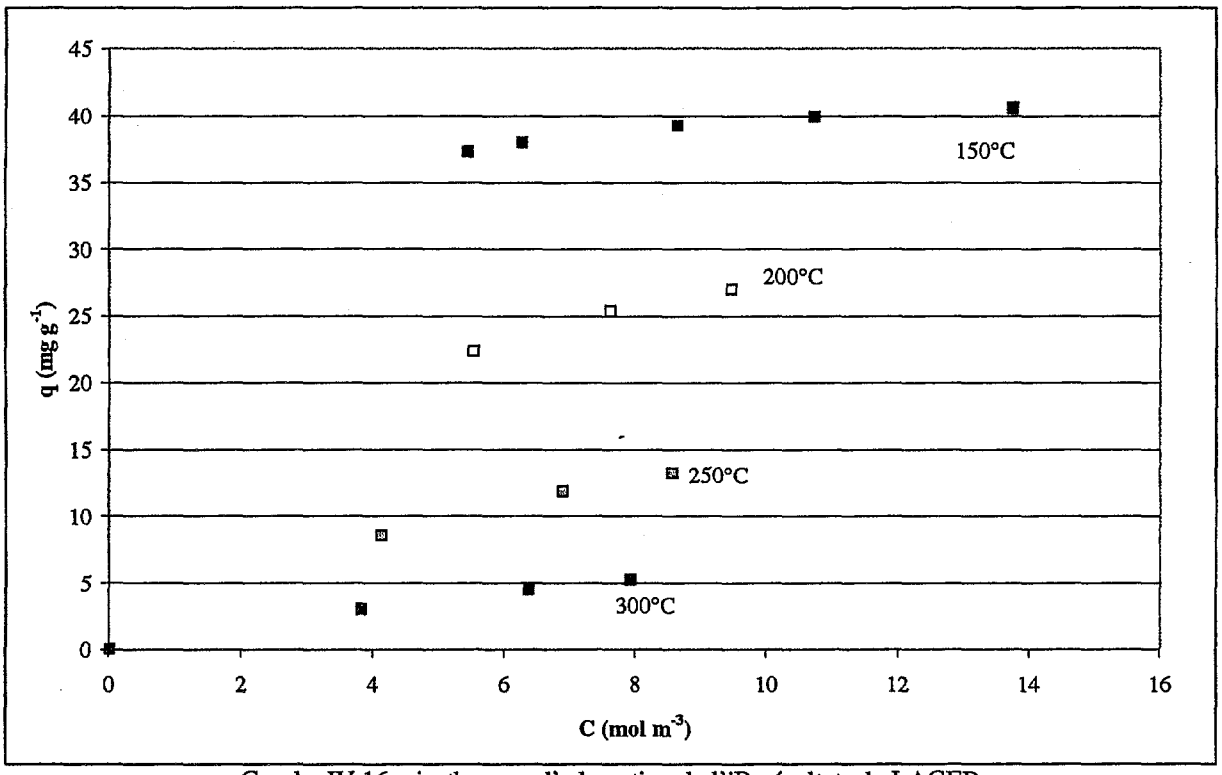
3. Résultats

Les isothermes d'adsorption obtenues au LAGEP par l'intégration des valeurs de K_a sont tracées sur les graphes IV.15. (3MP), IV.16. (iP) et IV.17. (22DMB).

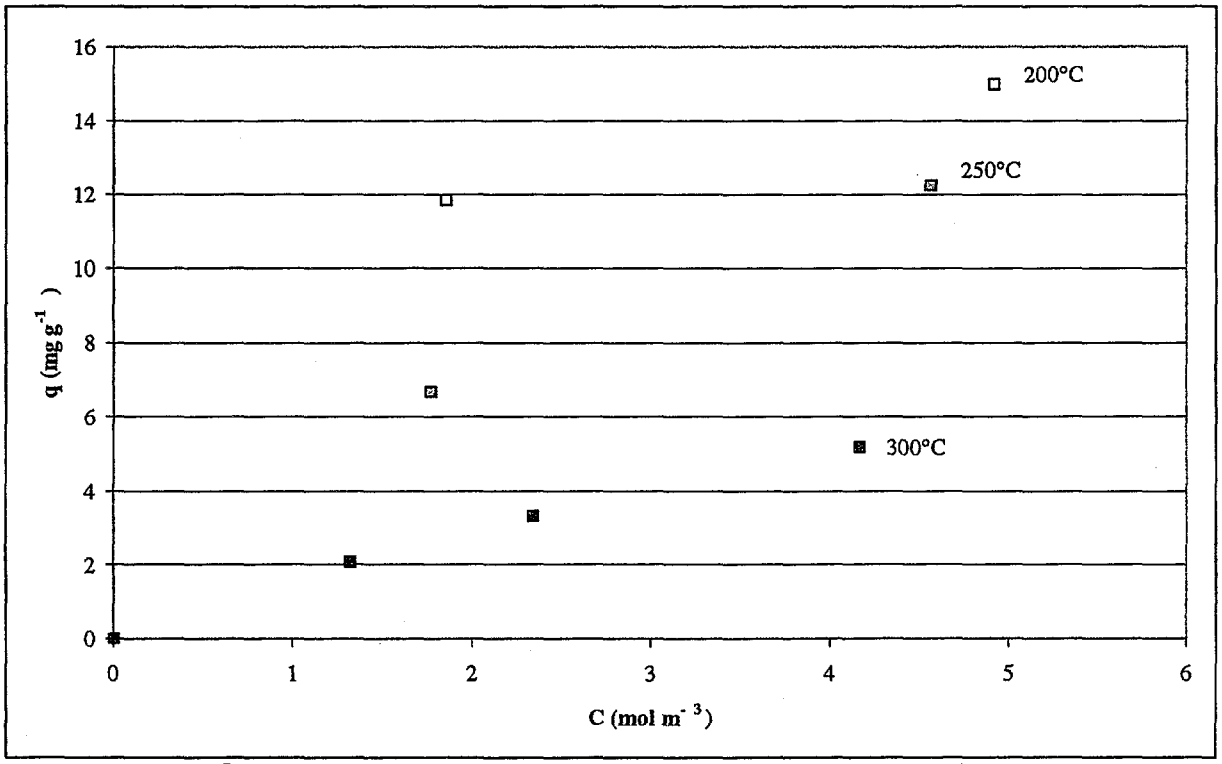
Sur le graphe du 3MP figurent également les résultats obtenus à partir de l'intégration directe des courbes de perçage.



Graphe IV.15. : isothermes d'adsorption du 3MP, résultats du LAGEP



Graphe IV.16. : isothermes d'adsorption de l'iP, résultats du LAGEP



Graphe IV.17. : isothermes d'adsorption du 22DMB, résultats du LAGEP

Globalement, les isothermes des trois hydrocarbures présentent les tendances classiques déjà explicitées au §IV.3.1.1.4. : plus la température augmente, plus la quantité adsorbée tend rapidement vers sa valeur limite.

On remarque sur le graphe du 3MP que les valeurs obtenues par intégration sont proches des valeurs issues des courbes de perçage, même si de légers décalages sont visibles. Cela nous permet de valider :

- l'estimation de K_a par la méthode des moments,
- la méthode d'intégration choisie.

IV.4.1.6. Analyse des résultats et comparaison avec les données de la littérature

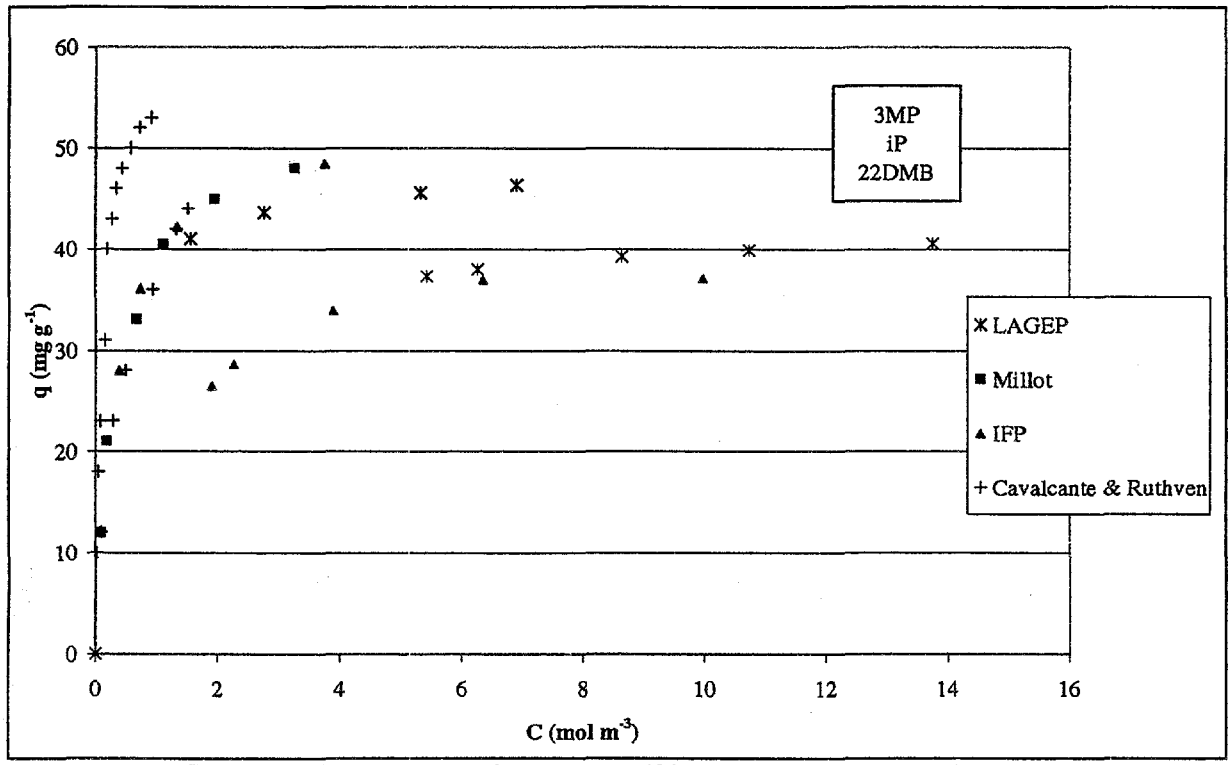
IV.4.1.6.1. Isothermes

Nous avons constaté au paragraphe IV.3.1.5. que pour les deux méthodes expérimentales utilisées au LAGEP, les résultats concernant les équilibres thermodynamiques d'adsorption étaient très proches. Cela nous a permis de valider la méthode d'intégration utilisée. Mais une incertitude demeure quant à l'exactitude des données obtenues au LAGEP. En effet, toutes les expériences ayant été effectuées avec le même montage, certaines erreurs peuvent être communes à l'ensemble des données. En particulier, le taux de liant t peut être erroné, entraînant une erreur sur la masse de cristaux réellement présents dans la colonne.
Nous avons donc comparé nos résultats aux isothermes obtenues dans la littérature pour l'adsorption d'hydrocarbures sur des zéolithes de type MFI.
Le Tableau IV.5. regroupe l'ensemble des références citées, avec les conditions expérimentales pour lesquelles les isothermes ont été obtenues.

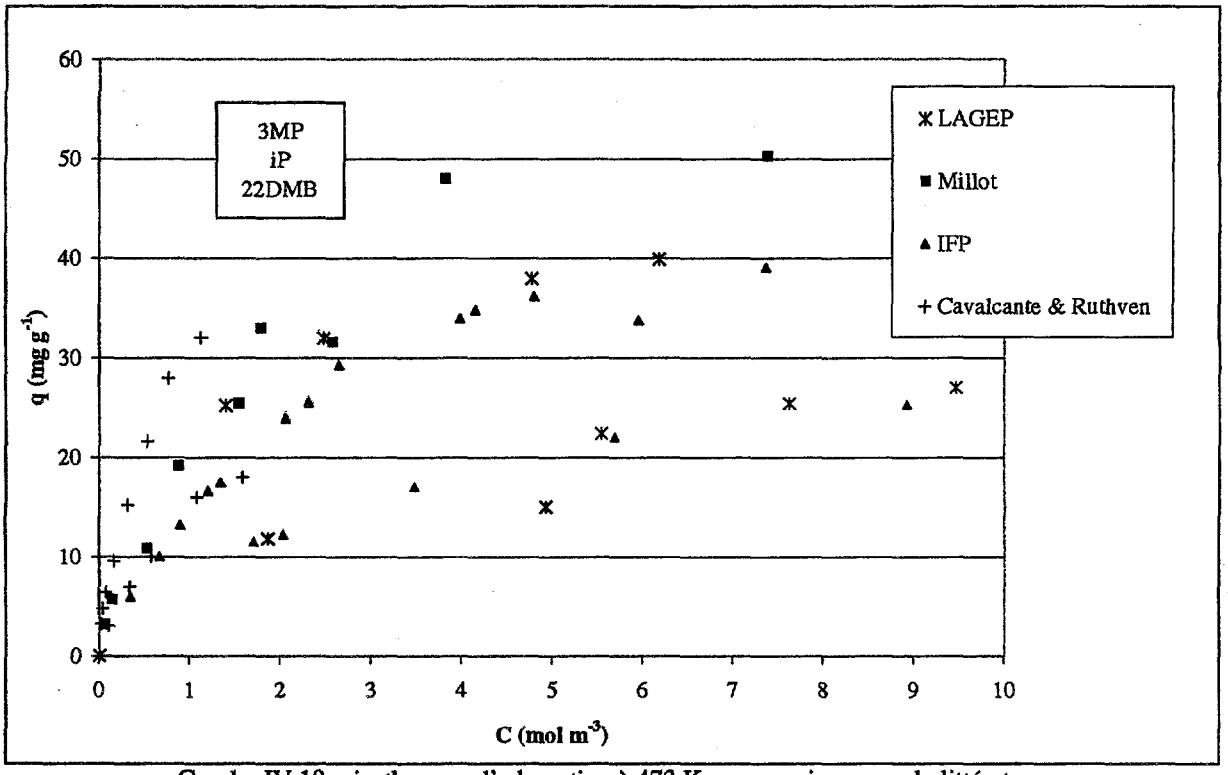
référence	méthode expérimentale	produits étudiés	gamme de température
Cavalcante & Ruthven [7]	gravimétrique	3MP 22DMB	373-473 K 423-473 K
Millot [62]	gravimétrique	3MP 22DMB	303-523 K 473-548 K
IFP, données non publiées	gravimétrique	3MP 22DMB iP	373-523 K 373-473 K 373-473 K

Tableau IV.5. : conditions expérimentales pour les données de la littérature

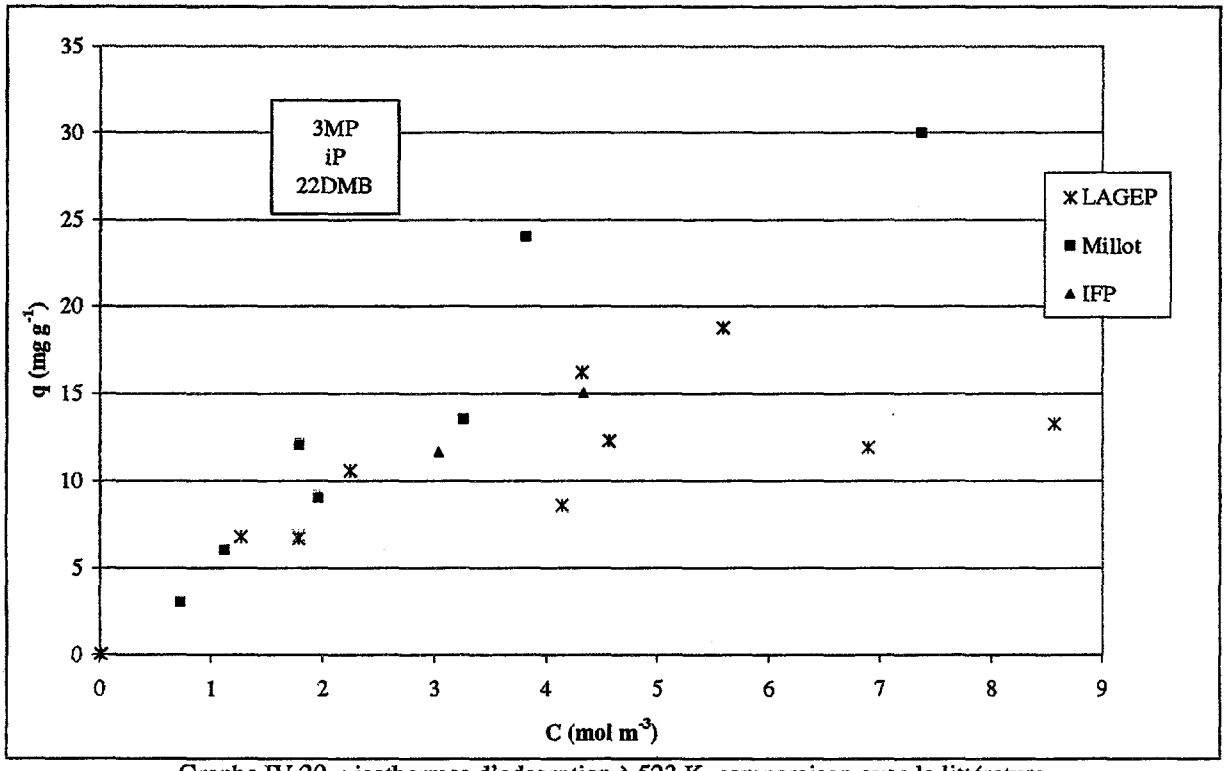
Les graphes IV.18. à IV.20 correspondent chacun à une température d'adsorption (423, 473, et 523 K). Sur le même graphe figurent les courbes des trois hydrocarbures étudiés. Chaque <u>référence</u> est symbolisée par un <u>motif</u> différent, et chaque <u>produit</u> par une <u>couleur</u> différente.



Graphe IV.18. : isothermes d'adsorption à 423 K, comparaison avec la littérature



Graphe IV.19. : isothermes d'adsorption à 473 K, comparaison avec la littérature



Graphe IV.20. : isothermes d'adsorption à 523 K, comparaison avec la littérature

Même si des données de la littérature ne sont pas disponibles pour toutes les températures étudiées au LAGEP, on peut tirer des graphes IV.18. à IV.20. quelques conclusions générales :

- pour le 3MP et l'iP, la concordance entre les données du LAGEP et celles de Millot et de l'IFP est bonne. Nos courbes ont tendance à se situer légèrement au-dessus des points de la littérature, mais l'écart reste faible. Il semble que nos résultats concernant le 3MP soient plus proches de ceux de Millot que de ceux de l'IFP.

Malheureusement cette remarque ne peut être confirmée par les isothermes de l'iP, ce produit n'ayant pas été étudié par Millot.

- Pour le 22DMB, la dispersion des points entre les différents auteurs est telle qu'aucune conclusion ne semble possible. Il est probable que ce problème ait pour origine le fait que le diamètre cinétique du 22DMB est proche du diamètre des micropores. Cela a en effet pour conséquence :
  - Une très faible cinétique de diffusion du 22DMB, qui rend le temps nécessaire pour atteindre la saturation très long, ce qui peut entraîner des erreurs expérimentales : les premiers moments des courbes chromatographiques sont très difficiles à déteminer et les points issus des expériences de gravimétrie ne sont peut être pas mesurés à l'équilibre.
  - Une plus grande influence des éventuels défauts de la zéolithe.
- Les écarts observés ne peuvent provenir de la différence de procédure expérimentale entre les différents auteurs. En effet, en dehors des résultats du LAGEP, toutes les données ont été obtenues par gravimétrie, notamment les données de Cavalcante, qui sont systématiquement en désaccord avec les autres valeurs.
- Millot [62], qui a également observé une grande dispersion des isothermes expérimentales du 22DMB suivant les auteurs, pense que cette dispersion peut être due au polymorphisme de la zéolithe MFI. En effet, cet auteur a montré que ces zéolithes subissent un changement de phase, passant d'une configuration monoclinique à basses températures à une configuration orthorhombique à hautes températures, la température de transition de phase étant comprise entre 330 et 370 K. Cependant, cette explication peut difficilement concerner nos courbes, qui ont toutes été effectuées à des températures supérieures à la température de transition de phase.

On peut donc conclure à ce stade que le montage expérimental et la méthode d'intégration du LAGEP permettent d'obtenir des résultats proches de ceux de la littérature pour l'iP et le 3MP. Pour le 22DMB, des expériences complémentaires doivent être effectuées.

IV.4.1.6.2. Evaluation des enthalpies d'adsorption

L'enthalpie d'adsorption peut être déterminée directement à partir de la variation de la constante de Henry (à concentration nulle) en fonction de la température. On a en effet (Ruthven [83] p. 43-44) :

$$\ln K_a(C=0) = \ln K_{a0}(C=0) - \frac{\Delta U}{RT} \qquad \text{(IV.25.)}$$

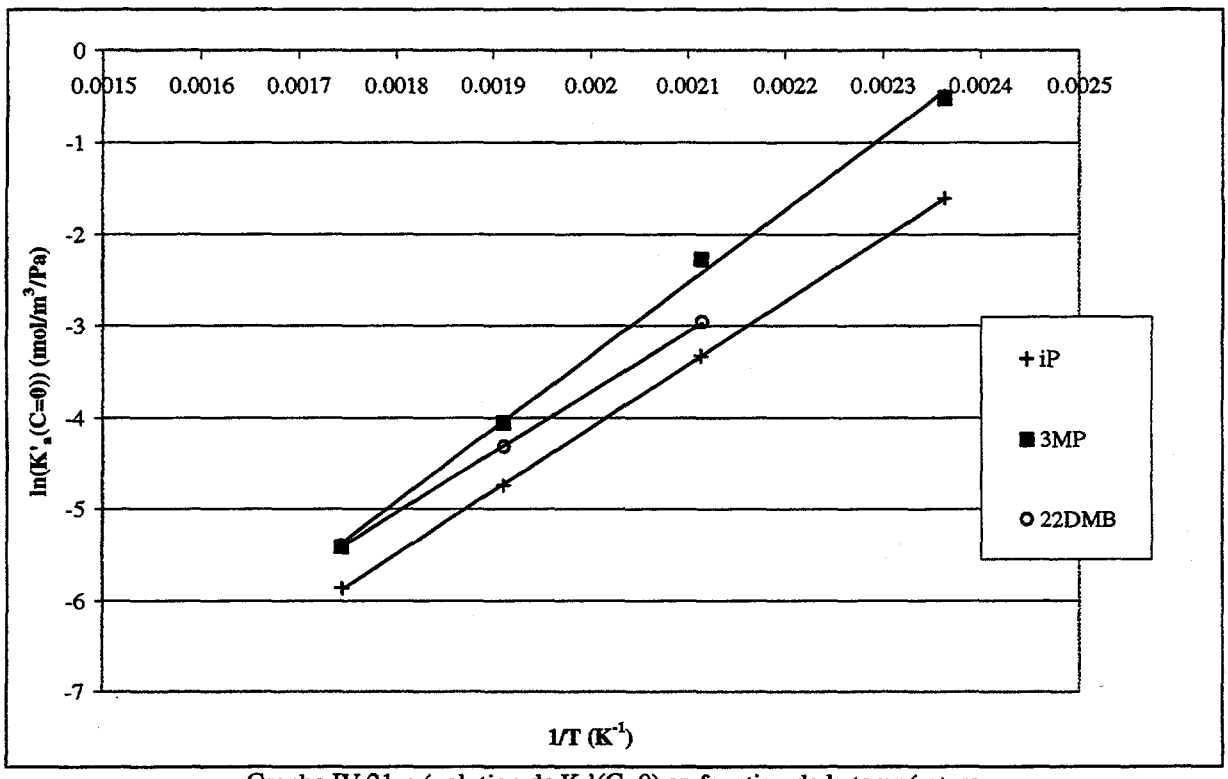
ou

$$\ln K'_a(C=0) = \ln K'_{a0}(C=0) - \frac{\Delta H}{RT} \qquad \text{(IV.26.)}$$

avec :
$K_a(C=0)$: pente de l'isotherme à concentration nulle (-)
K'_a (C=0) : pente de l'isotherme à concentration nulle (mol m^{-3} Pa^{-1})
ΔH : enthalpie d'adsorption (J mol^{-1})
ΔU : énergie interne molaire d'adsorption (J mol^{-1})
R : constante des gaz parfaits (J mol^{-1} K^{-1})
T : température (K)

K_a est donc la dérivée de la quantité adsorbée en fonction de la <u>concentration</u> en adsorbat en phase fluide alors que K'_a est la dérivée de la quantité adsorbée par rapport à la <u>pression partielle</u> d'adsorbat en phase fluide.

En théorie, la courbe $\ln K'_a(C=0)$ en fonction de 1/T doit donc être une droite de pente égale à $-\frac{\Delta H}{R}$, ce qui permet de déterminer ΔH. Les courbes expérimentales obtenues à partir des expériences du LAGEP pour les trois produits étudiés sont tracées sur le Graphe IV.21. Les points représentent les données expérimentales, et les droites les corrélations linéaires pour chaque produit.



Graphe IV.21. : évolution de $K_a'(C=0)$ en fonction de la température

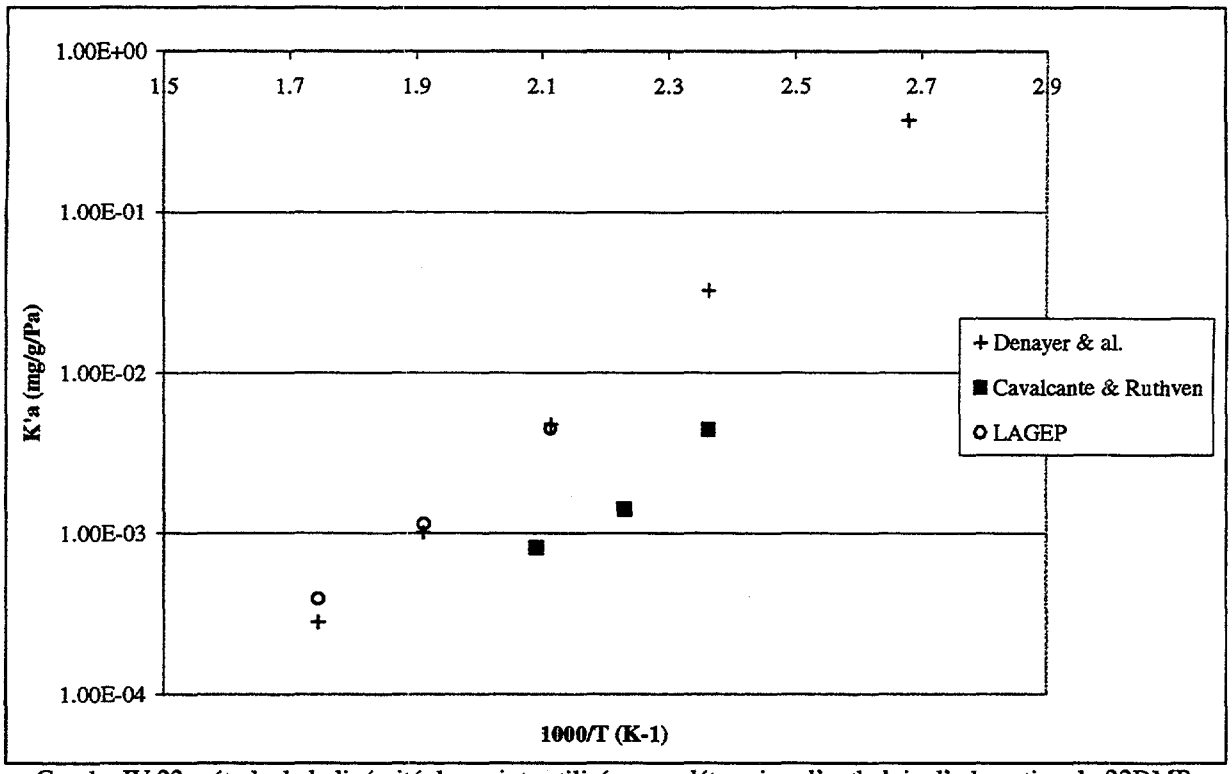
On constate sur le Graphe IV.21. que, conformément à la théorie, $\ln(K'_a(C=0))$ évolue linéairement en fonction de 1/T. Les valeurs de ΔH calculées à partir des pentes des corrélations linéaires sont notées dans le Tableau IV.6., avec les valeurs disponibles dans la littérature.

produit	zéolithe	technique de mesure	référence	ΔH (kJ/mol)
3MP	silicalite	chromatographique	LAGEP	-66.4
	ZSM5 (Si/Al=137)	chromatographique	Denayer & al. [12]	-66.0
	silicalite	gravimétrique	Millot [62]	-66.8
	silicalite	thermodésorption programmée	Millot [62]	-68.4
	silicalite	gravimétrique	Cavalcante & Ruthven [7]	-62.7
	silicalite	chromatographique	Jama & al. [44]	-60
iP	silicalite	chromatographique	LAGEP	-57.4
	ZSM5 (Si/Al=137)	chromatographique	Denayer & al. [12]	-56.1
	silicalite	thermodésorption programmée	Millot [62]	-58.4
22DMB	silicalite	chromatographique	LAGEP	-55.0
	ZSM5 (Si/Al=137)	chromatographique	Denayer & al. [12]	-63.9
	silicalite	gravimétrique	Millot [62]	-58.4
	silicalite	gravimétrique	Cavalcante & Ruthven [7]	-54.4

Tableau IV.6. : données de la littérature concernant les enthalpies d'adsorption

On peut voir dans le Tableau IV.6. que nos valeurs sont globalement en accord avec les données de la littérature. Néanmoins, exception faite du cas de l'iP, pour lequel le nombre de données est faible, la dispersion des valeurs de ΔH est importante, et il donc est difficile d'en tirer une quelconque conclusion. On peut remarquer à nouveau que la méthode expérimentale utilisée ne semble pas avoir d'influence notable.
Pour mieux comprendre l'origine des disparités, nous avons tracé sur le Graphe IV.22. les valeurs des K'_a utilisées par les différents auteurs pour déterminer l'enthalpie d'adsorption du 22DMB, pour lequel les écarts entre les différentes valeurs de la littérature sont les plus importants.

En ce qui concerne l'étude de Denayer & al. [12], les données expérimentales ne sont pas disponibles. Dans leur publication, seuls sont présentés les résultats issus des corrélations linéaires, c'est à dire K'_{a0} et ΔH. Ces deux paramètres nous ont permis de calculer les valeurs tracées dans le Graphe IV.22., qui sont donc par définition parfaitement linéaires.



Graphe IV.22. : étude de la linéarité des points utilisés pour déterminer l'enthalpie d'adsorption du 22DMB

On remarque que les valeurs du LAGEP sont assez proches de celles de Denayer & al. [12], alors que l'enthalpie d'adsorption obtenue au LAGEP est beaucoup plus faible que celle de Denayer & al. (8.5 kJ/mol d'écart). Ainsi, la détermination expérimentale de l'enthalpie d'adsorption est extrêmement sensible à la précision des données initiales de K'_a. Les points de Cavalcante & Ruthven, qui sont loin d'être parfaitement linéaires, ne permettent probablement pas d'obtenir une enthalpie d'adsorption très fiable.

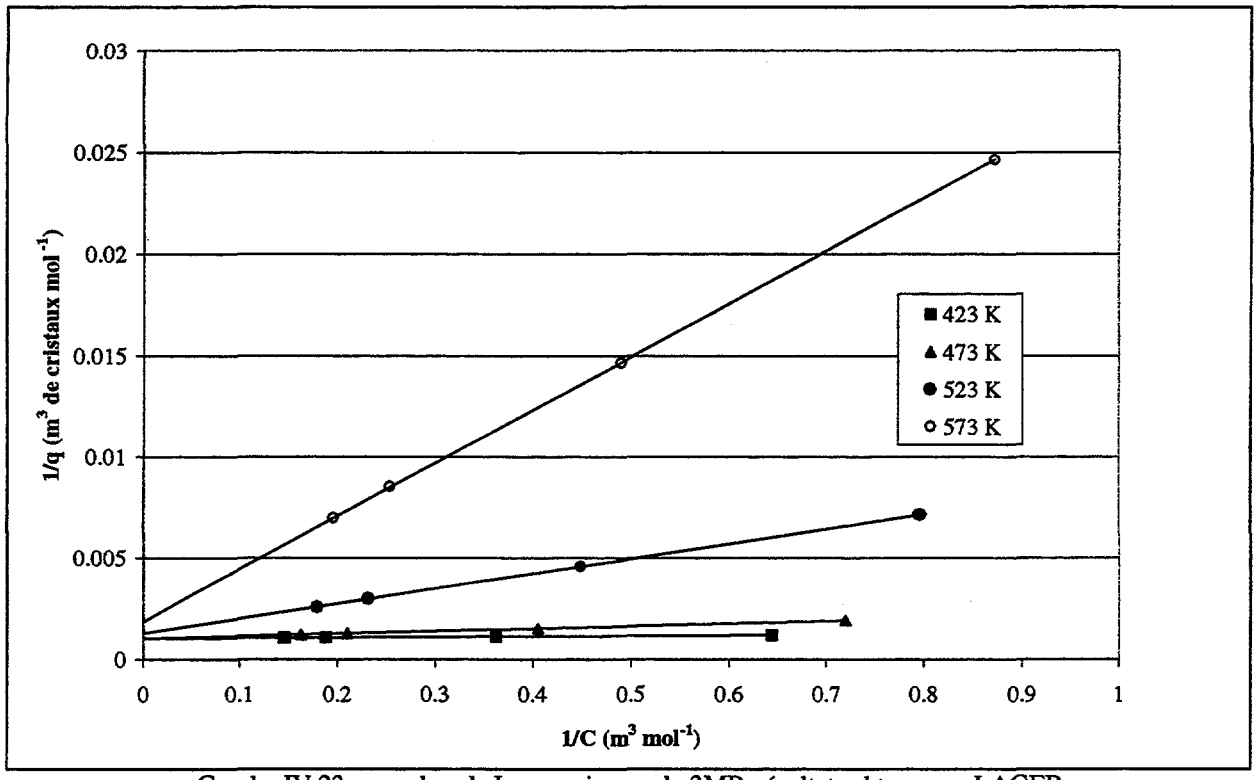
Pour obtenir des enthalpies d'adsorption avec précision, il est donc nécessaire :
1. de mesurer les constantes de Henry avec une très bonne précision,
2. d'effectuer le plus grand nombre de mesures possibles en fonction de la température.

IV.4.1.6.3. Détermination des paramètres de Langmuir

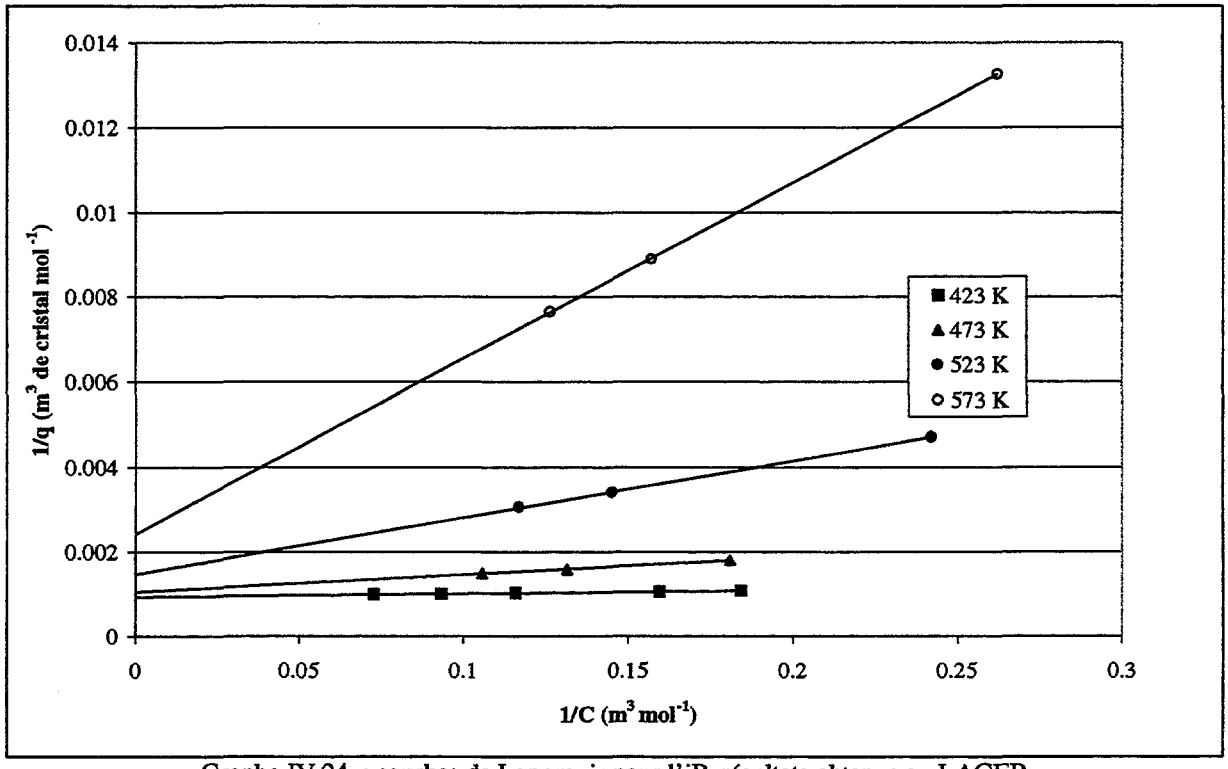
A partir des courbes expérimentales du LAGEP, il est possible de déterminer les paramètres de Langmuir correspondant à chaque isotherme.
En effet, le modèle de Langmuir peut également se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{q_s \cdot b}\right) \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{q_s} \qquad \text{(IV.27.)}$$

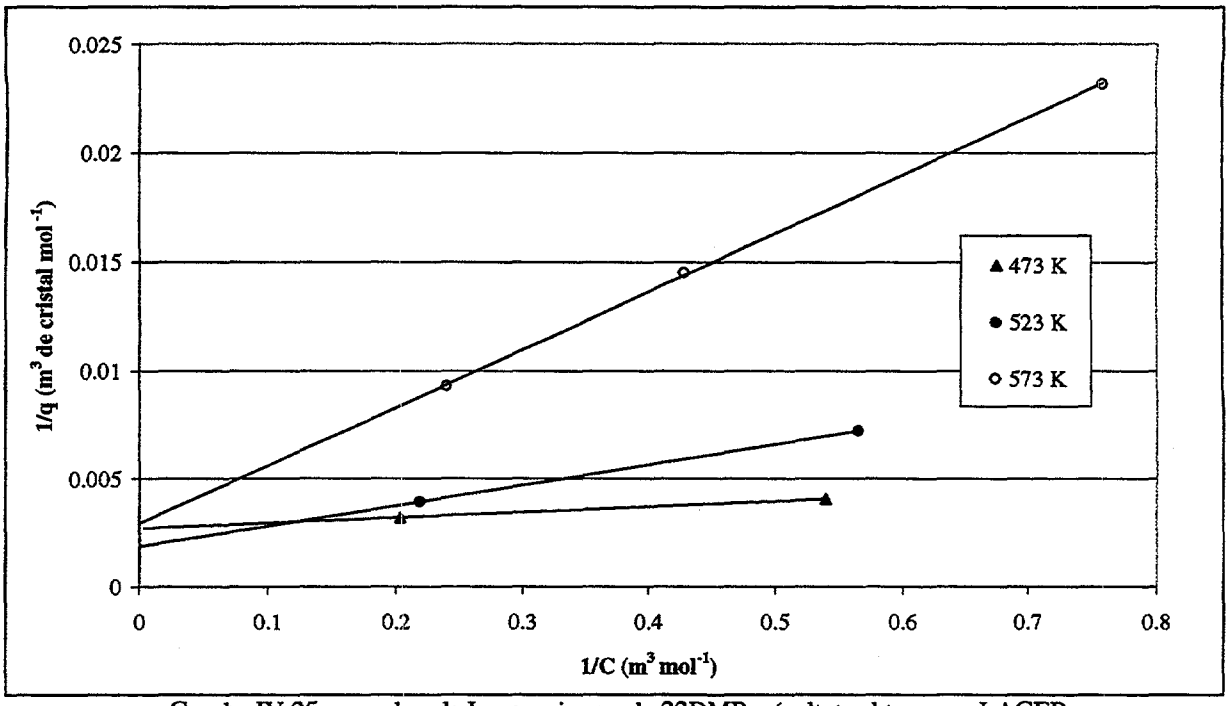
En conséquence, l'équilibre d'adsorption peut être modélisé par une loi de type Langmuir si la courbe $\frac{1}{q} = f\left(\frac{1}{C}\right)$ est une droite. Dans ce cas, l'ordonnée à l'origine est $\frac{1}{q_s}$ et la pente est $\frac{1}{q_s \cdot b}$. Les droites ainsi tracées pour les trois produits se trouvent sur les graphes IV.24 à IV.26.



Graphe IV.23. : courbes de Langmuir pour le 3MP, résultats obtenus au LAGEP



Graphe IV.24. : courbes de Langmuir pour l'iP, résultats obtenus au LAGEP



Graphe IV.25. : courbes de Langmuir pour le 22DMB, résultats obtenus au LAGEP

Les paramètres issus des régressions linéaires du LAGEP, ainsi que les données disponibles dans la littérature, se trouvent dans les tableaux IV.7. à IV.9.

	LAGEP	IFP données non publiées	Millot [62]	Cavalcante & al. [7]
température (K)	**q_s (mg g^{-1})**	**q_s (mg g^{-1})**	**q_s (mg g^{-1})**	**q_s (mg g^{-1})**
373		53.8	54.1	67.5
423	48.1	53	48.5	60.6
473	48.1	62.4	46.7	54
523	38.2	47.7	34.6	
573	25.9			
température (K)	**b (m^3 mol^{-1})**	**b (m^3 mol^{-1})**	**b (m^3 mol^{-1})**	**b (m^3 mol^{-1})**
373		28.72	28.28	71.89
423	3.76	2.90	4.39	8.80
473	0.79	0.30	0.80	1.37
523	0.17	0.11	0.19	
573	0.07			

Tableau IV.7. : paramètres de Langmuir en fonction de la température pour le 3MP

	LAGEP	IFP données non publiées
température (K)	**q_s (mg g^{-1})**	**q_s (mg g^{-1})**
373		47.1
423	43	42.7
473	38.4	35.3
523	27.4	
573	16.8	
température (K)	**b (m^3 mol^{-1})**	**b (m^3 mol^{-1})**
373		2.80
423	1.2	0.88
473	0.25	0.28
523	0.11	
573	0.06	

Tableau IV.8. : paramètres de Langmuir en fonction de la température pour l'iP

	LAGEP	IFP données non publiées	Millot [62]	Cavalcante & Ruthven [7]
température (K)	**q_s (mg g^{-1})**	**q_s (mg g^{-1})**	**q_s (mg g^{-1})**	**q_s (mg g^{-1})**
373		44.6		
423				.56.1
473	17.8	53.3	59.9	36.1
523	26.0		58.4	
573	16.4			
température (K)	**b (m^3 mol^{-1})**	**b (m^3 mol^{-1})**	**b (m^3 mol^{-1})**	**b (m^3 mol^{-1})**
373		1.26		
423				2.36
473	1.06	0.37	0.7	0.77
523	0.20		0.16	
573	0.11			

Tableau IV.9. : paramètres de Langmuir en fonction de la température pour le 22DMB

On peut voir sur les graphes IV.24. à IV.26. que les courbes de Langmuir sont effectivement linéaires pour les trois hydrocarbures et à toutes les températures. Remarquons toutefois que la gamme de concentration étudiée est limitée, et n'inclut ni les faibles concentrations (C<1 mol m^{-3}) ni les fortes concentrations (C>10 mol m^{-3}). Or les paramètres de Langmuir ne peuvent être déterminés avec certitude que lorsque la gamme de concentration étudiée comporte à la fois des points proches du domaine de Henry et proches de la saturation. Une certaine marge d'erreur sur ces paramètres est donc possible.

On note tout de même que les tendances observées sont conformes à la littérature : les valeurs de q_s et b diminuent avec la température, sauf dans le cas du 22DMB, ou q_s(473 K) < q_s(523 K). Il est en conséquence probable que nos données à 473 K sont erronées, ce qui n'est pas très surprenant. Nous avons eu en effet des gros problèmes d'interprétation pour ces courbes : le 22DMB s'adsorbant très peu, il sort de la colonne très rapidement. En conséquence, le signal n'a pas le temps de se stabiliser, et il est donc très difficile de déterminer avec précision la valeur de la ligne de base.

Valeurs du paramètre b :

Pour le 3MP et l'iP, on peut noter à nouveau que les valeurs des paramètres b diffèrent des résultats de Cavalcante & Ruthven [7], mais sont proches de celles obtenues à l'IFP (particulièrement de ceux de Millot [62]). Pour le 22DMB, il est très difficile de conclure : même si on suppose que les données du LAGEP sont erronées à 473 K, l'incohérence reste concernant les températures supérieures.

Quantité adsorbée à saturation :

La valeur théorique adsorbée à saturation est de 4 molécules par maille (Millot [62] p.57) pour les trois hydrocarbures dans cette gamme de température, ce qui correspond à 60 mg g^{-1} pour le 3MP et le 22DMB et 50 mg g^{-1} pour l'iP. Les valeurs obtenues avec les courbes de Langmuir sont légèrement en dessous de cette valeur limite aux alentours de 423 K, puis s'en éloignent de plus en plus lorsque la température augmente.

L'évolution de q_s avec la température peut être interprétée de deux manières différentes :

- Certains auteurs (cf. Cavalcante & Ruthven [7]) font l'hypothèse que la densité des molécules adsorbées varie en fonction de la température. Pour un volume de maille fixe, le nombre de molécules adsorbables diminueraient donc lorsque la température augmente. Cette explication suppose que les molécules adsorbées aient des propriétés proches d'une phase fluide.
- Il est également possible que, à faible température, l'isotherme d'adsorption ne suive plus la loi de Langmuir. Pour des concentrations très importantes, la valeur théorique de q_s pourrait être atteinte, mais cette évolution ne serait pas représentable par les paramètres de Langmuir déterminés à faible concentration.

Il serait donc intéressant d'effectuer des expériences aux alentours de 573 K et à des concentrations très importantes, pour déterminer s'il est possible d'atteindre la valeur théorique de q_s.

IV.4.1.6.4. Conclusion

Nous avons déterminé les isothermes d'adsorption du 3MP et de l'iP entre 423 et 573 K, et du 22DMB entre 473 et 573 K, ainsi que les enthalpies d'adsorption des trois hydrocarbures. Nos résultats sont en accord avec la littérature, exception faite :

- du 22DMB, pour lequel les résultats sont extrêmement dispersés d'un auteur à l'autre,
- d'une référence, celle de Cavalcante & Ruthven, pour laquelle la forme des isothermes d'adsorption, représentée par le paramètre b, est systématiquement différente de celles des autres références. Ces auteurs obtiennent également des enthalpies d'adsorption en général plus faibles que la moyenne.

Concernant la modélisation des isothermes, deux problèmes principaux se dessinent :

- Nous avons supposé dans notre modèle de lit fixe que la quantité adsorbée à saturation était constante en fonction de la température, alors que, expérimentalement, on observe une nette décroissance.
- En conséquence, la valeur de b ne suit pas exactement l'équation (III.14.) en fonction de la température, ce qui signifie que la dépendance de la constante de Henry avec la température, qui permet de déterminer l'enthalpie d'adsorption, n'est pas la même que celle de b.

Ainsi, certaines hypothèses effectuées pour la modélisation (cf. chapitre III) ne sont pas totalement vérifiées. Il est donc possible que le modèle représente mal le comportement du lit aux températures les plus importantes.

IV.4.2. Détermination des paramètres cinétiques

IV.4.2.1. Méthode

On peut utiliser deux méthodes pour extraire les paramètres cinétiques des courbes obtenues dans le domaine linéaire (cf. §II.2.4.1.2.) :

- à partir des moments,
- par estimation paramétrique avec la méthode du modèle.

Dans la littérature, il a été montré que l'estimation paramétrique permettait d'obtenir des résultats plus fiables que la méthode des moments [17]. En effet, pour des problèmes de précision des calculs, on est très souvent obligé de se limiter aux informations contenues dans les deux premiers moments, alors que la méthode par estimation tient compte de l'ensemble des informations que renferme la courbe.
De plus, le second moment ne permet d'accéder qu'à la résistance globale et ne permet pas de différencier les processus intervenant dans la résistance au transfert de matière. Cela signifie en pratique que, pour accéder à la résistance microporeuse connaissant les deux premiers moments, il est nécessaire de fixer les valeurs des autres résistances. Pour ce faire, on peut soit utiliser des corrélations de la littérature, soit mesurer par ailleurs la valeur de ces paramètres. Dans les deux cas, les sources possibles d'imprécisions sont nombreuses.

Néanmoins, la méthode des moments présente des avantages indéniables : elle est simple et rapide à mettre en œuvre. C'est la raison pour laquelle nous avons étudié la possibilité de l'utiliser pour déterminer la diffusivité à partir de nos courbes expérimentales. Pour ce faire, une étude préliminaire a été menée, afin de vérifier :

- que les corrélations utilisées permettent une bonne approximation des coefficients de transfert de matière (particulièrement D_L et k_f),
- que le transfert de matière dans les cristaux est effectivement limitant. On veut ainsi s'assurer que la diffusivité estimée n'englobe pas d'autres résistances significatives.

Cette étude préliminaire fait l'objet du § IV.3.2.1.2.
Au paragraphe § IV.3.2.1.3. sont présentées les valeurs des diffusivités obtenues pour les trois produits, en fonction de la température et de la concentration.
Enfin, ces résultats sont exploités au § IV.3.2.1.4., notamment pour déterminer l'énergie d'activation de diffusion des trois hydrocarbures ainsi que pour vérifier la validité de la loi de Darken pour les produits étudiés.

IV.4.2.2. Etude préliminaire

Etude de la dispersion axiale :

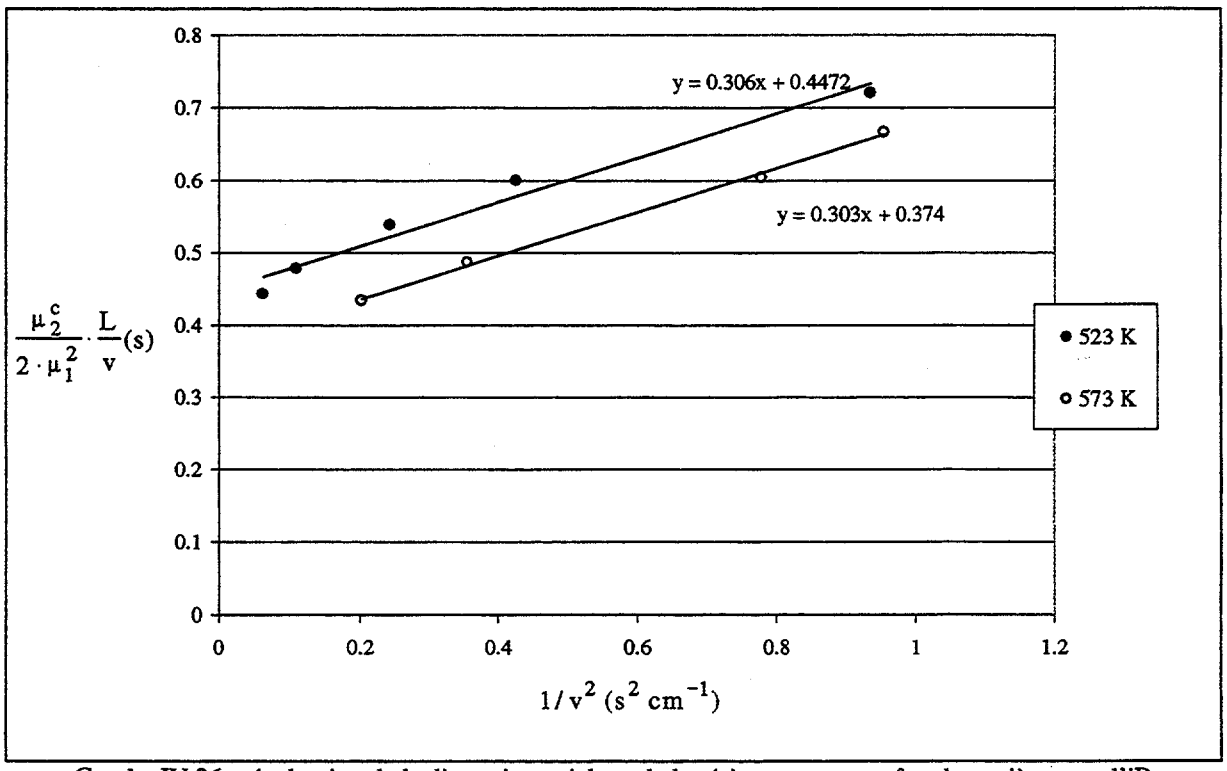
Une des méthodes possibles pour évaluer l'importance de la dispersion axiale relativement aux autres résistances est basée sur l'expression d'une variable faisant intervenir les premier et second moments. En effet, si $K_a >> \varepsilon_p$ (c'est à dire pour les espèces fortement adsorbées), on peut écrire (Ruthven [83] p. 246) :

$$\frac{\mu_2^c}{2\cdot\mu_1^2}\cdot\frac{L}{v}\approx\frac{D_L}{v^2}+\left(\frac{\varepsilon_i}{1-\varepsilon_i}\right)\cdot\left(\frac{R_p}{3\cdot k_p}+\frac{R_c}{3\cdot k_t}+\frac{R_c^2}{15\cdot K_a\cdot D_c}\right)\cdot\left(1+\frac{\varepsilon_i}{(1-\varepsilon_i)\cdot K_a}\right)^{-2} \qquad \text{(IV.28.)}$$

Pour des faibles nombres de Reynolds, D_L varie peu en fonction de la vitesse (cf. équation (II.46.)), et la courbe $\frac{\mu_2^c}{2\cdot\mu_1^2}\cdot\frac{L}{v}$ en fonction de $\frac{1}{v^2}$ devrait donc être une droite de pente D_L et d'ordonnée à l'origine proportionnelle à la somme de toutes les autres résistances.

Nous avons donc effectué des expériences à différentes vitesses et à concentration nulle pour l'iP à 523 et 573 K. L'iP est en effet supposé avoir la diffusivité la plus importante, particulièrement à ces températures. Nous nous plaçons donc dans les conditions les plus défavorables : si la résistance au transfert de matière est significative dans ce cas, elle ne le sera *a fortiori* pour les autres produits, quelle que soit la température.

Les courbes ainsi obtenues sont tracées sur le Graphe IV.26.



Graphe IV.26. : évaluation de la dispersion axiale et de la résistance au transfert de matière pour l'iP

On constate que pour la même gamme de vitesse les courbes à 523 et 573 K sont des droites parallèles. La pente de ces droites nous donne la valeur expérimentale du coefficient de dispersion axiale :

$$D_L \approx 3.1\cdot10^{-1}\,cm^2s^{-1} = 3.1\cdot10^{-5}\,m^2s^{-1}$$

Les valeurs correspondantes de la dispersion axiale calculées à partir de la corrélation de l'équation (II.46.) nous donnent :

$$2.4 \cdot 10^{-5} < D_L < 4.6 \cdot 10^{-5}\ m^2 s^{-1},$$

sachant que la valeur de la diffusivité moléculaire nécessaire au calcul a été calculée par la relation de Chapman-Enskog (équation (II.11.)).

La valeur de D_L déterminée expérimentalement est donc très proche de celle issue de la corrélation, que nous considérerons donc comme validée.

Le Graphe IV.26. nous permet aussi de vérifier que la résistance globale au transfert de matière due à la présence du solide est loin d'être négligeable. En effet, l'ordonnée à l'origine des deux droites, qui représente la résistance globale, n'est pas nulle.
Nous pouvons donc affirmer que la dispersion axiale n'est pas seule responsable de la dispersion des courbes de sortie.

Evaluation du coefficient de diffusion dans les cristaux

La résistance au transfert de matière mis en évidence ci-dessus peut théoriquement se situer :
1. dans le film autour des particules,
2. dans les macropores,
3. dans les cristaux.

A l'aide de la corrélation de Wakao & Funazkri [105] (équation (II.5.)), nous avons évalué les valeurs de k_p, qui varient peu dans notre gamme de conditions expérimentales et se situent aux alentours de 10^{-2} m s^{-1} pour les valeurs suivantes :

$\rho_f = 0.8$ kg m^{-3}
$\varepsilon_i = 0.37$
$\mu_f = 2.6\ 10^{-5}$ Pa s
$D_m = 2\ 10^{-5}\ m^2\ s^{-1}$ (relation de Chapman-Enskog, équation (II.11.))

Connaissant k_p, il est possible de calculer la contribution de la résistance dans le film autour des particules à la valeur totale du second moment, grâce à l'équation reliant le second moment aux différents coefficients de transfert de matière (IV.28.).
Dans notre cas, il s'avère que la résistance dans le film est toujours négligeable : elle représente moins de 1% de la résistance totale. Restent donc la diffusion dans les macropores et la diffusion dans les zéolithes. Pour distinguer ces deux résistances, l'utilisation du second moment devient insuffisante. On voit bien sûr l'équation (IV.28.) que, à moins de faire varier la taille des particules (ce qui n'a pas été possible dans notre cas), on ne peut pas différencier l'effet de k_t et de D_c. Nous avons donc décidé d'effectuer des estimations paramétriques sur quelques courbes de sortie, afin de déterminer l'importance relative de ces deux paramètres sur la résistance au transfert de matière.

Sur le Tableau IV.10. figurent les conditions expérimentales de la première courbe choisie pour cette étude.

produit	22DMB
température (K)	523
concentration en phase fluide (mol m^{-3})	0
débit d'azote ($m^3\ s^{-1}$)	$3.77\ 10^{-7}$
longueur du lit (m)	0.23
rayon moyen des particules (m)	$9.8\ 10^{-3}$
rayon moyen des cristaux (m)	$2\ 10^{-6}$

Tableau IV.10. : conditions expérimentales pour la courbe du Graphe IV.27.

Le Tableau IV.11. contient les valeurs des paramètres choisis pour l'initialisation du programme d'optimisation, ainsi que les valeurs finales pour deux optimisations (qui sont différenciées par la précision finale demandée au programme). Nous avons également ajouté dans ce tableau :
- la valeur du critère des moindres carrés pour chaque courbe,
- les valeurs du premier et du second moment correspondant aux paramètres.

Les paramètres initiaux ont été choisis de manière à ce que les premiers et seconds moments soient proches des valeurs expérimentales, et que la contribution du coefficient de diffusion dans les macropores à la valeur du second moment ne soit pas négligeable.

paramètres	unité	Valeur initiale	1ère optimisation	2ème optimisation
D_L	$m^2\ s^{-1}$	$3\ 10^{-5}$	$2.8\ 10^{-5}$	$3.4\ 10^{-5}$
ε_i	-	0.37	0.35	0.37
ε_p	-	0.35	0.34	0.35
k_p	$m\ s^{-1}$	$3\ 10^{-2}$	$3\ 10^{-2}$	$3.2\ 10^{-2}$
K_a	-	57.7	55	54.9
k_t	$m\ s^{-1}$	$3.64\ 10^{-7}$	$2.17\ 10^{-6}$	$1.8\ 10^{-5}$
D_c	$m^2\ s^{-1}$	$2.56\ 10^{-15}$	$1.47\ 10^{-15}$	$1.4\ 10^{-15}$
μ_1	s	1380	1398	1380
μ_2	s^2	$2.51\ 10^6$	$2.54\ 10^6$	$2.47\ 10^6$
critère des moindres carrés J'	-	$3\ 10^{-6}$	$2.7\ 10^{-7}$	$2.4\ 10^{-7}$

Tableau IV.11. : paramètres initiaux et optimisés correspondant à la courbe expérimentale du Tableau IV.10.

On peut rappeler ici la méthode utilisée pour l'estimation des paramètres :

- les groupements de paramètres initiaux (cf. § III.3.2.2.) sont calculés à partir des valeurs initiales des paramètres ;
- on insère ces groupements initiaux dans le programme d'optimisation, qui les fait varier de manière à minimiser l'écart entre la courbe expérimentale et la courbe simulée ;
- lorsque le programme d'optimisation est terminé, on calcule à nouveau à partir des groupements finaux les paramètres physiques contenus dans le Tableau IV.11.

Toute cette procédure est nécessaire car, comme nous l'avons vu au chapitre III, seuls les groupements de paramètres définis dans le Tableau III.4. sont identifiables.

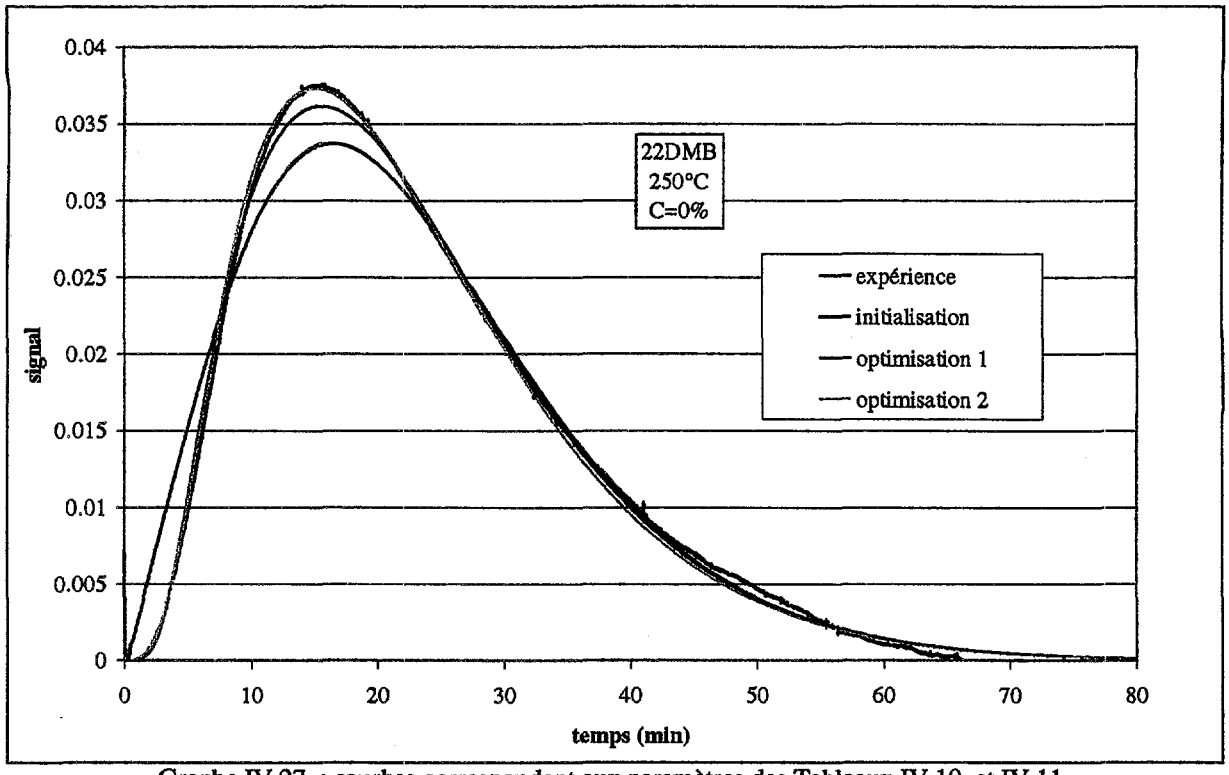
Le critère des moindres carrés indiqué dans ce tableau diffère légèrement de celui précédemment défini par l'équation III.27. On a en effet :

$$J' = \frac{J}{n_p} = \frac{\int_0^\infty \left(P(t) - M(t,\hat{G})\right)^2 \cdot dt}{n_p} \qquad \text{(IV.29.)}$$

avec :
J : critère défini par l'équation III.27.
J' : critère utilisé dans ce travail
n_p : nombre de points expérimentaux pour une courbe donnée

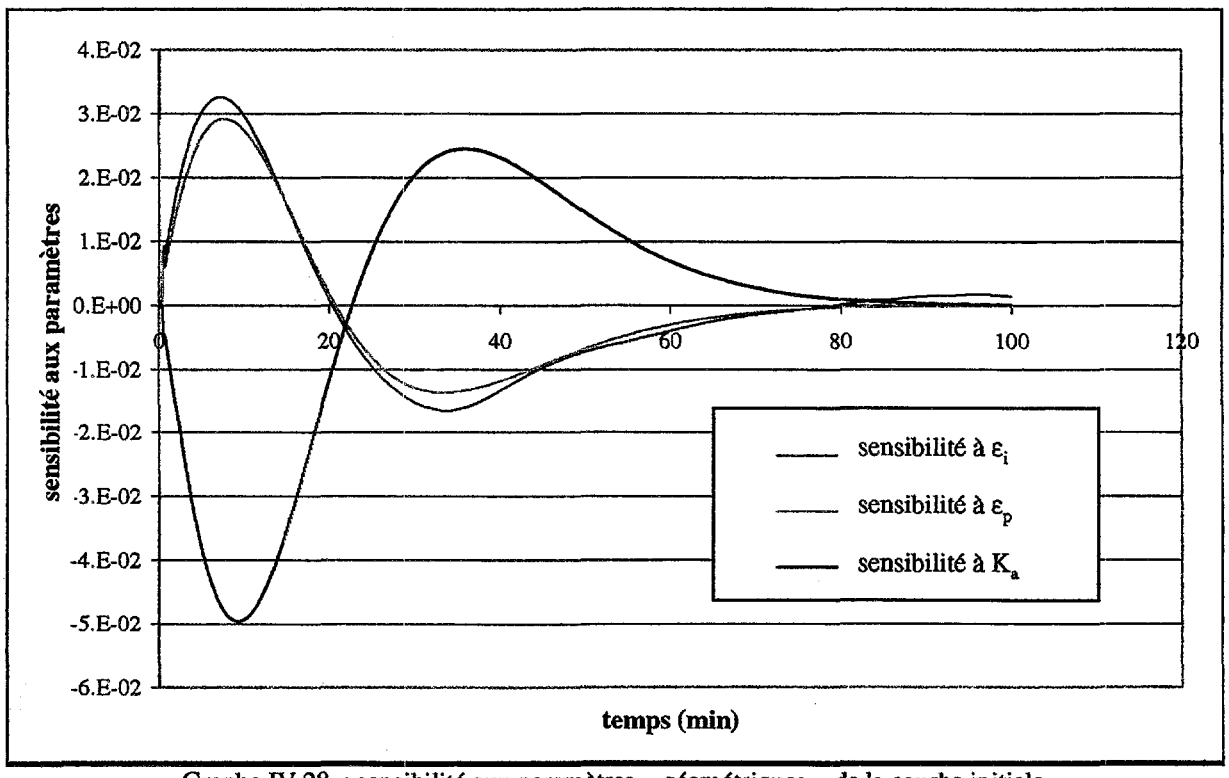
Le critère J est la somme du carré des écarts entre les points expérimentaux et le modèle. Ainsi, plus le nombre de points augmente, plus J augmente, quelle que soit la qualité de la représentation de la courbe par le modèle. Le critère J' permet donc une pondération du critère J par rapport au nombre de points expérimentaux.

La courbe expérimentale et les courbes simulées se trouvent sur le Graphe IV.27.

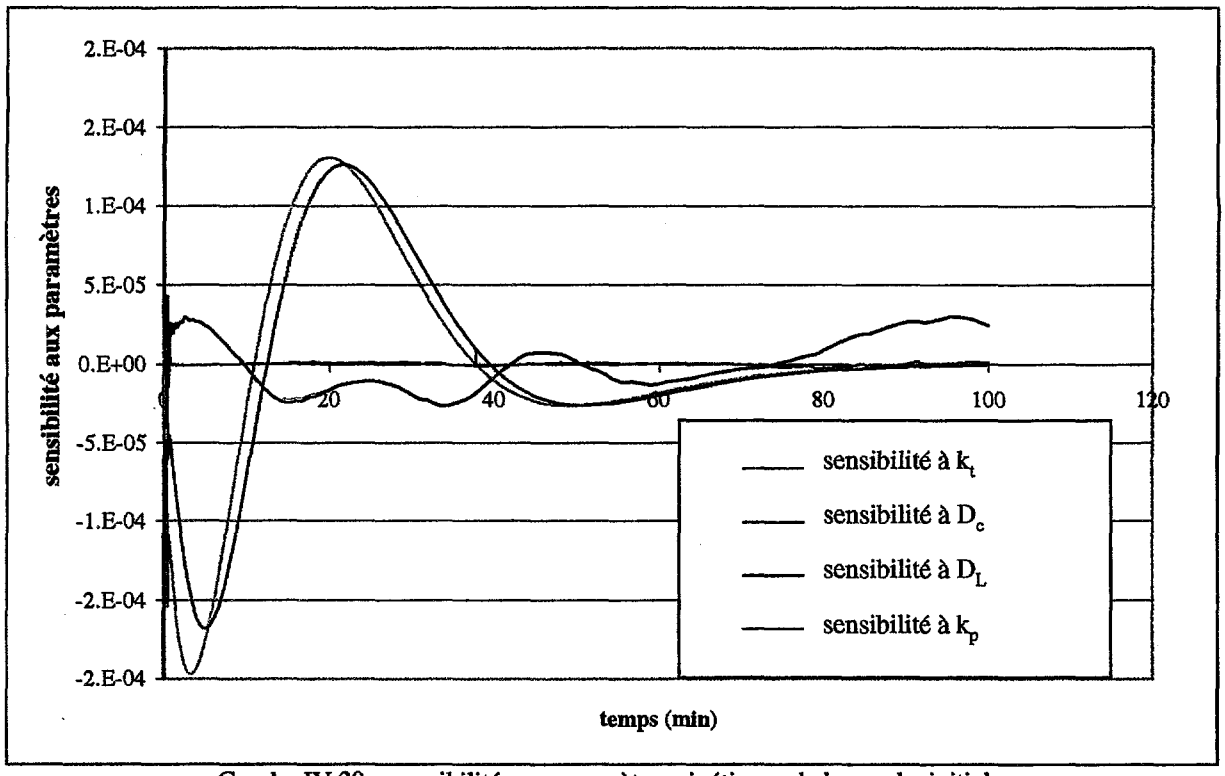


Graphe IV.27. : courbes correspondant aux paramètres des Tableaux IV.10. et IV.11.

Toutes les courbes du Graphe IV.27. ont (approximativement) les mêmes premier et second moments (cf. Tableau IV.11.). Pourtant, leurs allures générales sont clairement différentes. C'est un indice qui nous permet de supposer que les sensibilités de D_c et de k_t sont différentes. Pour s'en assurer, nous avons calculé les sensibilités à tous les paramètres de la courbe initiale (cf. graphes IV.28. et IV.29.).



Graphe IV.28. : sensibilité aux paramètres « géométriques » de la courbe initiale



Graphe IV.29. : sensibilité aux paramètres cinétiques de la courbe initiale

Les courbes de sensibilité nous permettent de conclure sur la faisabilité de l'estimation.
Concernant la porosité et le coefficient d'adsorption, on peut voir sur le Graphe IV.28. que les trois sensibilités sont quasiment proportionnelles. Il sera donc très difficile de les différencier, d'où la nécessiter de mesurer séparément ε_i et ε_p.
Concernant les paramètres cinétiques, on peut remarquer que :

- La sensibilité au paramètre k_p est très faible, car la résistance dans le film autour des particules est quasiment négligeable. La valeur estimée de ce paramètre sera donc très imprécise.
- Les sensibilités à D_L, k_t, et D_c sont distinctes et non négligeables. Leur estimation est donc possible. On note que la sensibilité à k_t est plus importante qu'à D_c au début de la courbe, ce qui est également visible sur le Graphe IV.27. Lorsque la diffusion dans les macropores est limitante, l'hydrocarbure sort plus rapidement, car le volume des macropores ne lui est pas immédiatement disponible.

On peut également noter que c'est au début de la courbe (pour des temps inférieurs à 40 min) que la différence entre les sensibilités à k_t et à D_c est la plus importante. La différentiation entre ces deux résistances a donc lieu pendant la première moitié de l'expérience, ce qui est bien visible sur le Graphe IV.27.

Nous pouvons maintenant analyser les résultats contenus dans le Tableau IV.11., sachant que l'étude de sensibilité nous assure que le paramètre k_t est estimable. La courbe qui permet de mieux représenter les résultats expérimentaux est celle pour laquelle la résistance dans les macropores est négligeable (2ème optimisation).
En effet, la valeur estimée du coefficient k_t est telle que la résistance dans les macropores ne contribue que de 1.8% à la valeur du second moment. C'est donc la diffusivité dans les cristaux qui est majoritairement responsable de la résistance au transfert de matière. En conséquence, on peut estimer avec une bonne précision la valeur de D_c.

Pour le 22DMB, la résistance au transfert de matière est donc principalement due à la diffusion dans la zéolithe.

Pour vérifier que c'était également le cas pour les autres produits, une étude similaire a été effectuée avec une courbe expérimentale obtenue avec de l'iP.

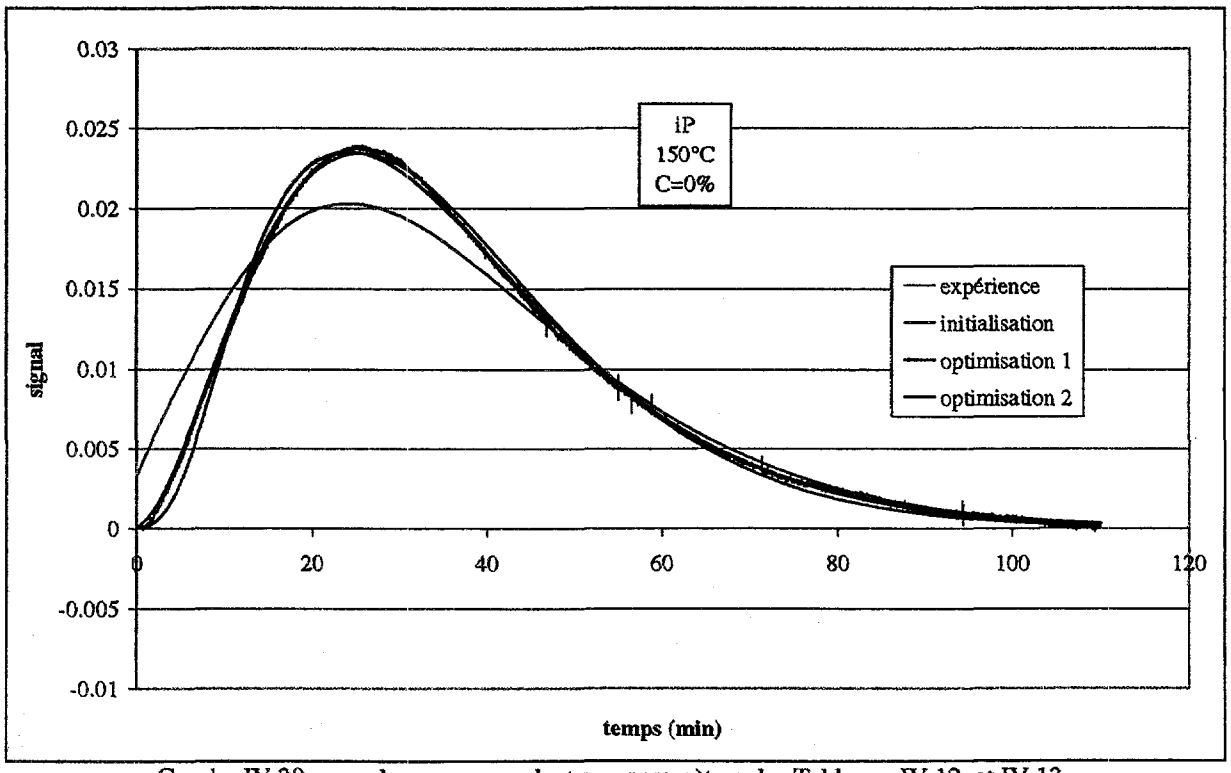
Les conditions expérimentales sont notées dans le Tableau IV.12., et les résultats dans le Tableau IV.13. et sur le Graphe IV.30.

Produit	iP
Température (K)	423
Concentration en phase fluide (mol m^{-3})	0
Débit d'azote (m^3 s^{-1})	$2.94\ 10^{-6}$
Longueur du lit (m)	0.23
Rayon moyen des particules (m)	$9.8\ 10^{-3}$
Rayon moyen des cristaux (m)	$2\ 10^{-6}$

Tableau IV.12. : conditions expérimentales pour la courbe du Graphe IV.30.

paramètres	unité	Valeur initiale	1ère optimisation	2ème optimisation
D_L	m^2 s^{-1}	$9.22\ 10^{-5}$	$1.08\ 10^{-4}$	$9.76\ 10^{-5}$
ε_i	-	0.37	0.37	0.37
ε_p	-	0.35	0.35	0.34
k_p	m s^{-1}	$2\ 10^{-2}$	$2\ 10^{-2}$	$2\ 10^{-2}$
K_a	-	695.2	709.3	677.9
k_t	m s^{-1}	$1.82\ 10^{-6}$	$1.86\ 10^{-5}$	$4.49\ 10^{-6}$
D_c	m^2 s^{-1}	$9.74\ 10^{-16}$	$9.63\ 10^{-16}$	$1.46\ 10^{-15}$
μ_1	s	2124	2148	2088
μ_2	s^2	$5.81\ 10^6$	$5.97\ 10^6$	$5.48\ 10^6$
critère des moindres carrés J'	-	$4.16\ 10^{-6}$	$1.96\ 10^{-7}$	$1.35\ 10^{-7}$

Tableau IV.13. : paramètres initiaux et optimisés correspondant à la courbe expérimentale du Tableau IV.12.



Graphe IV.30. : courbes correspondant aux paramètres des Tableaux IV.12. et IV.13.

Toute la procédure de vérification des sensibilités a également été effectuée pour cette estimation, mais, par souci de concision, nous n'avons pas inclu dans ce texte les courbes correspondantes. Le Graphe IV.30. nous

permet toutefois de constater à nouveau que les courbes obtenues n'ont pas la même forme, même si leur premier et second moments sont proches.

La différence entre les courbes issues des deux optimisations est faible et difficilement visible sur le Graphe IV.30. Il est d'ailleurs tout à fait possible que la différence entre les deux courbes soit négligeable, compte tenu des incertitudes expérimentales. La deuxième optimisation permet néanmoins d'obtenir un critère des moindres carrés plus faible, et représente mieux le début de la courbe expérimentale (comme nous l'avons vu, c'est cette partie de la courbe qui permet de différencier les deux résistances). La valeur de k_t pour cette courbe est $k_t = 4.49\ 10^{-6}\ m\ s^{-1}$.
Dans ces conditions, la résistance dans les macropores contribue à 24.8% à la valeur du second moment, ce qui n'est plus négligeable.

Les valeurs estimées de D_c varient assez peu : $9.63\ 10^{-16} < D_c < 1.46\ 10^{-15}\ m^2\ s^{-1}$.
Bien sûr, lorsque la contribution de k_t augmente, la valeur de la diffusivité augmente également. Mais cette variation est somme toute assez faible au regard de la précision attendue sur cette valeur.

Estimation de la tortuosité de la particule

D'après les équations (II.13.) et (II.14.), l'expression du coefficient de diffusion dans les macropores peut s'écrire :

$$D_p = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{\frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_m}} \qquad \text{(IV.30.)}$$

Connaissant les valeurs de D_p (estimée à partir des courbes expérimentales), ainsi que les valeurs de D_K et D_m (par les corrélations), on peut déterminer la valeur de τ.

Dans notre cas, le paramètre estimé n'est pas D_p, car nous avons fait l'hypothèse que la résistance dans les macropores était représentée par k_t. Il est néanmoins possible de relier ces deux paramètres, en cherchant le paramètre D_p qui contribuerait de la même manière au second moment que le paramètre k_t que nous avons estimé à partir des courbes expérimentales. Cela nous permet d'écrire :

$$\underbrace{\frac{R_c}{3 \cdot k_t}}_{\text{contribution de } k_t} = \underbrace{\frac{R_p^2}{15 \cdot \varepsilon_p \cdot D_p}}_{\text{contribution de } D_p} \qquad \text{(IV.31.)}$$

On obtient ainsi :

$$D_p = \frac{3 \cdot R_p^2 \cdot k_t}{15 \cdot \varepsilon_p \cdot R_c} \qquad \text{(IV.32.)}$$

Nous avons alors à notre disposition toutes les informations pour calculer la tortuosité :
- à partir de la valeur de k_t estimée, on peut calculer D_p grâce à l'équation (IV.32.),
- les relations (II.8.) et (II.11.) nous permettent de calculer la diffusivité moléculaire et la diffusivité de Knudsen dans nos conditions opératoires,
- il ne reste qu'à calculer τ à partir de l'équation (IV.30.).

Pour les valeurs numériques issues de la 2ème optimisation :

$R_c = 2\ 10^{-6}\ m$
$R_p = 9.8\ 10^{-4}\ m$

$\varepsilon_p = 0.34$
$k_t = 4.49\ 10^{-6}$ m s^{-1} (2nde optimisation)

on obtient $D_p = 1.2\ 10^{-6}\ m^2\ s^{-1}$

Les relations (II.10.) et (II.11.) nous donnent :
$D_m = 1.63\ 10^{-5}\ m^2\ s^{-1}$
$D_K = 6.14\ 10^{-6}\ m^2\ s^{-1}$

Et donc :

$$\boxed{\tau = 3.5}$$

Ce coefficient de tortuosité de $\tau = 3.5$ n'est pas une valeur aberrante : elle se trouve dans la gamme des mesures expérimentales de la littérature [22] [27] [107].

Conclusion :

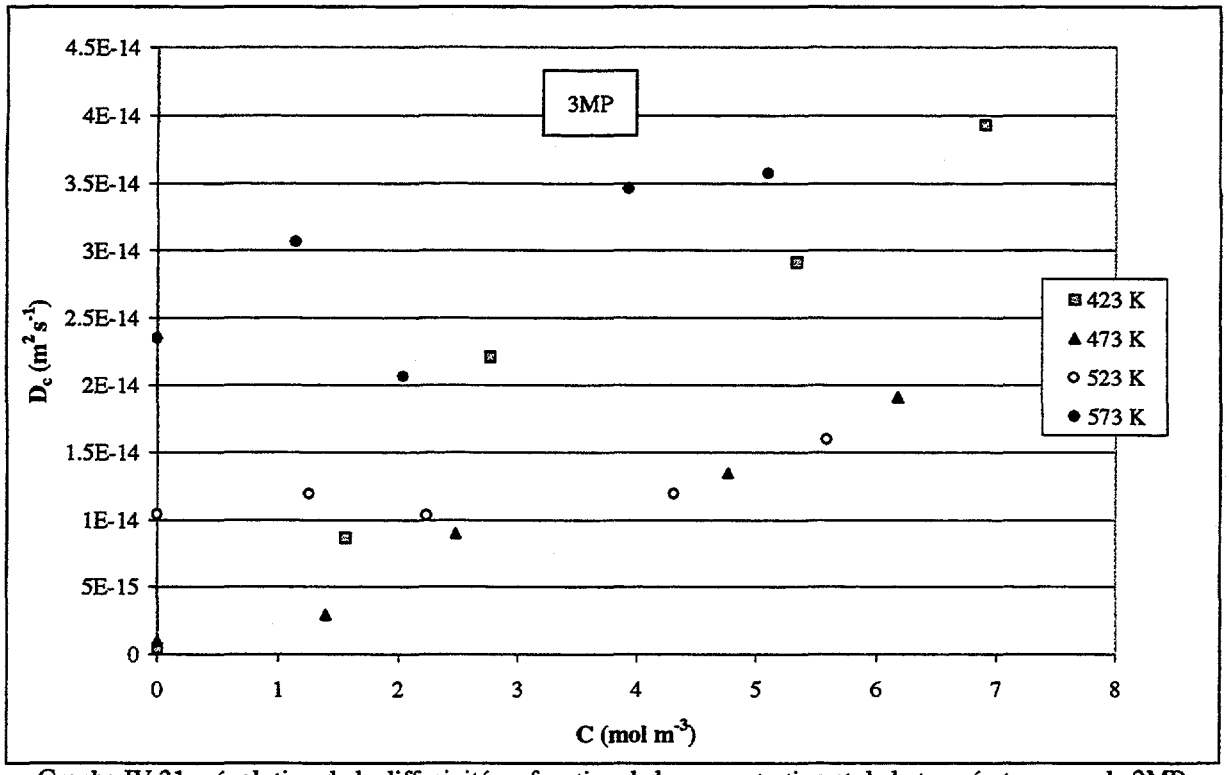
Des expériences préliminaires nous ont permis de déterminer les ordres de grandeur des différents paramètres cinétiques :

1. Le coefficient de dispersion axiale est bien prédit par la relation (II.33.), et n'est pas seul responsable de la dispersion totale.
2. La résistance dans le film autour des particules est toujours négligeable.
3. La diffusion dans les macropores est négligeable pour le 22DMB, mais devient sensible pour l'iP. L'utilisation d'un modèle bidisperse est donc pleinement justifiée par la présence, dans certaines conditions expérimentales, d'une contribution de la diffusion dans les macropores à la résistance globale. Cette contribution n'est néanmoins jamais majoritaire, et la diffusion dans les cristaux est toujours limitante donc estimable. Il apparaît de plus que le fait de négliger k_t n'entraîne pas une erreur trop importante sur la valeur estimée de D_c, compte tenu des éventuelles erreurs et imprécisions expérimentales.
4. L'estimation du coefficient k_t nous a permis d'évaluer une tortuosité de $\tau \approx 3$. Nous n'accorderons pas une très grande confiance à cette valeur, car l'estimation de k_t est peu précise.

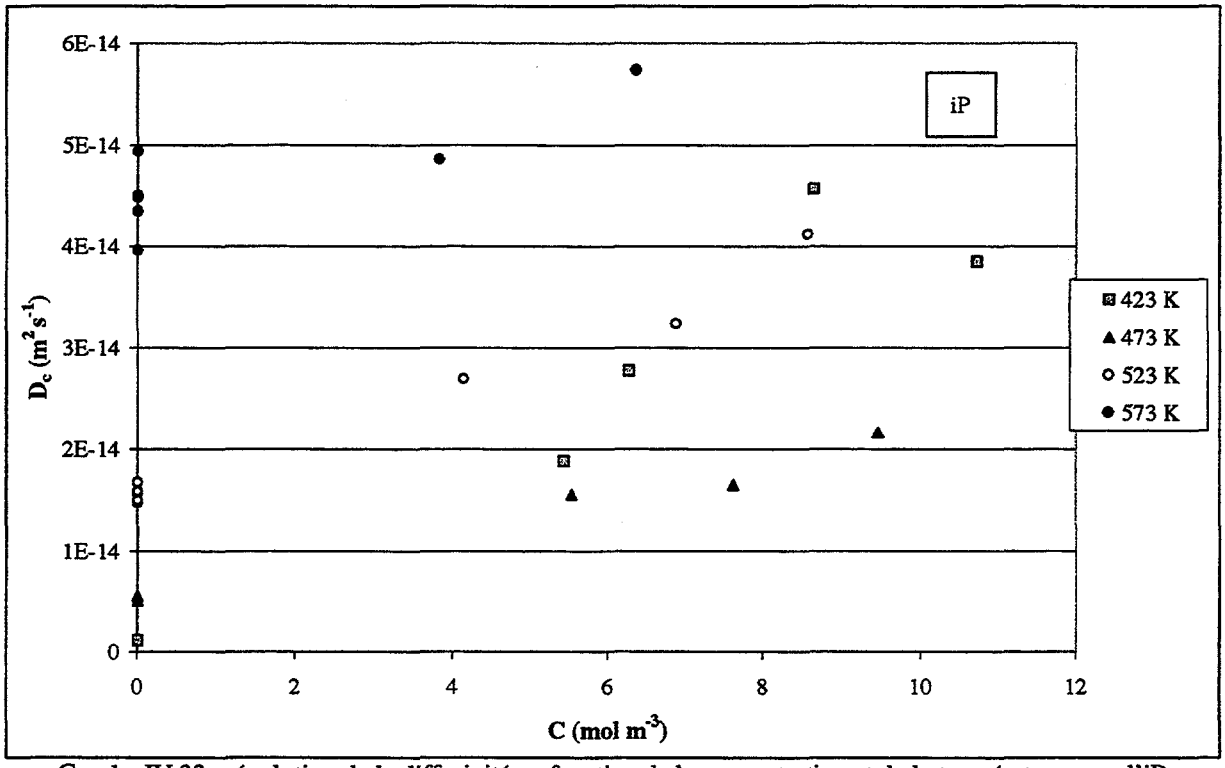
Pour la suite de cette étude, nous allons donc utiliser les résultats ci-dessus pour évaluer la valeur de la diffusivité par la méthode des moments. La dispersion axiale est estimée directement par la corrélation (II.33.). Pour le coefficient k_t, la démarche est un peu plus compliquée. On commence par calculer D_K et D_m par les équations (II.18.) et (II.11.), puis on calcule D_p grâce à l'équation (IV.30.) (en fixant τ=3.5). Enfin, on détermine k_t par l'intermédiaire de l'équation (IV.32.). La convection autour des particules (coefficient k_p) est quant à elle négligée.

IV.4.2.3. Résultats bruts

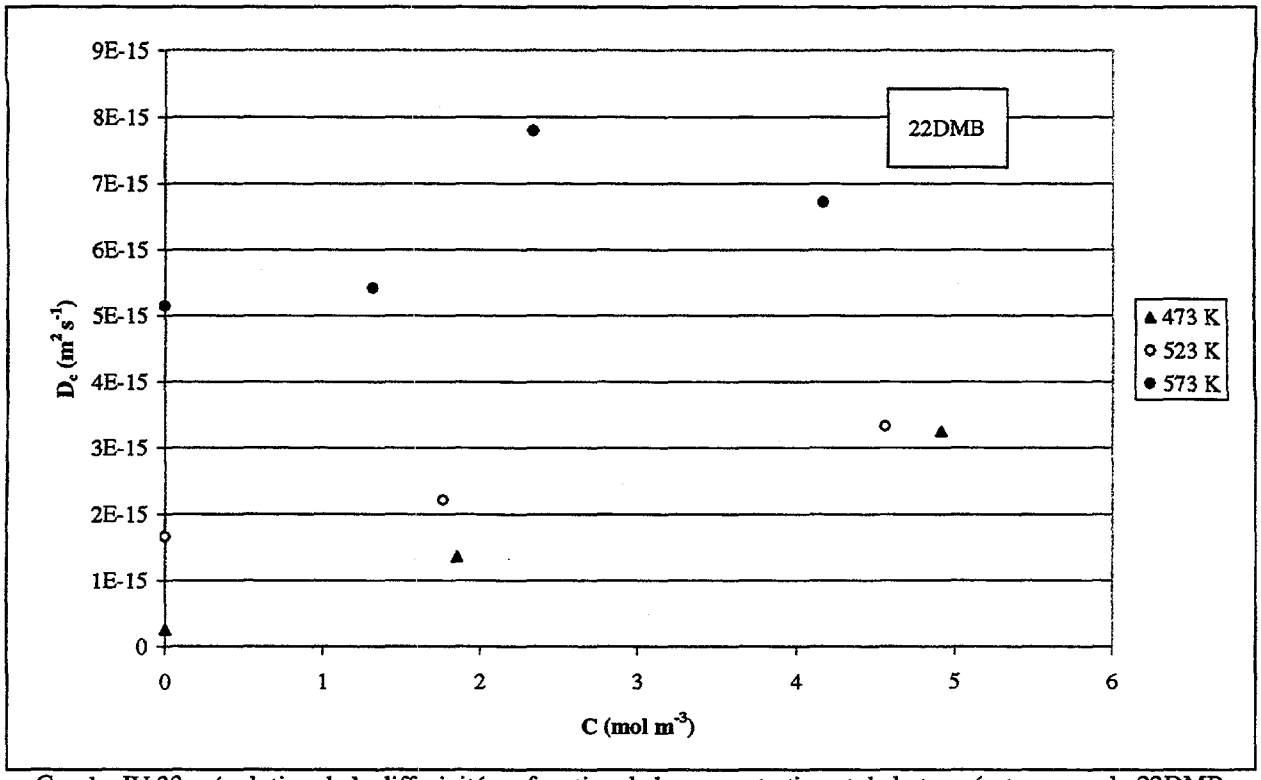
Les valeurs des diffusivités pour chacun des trois produits se trouvent en annexe 5.
L'évolution de la diffusivité en fonction de la température et de la concentration a été tracée pour chacun des produits (cf. graphes IV.32. à IV.34.).



Graphe IV.31. : évolution de la diffusivité en fonction de la concentration et de la température pour le 3MP



Graphe IV.32. : évolution de la diffusivité en fonction de la concentration et de la température pour l'iP



Graphe IV.33. : évolution de la diffusivité en fonction de la concentration et de la température pour le 22DMB

Les graphes IV.31. à IV.33. nous permettent de constater les tendances suivantes :

- A une température donnée, la diffusivité dans les cristaux augmente en fonction de la concentration, ce qui est en accord avec la loi de Darken (équation (II.32.)) pour les isothermes de type I.
- A concentration nulle, la diffusivité augmente en fonction de la température, comme le prédit l'équation (II.24.).

A priori, nos résultats sont donc cohérents avec la théorie.
On remarque cependant sur le graphe de l'iP que la marge d'erreur est relativement importante : les valeurs des D_c à concentration nulle ont été estimées pour différentes expériences, et le nuage de point correspondant est dispersé : l'écart entre la valeur maximale et la valeur minimale est de 20%. Cette erreur peut provenir d'incertitudes expérimentales et de problèmes liés au calcul du second moment.
Néanmoins, sachant que la valeur estimée de D_c dépend d'un nombre très important de paramètres (notamment de la valeur du rayon des cristaux R_c qui reste approximative), il nous semble raisonnable de nous satisfaire de cette précision.

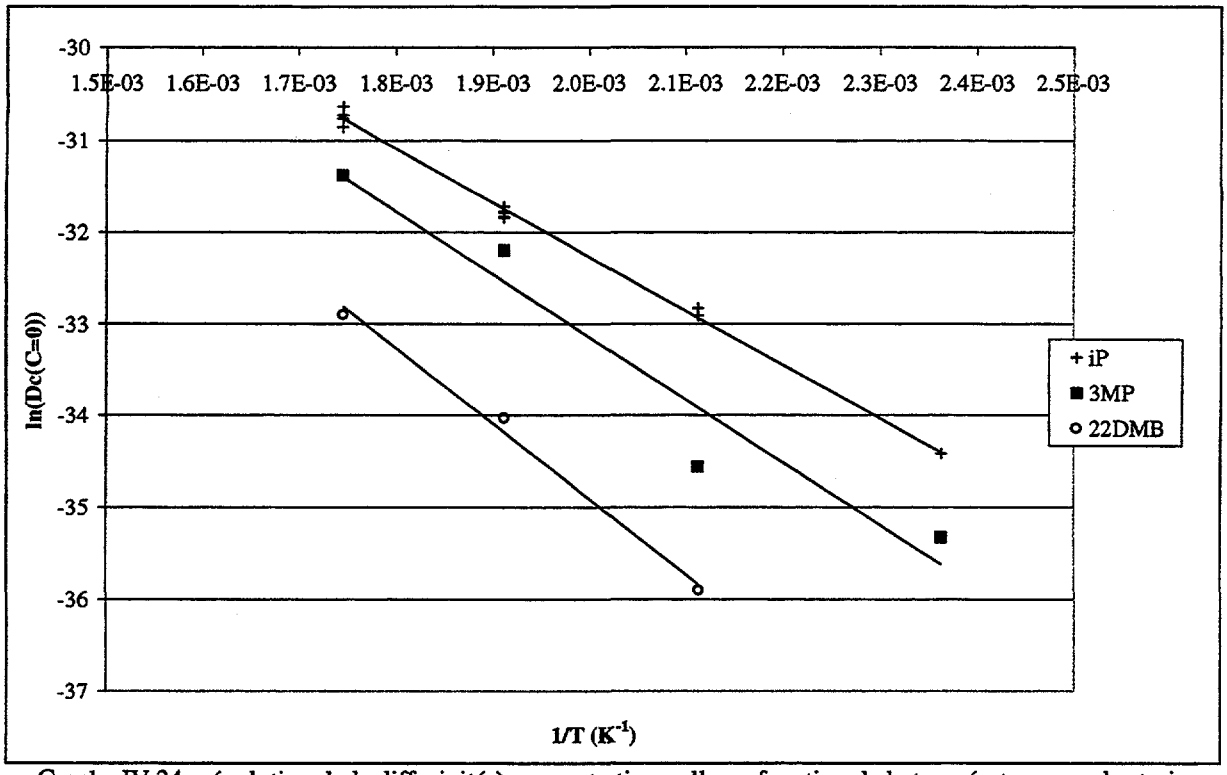
IV.4.2.4. Exploitation des résultats

<u>Détermination de l'énergie d'activation et du coefficient d'auto-diffusion</u>

Comme nous l'avons vu au paragraphe II.2.2.3.1., l'évolution de la diffusivité à concentration nulle en fonction de la température est généralement représentée par une loi d'Arrhénius, qui peut s'écrire sous la forme :

$$\ln(D_c(C=0)) = \ln(D) = \ln(D^*) - \frac{E_a}{R \cdot T} \qquad \text{(IV.33.)}$$

Ainsi, si on trace la courbe $\ln(D_c(C=0))$ en fonction de 1/T, on doit théoriquement obtenir une droite, dont l'ordonnée à l'origine permet de déterminer le facteur pré-exponentiel du coefficient d'auto-diffusion et la pente l'énergie d'activation.
Les courbes expérimentales correspondantes ont donc été tracées sur le Graphe IV.34.



Graphe IV.34. : évolution de la diffusivité à concentration nulle en fonction de la température pour les trois produits

On peut voir sur le Graphe IV.34. que le phénomène de diffusion observé est clairement activé : la variation du coefficient d'auto-diffusion D en fonction de la température est de forme exponentielle. Néanmoins, les courbes obtenues ne sont pas parfaitement linéaires, ce qui peut être du à la fois à des erreurs expérimentales et à des imprécisions dans l'évaluation des diffusivités à partir des courbes. En conséquence, les énergies d'activation et les coefficients d'auto-diffusion évalués à partir de ces courbes ne sont probablement pas très précis.

Nous avons consigné dans le Tableau IV.14. les valeurs des énergies d'activation et des facteurs pré-exponentiels d'auto-diffusion du LAGEP et de la littérature.

produit	référence	E_a (10^3 J mol^{-1})	D^* (m^2 s^{-1})
iP	LAGEP	46	5.9 10^{-10}
	Xiao & Wei [112]	32	3.8 10^{-8}
3MP	LAGEP	56	2.7 10^{-9}
	Cavalcante & Ruthven [8]	58	1.9 10^{-5}
	Millot [62]	50	4 10^{-7}
	Jama & al. [44]	28	8.3 10^{-10}
22DMB	LAGEP	68	8.5 10^{-9}
	Xiao & Wei [112]	70	1.1 10^{-7}
	Cavalcante & Ruthven [8]	77	2.6 10^{-6}
	Post & al. [69]	64	7.4 10^{-10}

Tableau IV.14. : énergie d'activation et auto-diffusion du LAGEP et de la littérature

En ce qui concerne l'énergie d'activation, les données contenues dans le Tableau IV.14. présentent une certaine cohérence : l'énergie d'activation semble augmenter lorsque les hydrocarbures sont de plus en plus branchés. Les valeurs sont cependant relativement dispersées et on peut seulement constater que les données obtenues au LAGEP se situent grossièrement dans la moyenne.

Pour les facteurs pré-exponentiels des coefficients d'auto-diffusion, les écarts sont énormes (plusieurs ordres de grandeur), et aucune tendance majeure ne se dessine. On peut toutefois remarquer que pour un auteur donné, D^* est à peu près du même ordre de grandeur pour les différents hydrocarbures. Il semblerait donc que la diffusivité des trois produits diffère principalement à cause d'une variation de l'énergie d'activation.

Pour interpréter les différences entre les diffusivités obtenues par différents auteurs, on peut avancer plusieurs explications :

- Les cristaux utilisés ont des provenances diverses, et les valeurs des diffusivités peuvent être très sensibles à la moindre variation de la composition ou de la structure de la zéolithe.
- On peut remarquer que les valeurs des diffusivités du 22DMB, qui sont les plus faibles, sont moins dispersées que celles des autres produits. Il est donc possible que pour les molécules qui diffusent le plus vite, la résistance diffusionnelle soit trop faible pour être mesurée avec précision.
- Nous n'estimons pas directement la diffusivité dans les cristaux, mais le groupement $C_6 = \frac{D_c}{R_c^2}$. La diffusivité est ensuite calculée à partir de ce groupement, en écrivant que $D_c = C_6 \cdot R_c^2$. La précision de la diffusivité estimée est donc directement reliée à la bonne connaissance du rayon des cristaux. Ceci ne peut néanmoins expliquer que des différences d'à peu près un ordre de grandeur entre les différents auteurs.
- La silicalite contient deux familles de canaux différents (les canaux droits et les canaux en zig-zag, cf. II.1.5.2.). Il a été montré dans la littérature [33] que les diffusivités dans les canaux droits pouvaient être jusqu'à 5 fois plus importantes que dans les canaux en zig-zag. L'orientation des cristaux au moment de la mesure peut donc avoir une certaine importance. Mais pour les méthodes utilisant des échantillons contenant des milliers de cristaux, cette influence doit être très faible, et la diffusivité mesurée doit être un mélange entre les diffusivités des deux canaux.

<u>Application de la loi de Darken pour les mesures à concentration non nulle</u>

Nous avons vu précédemment (cf. §II.2.2.3.2.) qu'on explique souvent l'évolution de la diffusivité avec la concentration par la loi de Darken (cf. équation (II.23.)). Nous avons donc voulu vérifier la validité de cette loi concernant nos données expérimentales. Pour ce faire, nous avons corrigé les valeurs des diffusivités obtenues expérimentalement à l'aide de l'équation suivante :

$$D_{corr} = D_c \cdot (1-\theta) = \frac{D_c}{1+b(T)\cdot C} \qquad \text{(IV.34.)}$$

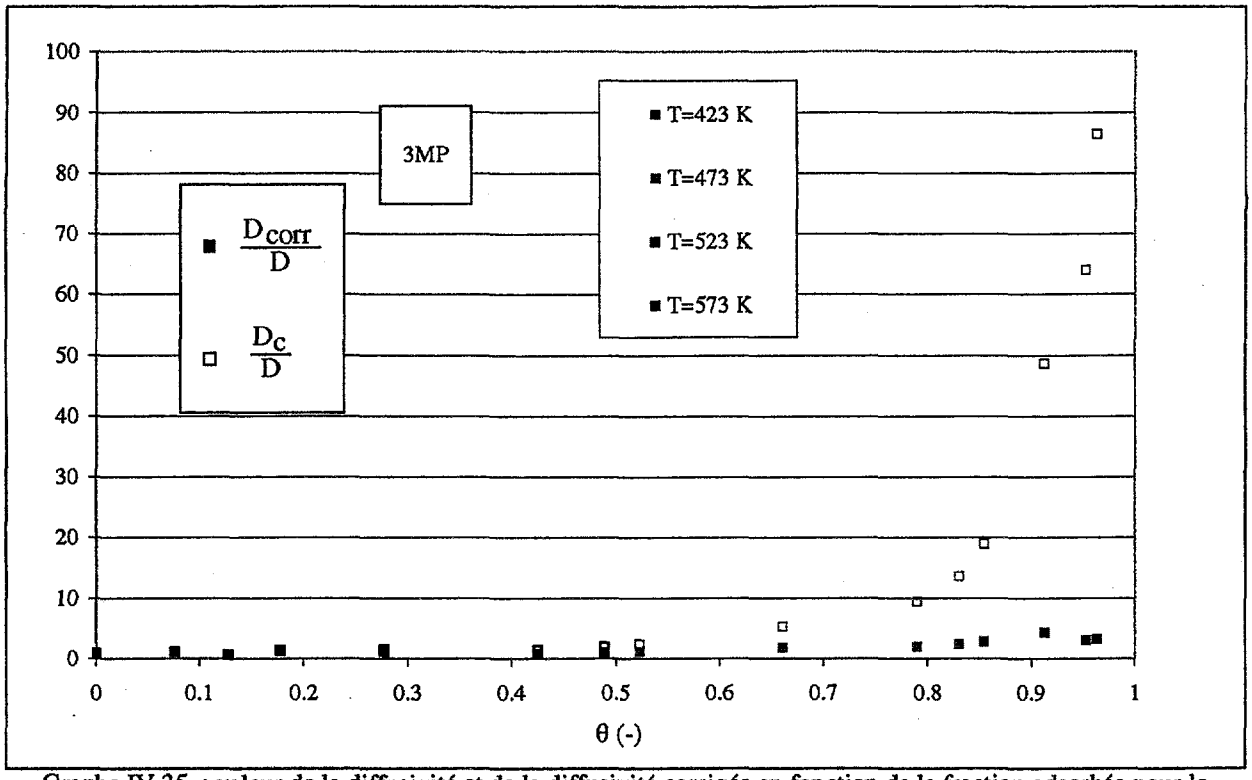
Si la loi de Darken est vérifiée, alors les valeurs de D_{corr} ainsi obtenues sont les valeurs des coefficients d'auto-diffusion, qui ne devraient plus varier en fonction de la concentration. Dans ce cas on doit avoir :

$$\frac{D_{corr}}{D} = 1 \quad \forall C, T \qquad \text{(IV.35.)}$$

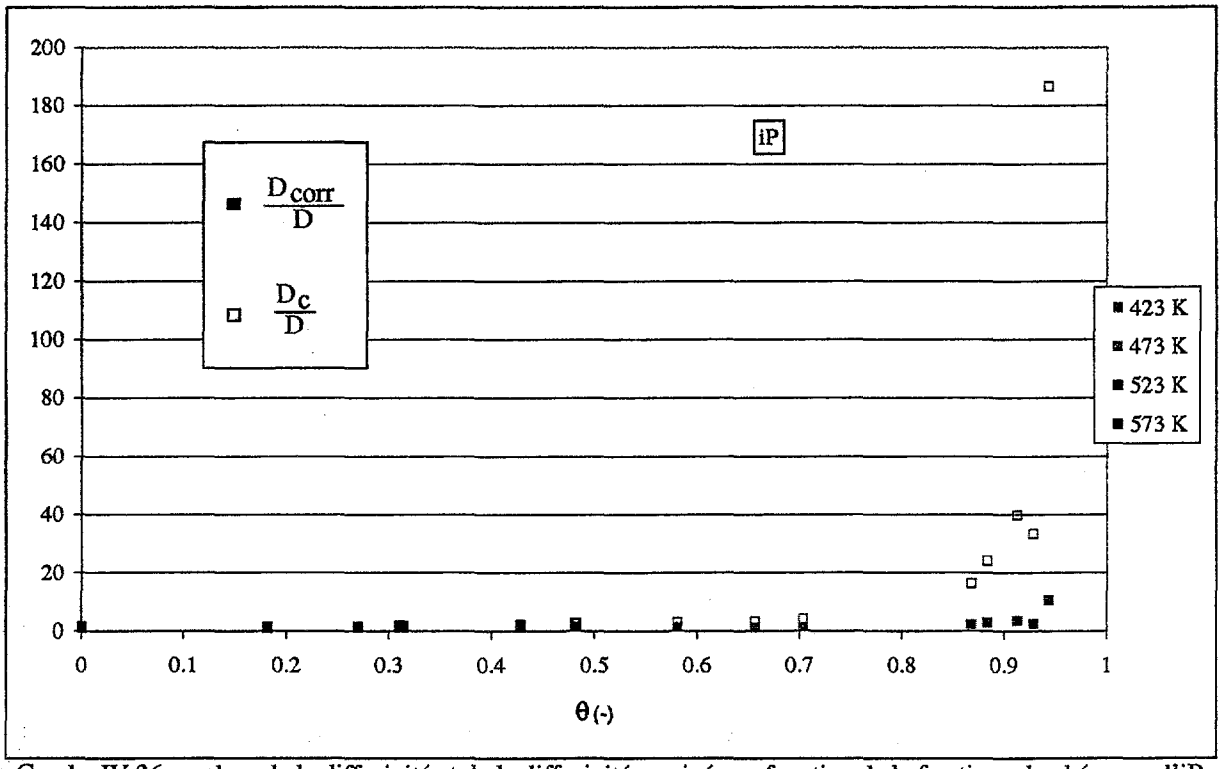
Il s'agit donc de comparer la valeur de l'auto-diffusivité expérimentale D mesurée à concentration nulle aux valeurs théoriques de l'auto-diffusivité calculées par la loi de Darken à partir des diffusivités effectives à concentration non nulle.

Les valeurs des D_c obtenues avant et après correction en fonction de θ sont tracées sur les graphes IV.35. à IV.37. $\frac{D_c}{D}$ représente l'évolution de la diffusivité effective en fonction de la concentration, alors que $\frac{D_{corr}}{D}$ représente le rapport entre les coefficients d'auto diffusion calculé par la loi de Darken et mesuré. Ces graphes regroupent l'ensemble des valeurs pour un produit donné, et englobent notamment les valeurs des diffusivités à différentes températures. Pour chaque température, nous avons utilisé D expérimental correspondant, ce qui explique que les courbes sont continues. On peut remarquer que les températures les plus hautes permettent de tracer le début de la courbe, et les plus basses la fin de la courbe. En effet, pour une même concentration dans le fluide, la quantité de produit adsorbée sera beaucoup plus faible à 573 K qu'à 423 K. On peut ainsi étudier l'évolution de D_c sur pratiquement toute la gamme possible des θ.

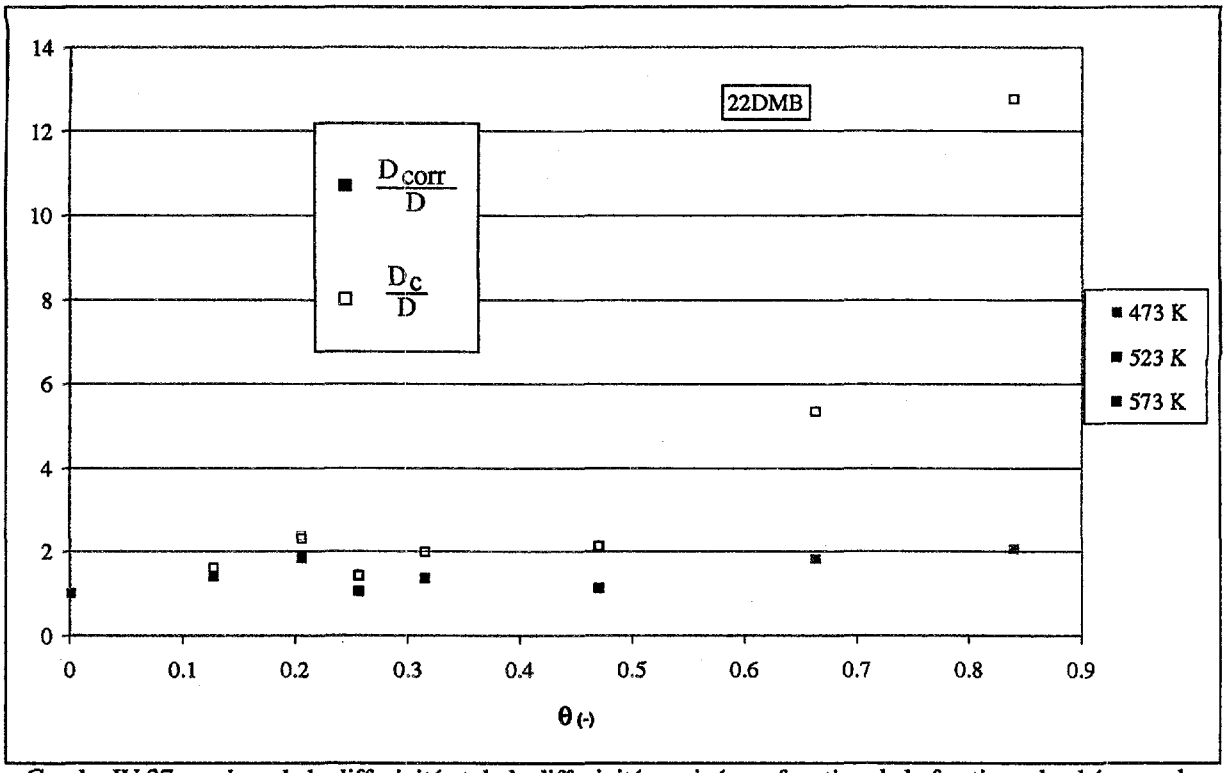
Notons que $\theta = 1$ correspond à un remplissage de 4 molécules d'hydrocarbure par mailles.



Graphe IV.35. : valeur de la diffusivité et de la diffusivité corrigée en fonction de la fraction adsorbée pour le 3MP



Graphe IV.36. : valeur de la diffusivité et de la diffusivité corrigée en fonction de la fraction adsorbée pour l'iP



Graphe IV.37. : valeur de la diffusivité et de la diffusivité corrigée en fonction de la fraction adsorbée pour le 22DMB

On peut voir sur les graphes IV.36. à IV.38. que la loi de Darken représente bien nos données pour $\theta < 0.6$. au-delà de cette valeur, la diffusivité corrigée tend à être supérieure à sa valeur théorique $\left(\frac{D_{corr}}{D} > 1\right)$, et ce pour les trois hydrocarbures. Ce comportement a déjà été observé pour la diffusion du benzène dans la silicalite [52] : l'auto-diffusion obtenue par correction de la diffusivité effective par l'équation de Darken est constante pour des fractions adsorbées faibles, mais augmente lorsque les quantités adsorbées tendent vers le maximum q_s. Xiao & Wei [112] obtiennent également pour l'iP à 297 K des valeurs de l'auto-diffusivité qui augmentent avec la concentration en phase adsorbée, mais uniquement lorsque la concentration est supérieure à 4 molécules par maille (50 mg g^{-1}). Ces résultats sont difficiles à relier aux nôtres, sachant que les produits et les températures étudiés sont différents. De plus, la correction apportée dépend de l'isotherme d'adsorption retenue, qui peut varier selon les auteurs.

En ce qui concerne nos résultats, nous pouvons proposer plusieurs interprétations pour expliquer l'augmentation de l'auto-diffusivité pour les forts taux de remplissage :

- L'équilibre d'adsorption déterminé expérimentalement est erroné : la valeur réelle du coefficient b est supérieure à la valeur mesurée. Cette explication semble peu probable, étant donné qu'on constate le même phénomène pour les trois produits.
- La résistance mesurée et associée à la diffusivité D_c est en fait une combinaison de plusieurs résistances. Lorsque la fraction en produit adsorbé est faible, les molécules diffusent plus longtemps dans la zéolithe, et la résistance diffusionnelle est alors largement dominante. Mais lorsque la quantité adsorbée tend vers son maximum, la résistance dans les cristaux devient proportionnellement de plus en plus faible, et la deuxième résistance n'est alors plus négligeable. Cette résistance pourrait être par exemple la diffusion surfacique. Ceci ne reste bien sûr qu'une hypothèse, et il serait nécessaire d'effectuer des expériences complémentaires pour pouvoir la vérifier.

IV.4.2.5. Conclusion

Après avoir vérifié que la résistance diffusionnelle de l'iP, du 3MP et du 22DMB dans les cristaux était limitante, nous avons estimé la diffusivité de ces hydrocarbures dans la silicalite, en fonction de la température et de la quantité adsorbée. Nous observons pour les trois produits que :

- la diffusivité à concentration nulle augmente avec la température,
- pour une température donnée, la diffusivité augmente avec la concentration en phase adsorbée.

L'évolution de la diffusivité avec la concentration est correctement prédite par la loi de Darken pour des taux de remplissage inférieurs à 60%. Au-delà, les diffusivités calculées par cette loi sont inférieures aux valeurs mesurées. Il est donc possible que des problèmes se posent pour la simulation d'expériences ayant été effectuées à fortes concentrations.

IV.5. Résultats sur PERSORB

Avant toute chose, nous tenons à préciser que les résultats expérimentaux obtenus sur le pilote PERSORB ont été obtenus par les techniciens du service « Chimie et Physico-Chimie appliquées » de l'IFP de Rueil-Malmaison, que nous tenons à remercier pour le travail qu'ils ont effectué.

Deux types de courbes de perçage expérimentales ont été obtenus sur le pilote PERSORB :
- des courbes de perçage en monoconstituant (un seul hydrocarbure dilué dans un inerte),
- des courbes de perçage de mélanges (plusieurs hydrocarbures dilués dans un inerte).

Dans les deux cas, les expériences ont été effectuées en dehors du domaine linéaire, c'est à dire pour de fortes variations de concentration.
Ces courbes ont été réalisées avec deux séries de particules, produites à partir des mêmes cristaux de zéolithes, mais issues de deux lots d'extrudés différents (même liant mais appareillage différent). Les caractéristiques de ces particules et du lit se trouvent dans le paragraphe IV.4.1.

Les courbes en monoconstituant nous ont tout d'abord permis d'estimer les valeurs de D et des paramètres d'équilibre pour chacun des hydrocarbures, que nous avons pu comparer avec les valeurs obtenues au LAGEP. Ces résultats sont présentés au § IV.4.2.

Nous avons ensuite simulé les courbes de mélanges et les résultats obtenus sont comparés aux courbes expérimentales au § IV.4.3. Au cours de ce paragraphe, nous avons également étudié l'influence de diverses simplifications du modèle et d'éventuelles incertitudes expérimentales sur les résultats de simulation.

Remarque : Par manque de temps, l'ensemble de l'étude sur PERSORB (courbes de perçage de monoconstituant et de mélanges) a été effectué uniquement pour une température du lit de 473 K.

IV.5.1. Caractéristiques du lit et des solides utilisés

Pour pouvoir simuler le comportement du lit, il faut bien sûr connaître avec précision ses caractéristiques géométriques, regroupées dans le Tableau IV.15. Un seul de ces paramètres, la longueur du lit L, est explicitement contenu dans le modèle (cf. chapitre III.). Toutefois, la section du lit est également importante, car elle permet de calculer la vitesse interstitielle v à l'entrée du lit, en fonction du débit total et de la porosité interstitielle.

caractéristiques de la colonne	
Longueur (m)	0.798
Diamètre (m)	$1.61\ 10^{-2}$
Section (m^2)	$2.04\ 10^{-4}$

Tableau IV.15. caractéristiques de la colonne de PERSORB

Le solide utilisé pour cette étude est constitué de cristaux de silicalite agglomérés par extrusion et par ajout de liant. La silicalite est la même pour toutes les expériences (y compris celles du LAGEP), mais deux lots de particules, issus de deux mises en forme différentes, ont été utilisés. Les extrudeuses utilisées pour fabriquer les particules ne sont pas les mêmes, et les particules obtenues ont donc des caractéristiques différentes, comme on peut le voir sur le Tableau IV.16.

Les expériences du LAGEP ont été effectuées avec la mise en forme n°1, et les expériences sur PERSORB avec les deux mises en forme successivement.

caractéristiques des particules	mise en forme n°1	mise en forme n°2
macroporosité ε_p (-) (mesurée par la méthode spécifiée au §IV.3.1.2.)	0.35	0.44
porosité interstitielle ε_i (-) (mesurée par la méthode spécifiée au §IV.3.1.1.)	0.33	0.4
taux de liant t en (fraction massique) (-)	0.44	0.38
quantité adsorbée à saturation utilisée pour les simulations (mol/m^3 de particules)	693.8	771.3

Tableau IV.16. caractéristiques des particules en fonction de leur mise en forme

Les deux mises en forme sont différenciées par le taux de liant t et par la macroporosité ε_p. Ces caractéristiques ont une influence sur la détermination de deux des paramètres du modèle :

- la porosité ε_i, qui dépend de la masse volumique de la particule et donc de sa macroporosité (cf. équation IV.7.),
- la quantité adsorbée à saturation par unité de volume de particule, fonction de la masse totale de cristaux présents dans le lit, et donc du taux de liant t (cf. équation IV.10.).

Nous avons donc noté dans le Tableau IV.16. les valeurs de ces deux paramètres utilisées pour les simulations, selon les particules utilisées pour les expériences.

Remarque :

Pour des problèmes techniques, les trois hydrocarbures étudiés sur PERSORB sont le 22DMB, l'iP et le 2MP (2-méthylpentane). On voit donc que le 2MP remplace le 3MP étudié au LAGEP, ce qui pose un problème de comparaison entre les résultats obtenus. Toutefois, les résultats de la littérature (cf.[7]) montrent que ces deux hydrocarbures ont des propriétés d'adsorption (équilibre et cinétique) proches, et nous verrons au § III.4.4. que nos résultats confirment ces observations. Les courbes obtenues sur PERSORB avec le 2MP sont donc probablement très proches de celles qu'on obtiendrait avec le 3MP.

IV.5.2. Résultats des manipulations en monoconstituant

L'objectif de ces expériences est de déterminer à partir des courbes expérimentales les valeurs de la constante de Langmuir b et de l'auto-diffusion D pour chacun des produits. Ces paramètres ont bien sûr déjà été évalués pour l'iP et le 22DMB à partir des expériences effectuées sur le montage du LAGEP, mais il semble intéressant de vérifier ces données, pour les raisons suivantes :

- Le 2MP n'a pas été étudié au LAGEP.
- Le montage et le principe des expériences (mesure de la réponse du lit à des échelons avec variation de concentration non négligeable) sont différents. Or, comme nous l'avons vu au § III.3.2.4., les résultats de la littérature varient fortement selon les conditions expérimentales à partir desquelles ils ont été déterminés, particulièrement en ce qui concerne les valeurs de la diffusivité. Il semble donc plus prudent d'effectuer sur le même montage l'estimation des paramètres et les courbes de perçage de mélanges. C'est d'ailleurs ce qui est généralement décrit dans la littérature (cf. [100], [18]). Il sera également intéressant de comparer les résultats obtenus avec les deux montages.

En pratique, l'estimation a été effectuée comme suit :

1. Le modèle choisi est le modèle bidisperse dans sa version isotherme, avec prise en compte de la variation de la vitesse et diffusivité variable (Maxwell Stefan).
2. Tous les paramètres du modèle sont fixés, sauf le paramètre de Langmuir b et le coefficient d'auto-diffusion D.
   - Les paramètres géométriques sont fixés aux valeurs contenues dans les Tableaux IV.15. et IV.16.
   - Les valeurs des débits d'entrée, de la pression, et de la température nous permettent de calculer directement la vitesse interstitielle, la concentration totale, et la concentration en hydrocarbure à l'entrée du lit.

3. Les coefficients de dispersion axiale D_L, de résistance dans le film k_p et dans les macropores k_t sont fixés par les corrélations utilisées au paragraphe III.3.2. pour les courbes du LAGEP.
4. On peut alors chercher les seuls paramètres inconnus b et D, qui influent sur le temps de sortie et la dispersion de la courbe.

Cette estimation n'a pas nécessité l'utilisation d'un programme d'estimation numérique, car seuls deux paramètres ne sont pas fixés : le paramètre b de Langmuir, qui agit principalement sur le temps de sortie de la courbe, et le coefficient d'auto-diffusion D, qui influe sur sa dispersion. Comme ces deux paramètres ont des effets distincts, il est possible de les estimer grossièrement sans l'aide d'un programme.

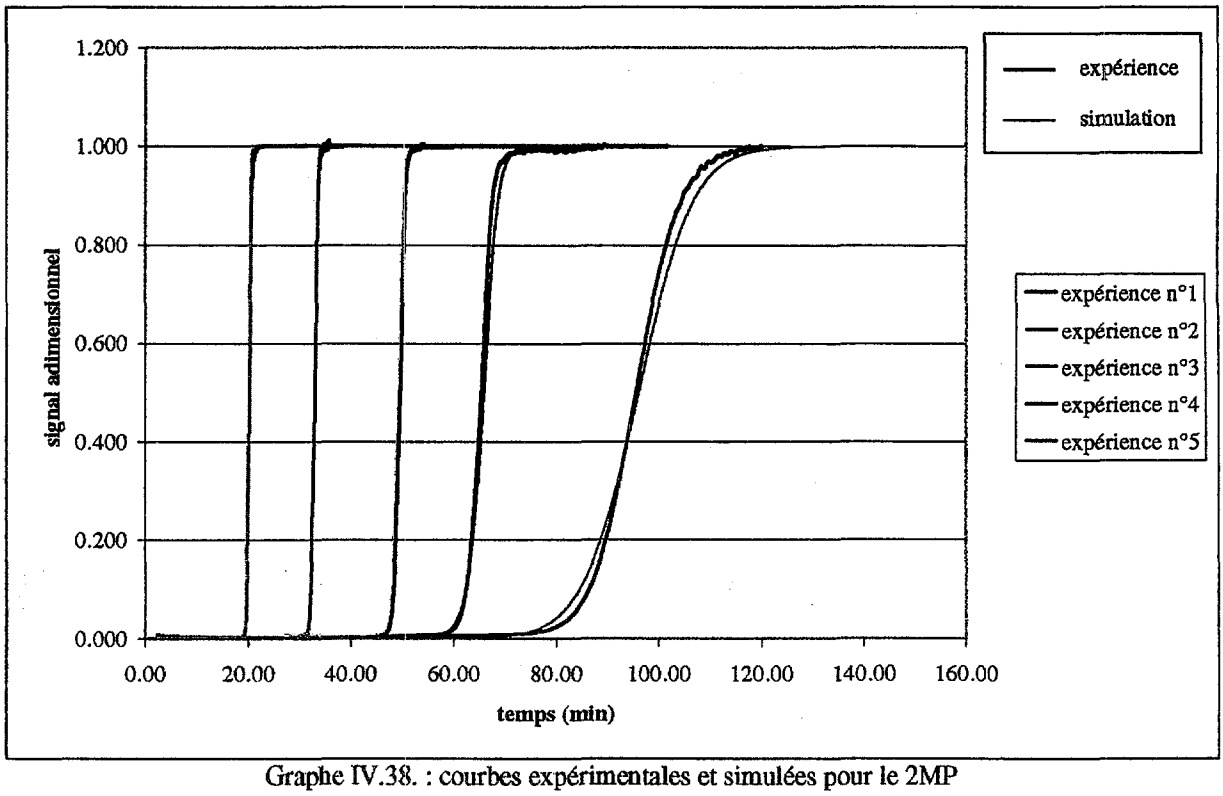
IV.5.2.1. Résultats obtenus avec le 2MP

Les conditions opératoires des expériences effectuées avec le 2MP se trouvent dans le Tableau IV.17. Toutes ces expériences ont été effectuées à 473 K.

n° expérience	n° mise en forme	concentration totale (mol m^{-3})	concentration en 2MP à l'entrée du lit (mol m^{-3})	vitesse interstitielle v à l'entrée du lit (m s^{-1})	pression totale (Pa)
1	1	127	3.83	$4.12\ 10^{-2}$	$5\ 10^5$
2	1	254	7.65	$4.12\ 10^{-2}$	$10\ 10^5$
3	2	127	0.38	$3.15\ 10^{-2}$	$5\ 10^5$
4	2	127	1.52	$3.18\ 10^{-2}$	$5\ 10^5$
5	2	381	11.50	$3.14\ 10^{-2}$	$15\ 10^5$

Tableau IV.17. : conditions expérimentales des expériences effectuées avec le 2MP

Les résultats de l'estimation de b et de D pour les différentes expériences sont regroupés dans le Tableau IV.18., et les courbes correspondantes sont tracées sur le Graphe IV.38.



Graphe IV.38. : courbes expérimentales et simulées pour le 2MP

n° expérience	b (m^3 mol^{-1})	D (m^2 s^{-1})	q calculé (mg g^{-1})
1	0.435	2 10^{-14}	37.5
2	0.61	8 10^{-15}	49.4
3	0.45	2.5 10^{-14}	8.8
4	0.44	2.5 10^{-14}	24.1
5	0.75	1.4 10^{-14}	53.8

Tableau IV.18. : résultats de l'estimation de b et D pour le 2MP

Détermination de l'isotherme d'adsorption

A partir des valeurs de b obtenues et connaissant la valeur de la quantité totale adsorbée à saturation q_s (donnée dans le Tableau IV.16.), on peut calculer la quantité adsorbée à l'équilibre par la zéolithe dans les conditions de chaque expérience grâce à l'équation de Langmuir (équation III.11.). Les valeurs ainsi calculées sont notées dans le Tableau IV.18.

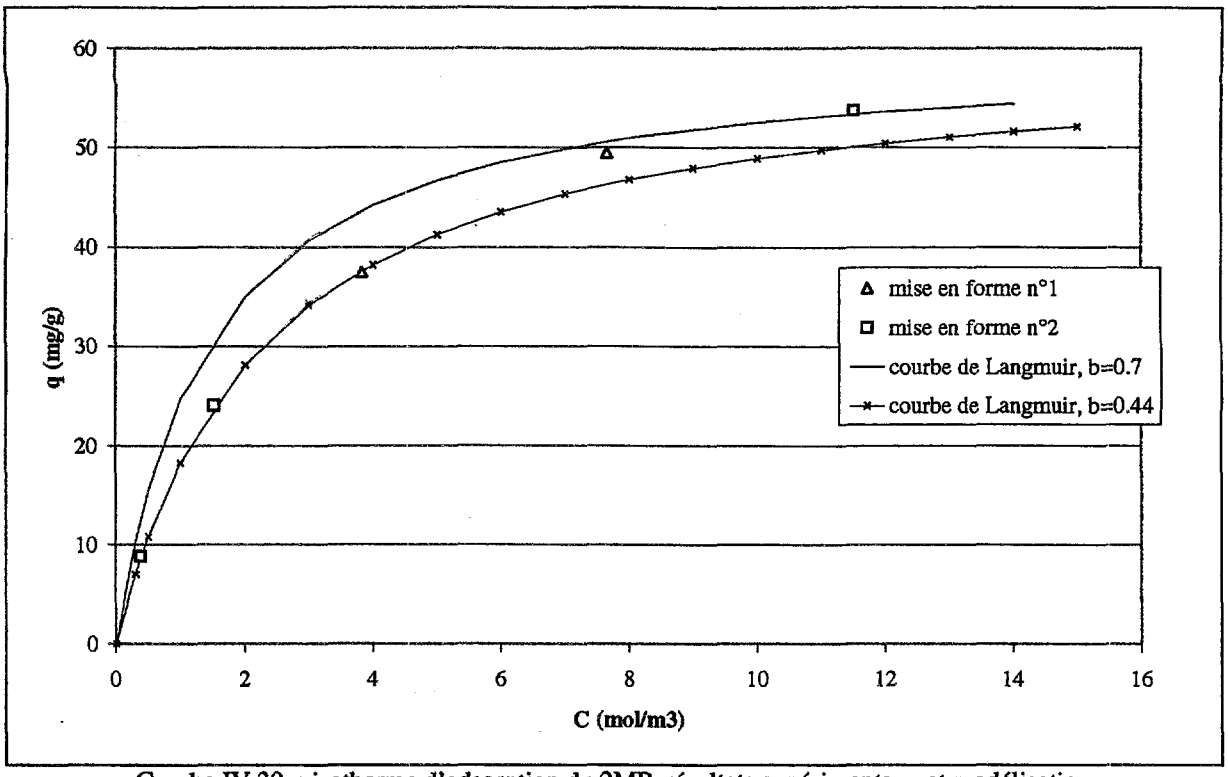
Plusieurs remarques peuvent être effectuées concernant l'équilibre d'adsorption du 2MP à 473 K :

- On constate un bon accord entre les points issus des deux mises en forme, ce qui nous permet de confirmer les valeurs des taux de liant déterminées précédemment.
- La valeur du paramètre b de Langmuir estimée à partir des courbes et contenue dans le Tableau IV.18. varie en fonction de la concentration. On observe en effet que plus la concentration en 2MP dans la phase fluide est importante, plus le paramètre b estimé augmente. Cela signifie que l'ensemble de la courbe ne peut pas être représenté correctement par le modèle de Langmuir.

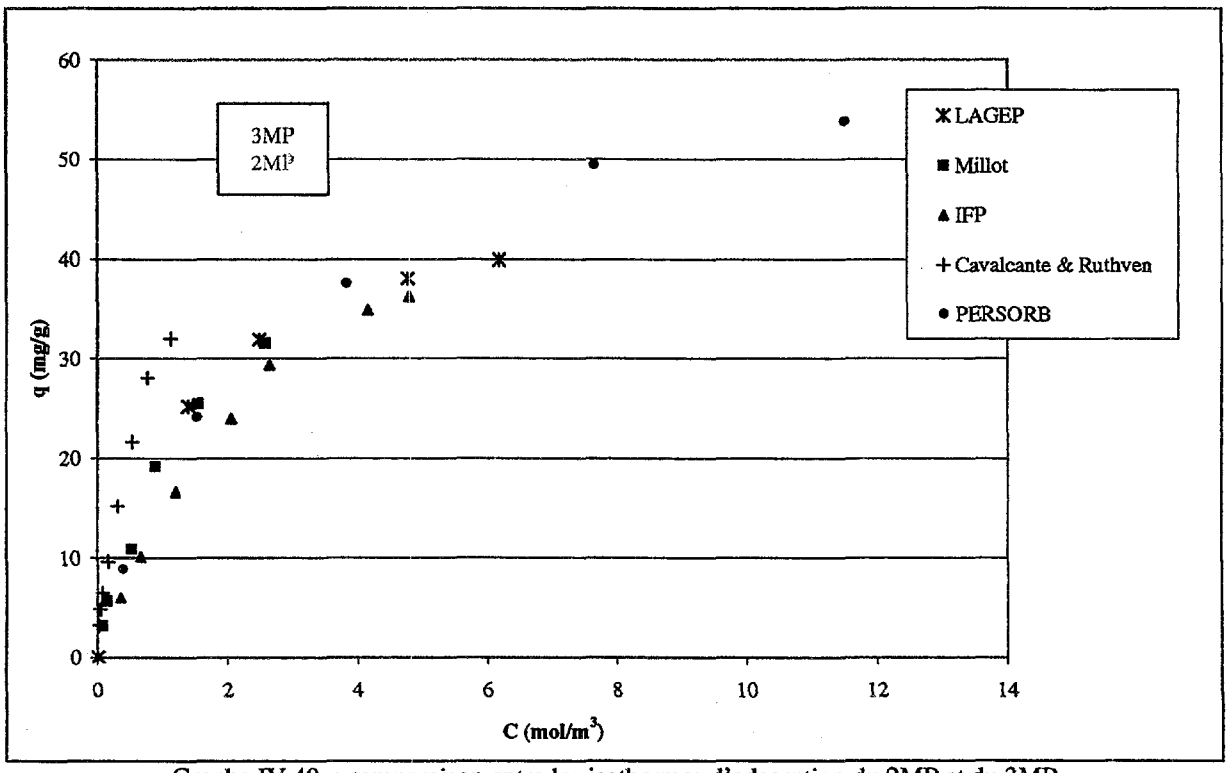
Pour illustrer cette dernière remarque, nous avons tracé sur le Graphe IV.39. les points expérimentaux relatifs aux deux mises en forme ainsi que les courbes théoriques de Langmuir pour deux valeurs de b différentes (le paramètre q_s étant fixé à sa valeur théorique de 60 mg g^{-1}).

On peut voir clairement sur le Graphe IV.39. que pour des concentrations inférieures à 5 mol/m^3, la courbe de Langmuir avec b=0.44 (m^3 mol^{-1}) représente bien les points expérimentaux. Au-delà de cette valeur, les valeurs expérimentales se situent au-dessus du modèle. A l'inverse, la courbe de Langmuir avec b=0.70 (m^3 mol^{-1}) représente mieux les points expérimentaux pour les concentrations comprises entre 8 et 14 mol m^{-3}.
Plus la concentration augmente, plus les deux isothermes convergent l'une vers l'autre et il est très probable qu'à très forte concentration (C>30-40 mol m^{-3}), la différence entre les deux soit négligeable.
Il semble donc que le modèle de Langmuir soit insuffisant pour représenter cette isotherme d'adsorption dans sa globalité, ce qui peut évidemment poser problème pour la simulation des courbes de perçage de mélanges à fortes concentrations.

Il nous a également semblé intéressant de comparer les isothermes du 3MP et du 2MP, deux hydrocarbures extrêmement proches dans leur structure. Nous avons donc tracé sur le Graphe IV.40. les isothermes du 3MP du LAGEP et de la littérature, et l'isotherme du 2MP obtenue sur PERSORB. On peut voir sur ce graphe que les équilibres d'adsorption du 3MP et du 2MP sont très proches : en particulier, les données obtenues sur PERSORB avec le 2MP sont pratiquement confondues avec les points de Millot [62] et du LAGEP. On note cependant que pour des concentrations proches de 6 mol/m^3, les points du LAGEP sont légèrement inférieurs aux données de PERSORB.



Graphe IV.39. : isotherme d'adsorption du 2MP, résultats expérimentaux et modélisation



Graphe IV.40. : comparaison entre les isothermes d'adsorption du 2MP et du 3MP

<u>Discussion sur les valeurs des coefficients d'auto-diffusion obtenus</u>

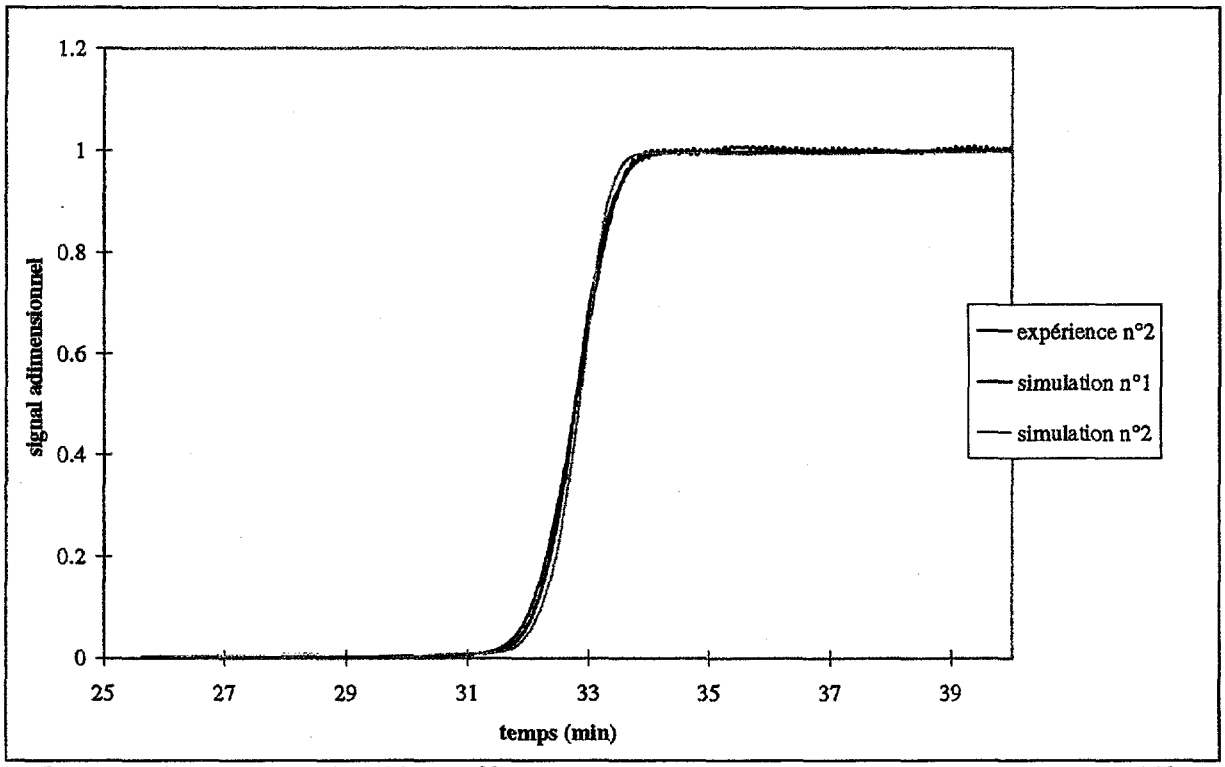
Il apparaît sur le Tableau IV.18. que pour des concentrations en 2MP inférieures à 5 mol m^{-3} (expériences n°1,3 et 4), la valeur de l'auto-diffusion est approximativement constante et comprise entre 2 et 2.5 10^{-14} m^2 s^{-1}. Au-delà de cette concentration (expériences n°2 et 5), la diffusivité diminue pour atteindre 8 10^{-15} m^2 s^{-1}. Cette diminution est très difficilement explicable.

On peut observer que la valeur de la diffusivité semble être liée à la valeur de b : ce sont les mêmes courbes qui présentent de fortes valeurs de b et de faibles valeurs de D.
Pour confirmer cette remarque, nous avons effectué une deuxième simulation pour l'expérience 2, en fixant la valeur de b=0.44 m^3 mol^{-1} et en estimant cette fois les valeurs de q_s et de D.

Les résultats de cette estimation sont résumés dans le Tableau IV.19., dans lequel figurent également les valeurs obtenues précédemment : pour la simulation n°1, l'estimation a donc été effectuée en fixant q_s et en cherchant b, alors que pour la simulation n°2, nous avons fixé b et cherché q_s.

n° de simulation	b (m^3 mol^{-1})	D (m^2 s^{-1})	q_s (mg g^{-1})	q calculé (mg g^{-1})
1	0.61	8 10^{-15}	60 (fixé)	49.41
2	0.44 (fixé)	2 10^{-14}	64	49.34

Tableau IV.19. : résultats d'estimation pour l'expérience n°2 (473 K)



Graphe IV.41. : courbe de l'expérience n°2 et simulations correspondant aux paramètres du Tableau IV.19.

Il apparaît sur le Graphe IV.41. que l'expérience n°2 peut être représentée par deux équilibres d'adsorption de Langmuir différents, chaque équilibre étant caractérisé par ses deux paramètres q_s et b. Pour la simulation n°2, où le paramètre b est fixé, la valeur de q_s est légèrement supérieure à sa valeur théorique (64 mg g^{-1} à la place de 60 mg g^{-1}). On peut également voir sur le Tableau IV.19. que pour la même expérience, la valeur de l'auto-diffusivité dépend de l'équilibre d'adsorption choisi. Lorsque le paramètre b diminue, la diffusivité effective augmente. La simulation n°2 nous permet ainsi de constater que si on fixe le paramètre b pour les différentes expériences, les diffusivités effectives obtenues sont très proches. La variation de D observée dans le Tableau IV.18. serait donc due à l'augmentation du paramètre b.

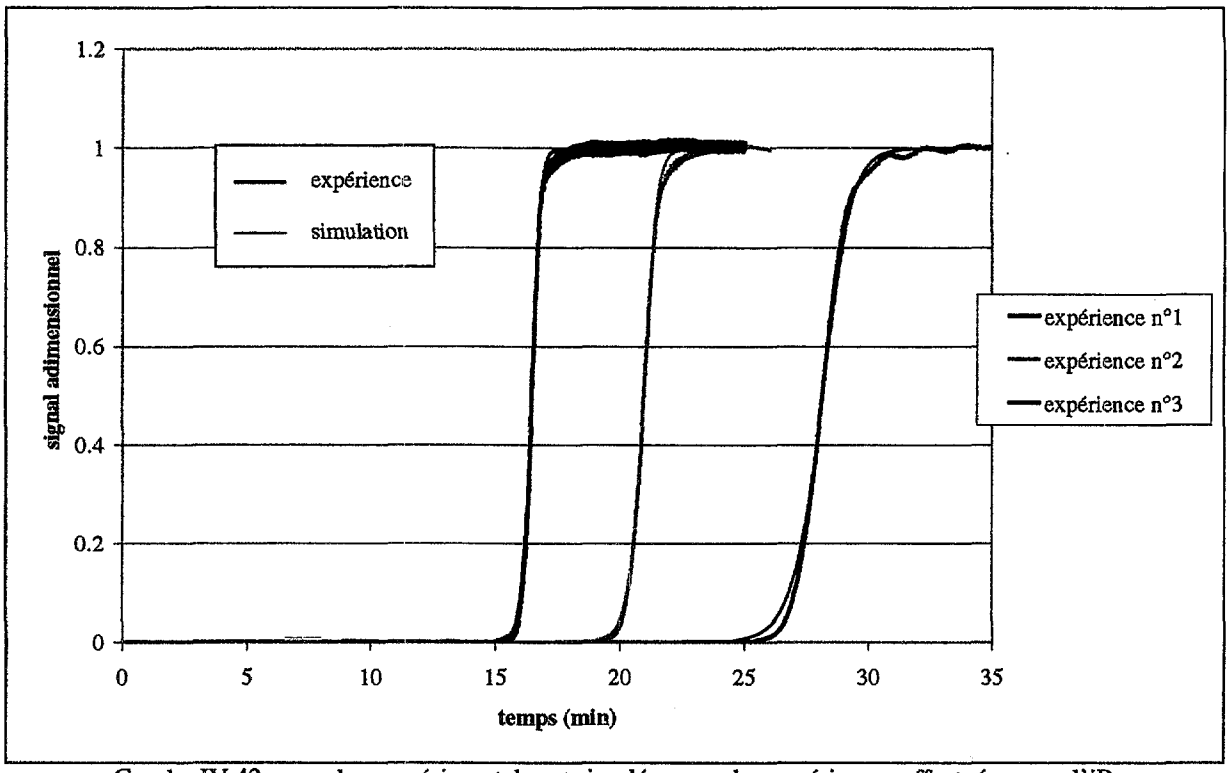
IV.5.2.2. Résultats obtenus avec l'iP

L'iP n'a été étudié qu'avec la mise en forme n°1, et les conditions opératoires des expériences correspondantes sont notées dans le Tableau IV.20. Rappelons que la température de la colonne est de 473 K pour toutes les expériences.

n° expérience	n° mise en forme	concentration totale (mol m^{-3})	concentration en iP à l'entrée du lit (mol m^{-3})	vitesse interstitielle v à l'entrée du lit (m s^{-1})	pression totale (Pa)
1	1	127	4.24	$4.20\ 10^{-2}$	$5\ 10^{5}$
2	1	254	8.47	$4.14\ 10^{-2}$	$10\ 10^{5}$
3	1	381	12.71	$4.14\ 10^{-2}$	$15\ 10^{5}$

Tableau IV.20. : conditions expérimentales des expériences effectuées avec l'iP

Les résultats de l'estimation de b et q_s pour l'iP se trouvent dans le Tableau IV.21., et la comparaison entre les courbes expérimentales et les simulations est visible sur le Graphe IV.42.



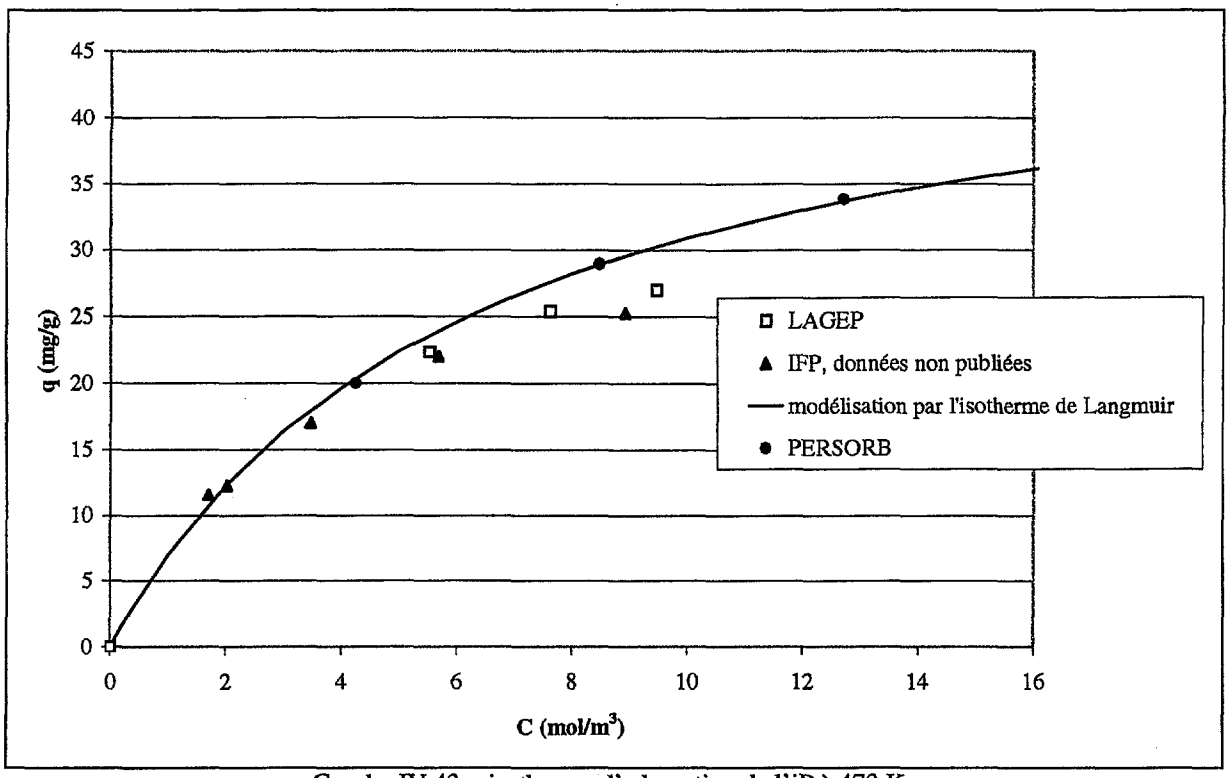
Graphe IV.42. : courbes expérimentales et simulées pour les expériences effectuées avec l'iP

n° expérience	b (m^3 mol^{-1})	D (m^2 s^{-1})	q calculé (mg g^{-1})
1	0.157	$3\ 10^{-14}$	20.0
2	0.162	$3\ 10^{-14}$	28.9
3	0.164	$3\ 10^{-14}$	33.8

Tableau IV.21. : résultats de l'estimation de b et D pour l'iP

Détermination de l'isotherme d'adsorption de l'iP à 473 K

Les valeurs des quantités d'iP adsorbées à l'équilibre dans la zéolithe dans les conditions de chaque expérience ont été calculées à partir des paramètres de Langmuir et notées dans le Tableau IV.21. Ces points ont ensuite été tracés sur le Graphe IV.43., sur lequel figurent également les résultats du LAGEP et de la littérature.



Graphe IV.43. : isotherme d'adsorption de l'iP à 473 K

D'après le Graphe IV.43., les données d'équilibre obtenues sur PERSORB sont proches à la fois des résultats du LAGEP et de ceux de l'IFP. On remarque toutefois un léger décalage pour les concentrations les plus hautes, ce que nous avions déjà noté pour le 2MP.
Nous n'avons pas rencontré de problèmes avec le modèle de Langmuir pour l'iP : dans les gammes de concentration étudiées, l'ensemble de la courbe peut être représenté par un seul jeu de paramètres de Langmuir. Cette isotherme (dont les paramètres sont b=0.162 m^3 mol^{-1} et q_s=50 mg g^{-1}) est d'ailleurs tracée sur le Graphe IV.43.

Concernant les diffusivités estimées à partir des courbes de PERSORB, on constate à nouveau que les valeurs obtenues ne varient pas en fonction de la concentration. De plus, la valeur de la diffusivité de l'iP (D=3 10^{-14} m^2 s^{-1}) est très proche de celle du 2MP (D=2 10^{-14} m^2 s^{-1}). Nous discuterons plus amplement de ces résultats au cours du paragraphe IV.4.2.4.

IV.5.2.3. Résultats obtenus avec le 22DMB

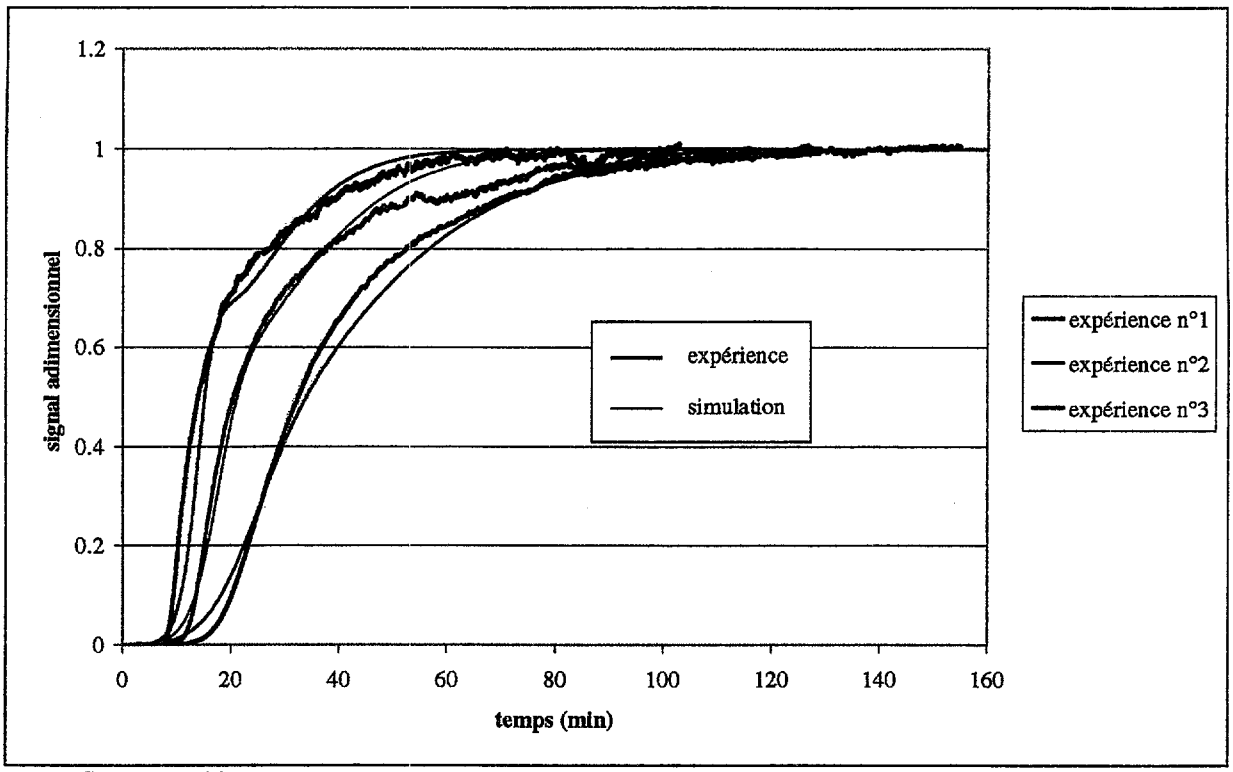
Le 22DMB n'a également été étudié que pour la mise en forme n°1 et à 473 K. Les autres conditions opératoires se trouvent dans le Tableau IV.22.

n° expérience	n° mise en forme	concentration totale (mol m^{-3})	concentration en 22DMB à l'entrée du lit (mol m^{-3})	vitesse interstitielle v à l'entrée du lit (m s^{-1})	pression totale (Pa)
1	1	127	3.77	4.12 10^{-2}	5 10^5
2	1	254	7.53	4.12 10^{-2}	10 10^5
3	1	381	11.30	4.12 10^{-2}	15 10^5

Tableau IV.22. : conditions expérimentales des expériences effectuées avec le 22DMB

Les courbes expérimentales et les simulations sont tracées sur le Graphe IV.44. Les paramètres estimés pour chaque courbe sont notés dans le Tableau IV.23.
On peut remarquer sur le Graphe IV.44. que les courbes expérimentales sont plus bruitées pour le 22DMB que pour les autres hydrocarbures. Cela s'explique par la très faible cinétique de diffusion de ce produit, qui fait que

son temps de perçage est très important : pour l'expérience n°1, il faut attendre plus de 2 heures pour que le signal se stabilise.



Graphe IV.44. : courbes expérimentales et simulées pour les expériences effectuées avec le 22DMB

n° expérience	b (m^3 mol^{-1})	D (m^2 s^{-1})	q calculé (mg g^{-1})
1	0.28	2.5 10^{-16}	30.8
2	0.28	2.5 10^{-16}	40.7
3	0.28	2.5 10^{-16}	45.6

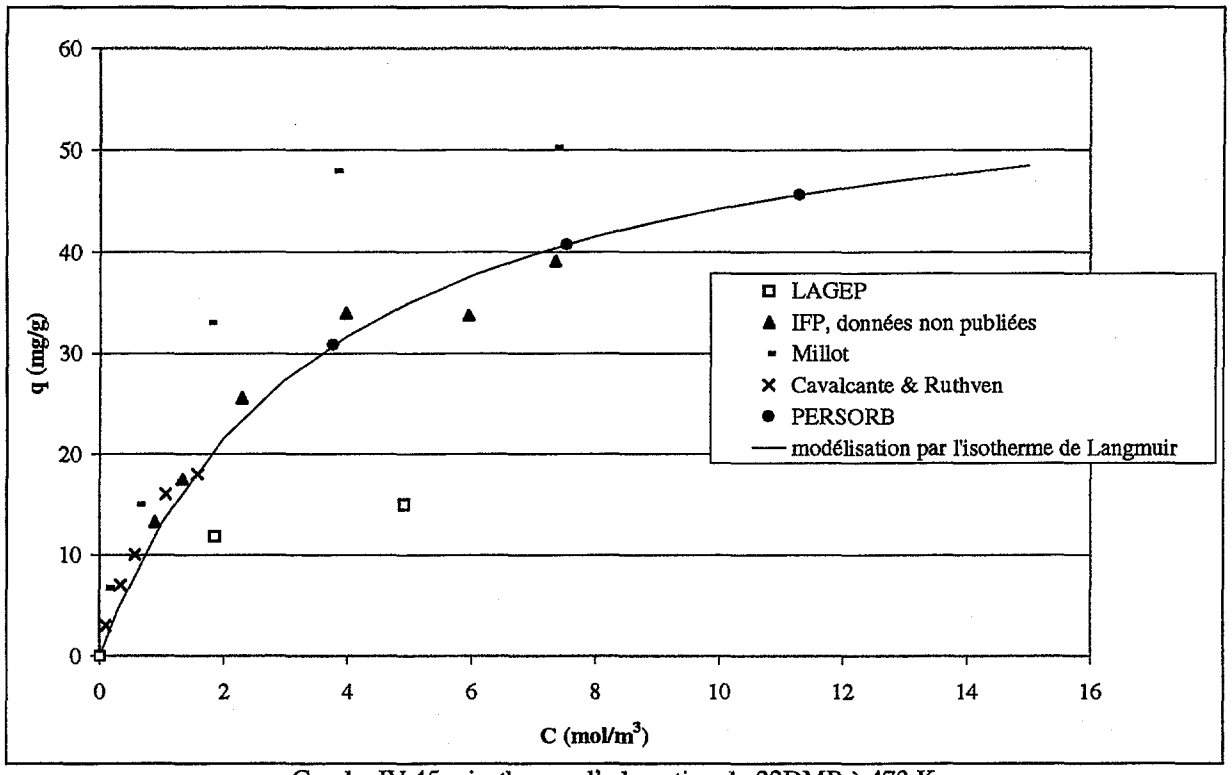
Tableau IV.23. : résultats de l'estimation de b et D pour le 22DMB

Détermination de l'isotherme d'adsorption du 22DMB à 473 K

En utilisant toujours la même méthode, basée sur l'expression de l'isotherme de Langmuir, nous avons déterminé les quantités de 2DMB adsorbées à l'équilibre dans les conditions de chaque expérience. Ces points sont tracés sur le Graphe IV.45., ainsi que les données correspondantes de la littérature et les résultats du LAGEP.

Il apparaît sur ce graphe que l'isotherme obtenue sur PERSORB est en accord avec les données de l'IFP, mais ne correspond pas aux résultats du LAGEP. Cet équilibre est par ailleurs parfaitement représentable par le modèle de Langmuir, en tout cas dans la gamme de concentration étudiée. Ceci n'est d'ailleurs pas surprenant, car les valeurs de b obtenues par estimation et contenues dans le Tableau IV.23. sont les mêmes pour les trois expériences. Il est donc évident que les points obtenus sur PERSORB seront parfaitement représentables par une isotherme de Langmuir.

Les valeurs du LAGEP semblent donc être erronées pour cette température de 473 K. Comme nous l'avons déjà noté au paragraphe IV.3.1.6., nous avons eu de gros problèmes d'interprétation pour ces courbes, car le 22DMB sort tellement vite que le signal n'a pas le temps de se stabiliser en début d'expérience.



Graphe IV.45. : isotherme d'adsorption du 22DMB à 473 K

Les auto-diffusivités estimées à partir des courbes de PERSORB pour le 22DMB sont constantes en fonction de la concentration, tout comme pour les deux autres hydrocarbures étudiés. La diffusivité du 22DMB est, comme prévu, nettement inférieure à celle de l'iP et du 2MP (à peu près 100 fois plus faible).

IV.5.2.4. Discussion et conclusion

Nous avons déterminé les équilibres d'adsorption et les auto-diffusivités du 2MP, du 22DMB et de l'iP à partir de courbes de perçage des monoconstituants effectuées sur le pilote PERSORB.

Les résultats obtenus concernant les équilibres d'adsorption nous amènent aux conclusions suivantes :

1. Quelle que soit la mise en forme des cristaux utilisée pour réaliser la courbe de perçage, les isothermes d'adsorption issues de ces courbes sont très proches. Ceci nous permet de valider les valeurs des taux de liant t déterminées précédemment.
2. L'isotherme de l'iP déterminée par les courbes de perçage sur PERSORB est en accord avec les données du LAGEP et de l'IFP. L'isotherme du 22DMB est identique à celle obtenue à l'IFP, mais différente de celle du LAGEP, ce qui confirme qu'à cette température, les données du LAGEP sont probablement erronées. Enfin, l'isotherme du 2MP est très proche de celle du 3MP déterminée au LAGEP. On peut remarquer que les valeurs des coefficients b de Langmuir obtenus ne sont pas les mêmes que ceux déterminés précédemment au LAGEP. La raison en est que le paramètre q_s n'est également pas le même : le fait de fixer q_s à sa valeur théorique entraîne une variation de la valeur de b. Mais cela n'empêche pas que, dans une certaine gamme de température en tout cas, les deux courbes soient très proches.
3. Pour les concentrations les plus importantes, les isothermes du 2MP et de l'iP déterminées au LAGEP sont inférieures à celles obtenues avec PERSORB. Or, ces points correspondent à des valeurs de K_a très faibles, c'est à dire à des temps de sortie très faibles. Une éventuelle erreur sur les valeurs du volume mort ou du débit peut alors avoir d'importantes répercussions sur la valeur de K_a, ce qui peut expliquer le décalage observé.

4. Les équilibres d'adsorption de l'iP et du 22DMB sont bien représentés par le modèle de Langmuir en fixant la quantité totale adsorbée à saturation à sa valeur théorique (en tout cas sur la gamme de concentration étudiée). Ce n'est pas le cas pour le 2MP : si on fixe la valeur de q_s à 60mg g^{-1}, alors on ne peut pas représenter l'ensemble de l'équilibre d'adsorption par le même paramètre b. Or, une des hypothèses de notre modèle de courbes de perçages multiconstituants est que la quantité adsorbée à saturation est la même pour les trois hydrocarbures. Il n'est donc pas possible de modifier ce paramètre pour un des produits. On peut donc s'attendre à avoir des problèmes pour les simulations des courbes de perçages de mélanges.

Concernant les valeurs des auto-diffusivités, les valeurs estimées sont globalement constantes en fonction de la concentration, ce qui est en accord avec la théorie.
Comparons maintenant les valeurs obtenues au LAGEP avec celles obtenues sur PERSORB, contenues dans le Tableau IV.24.

	PERSORB	**LAGEP**
produit	**D (m^2 s^{-1})**	**D (m^2 s^{-1})**
iP	$3\ 10^{-14}$	$5.5\ 10^{-15}$
22DMB	$2.5\ 10^{-16}$	$2.5\ 10^{-16}$
2MP	$2\ 10^{-14}$	
3MP		$1\ 10^{-15}$

Tableau IV.24. : comparaison des valeurs de D estimées au LAGEP et sur PERSORB (473 K)

Les tendances observées sont les mêmes dans les deux cas : la diffusivité du 22DMB est la plus faible, suivie de celle de l'iP. Les diffusivités du 3MP et du 2MP se situent entre les deux. Par contre, du point de vue quantitatif, les résultats sont différents : seuls les diffusivités du 22DMB sont les mêmes pour les deux montages. Pour l'iP, on constate une différence d'à peu près un ordre de grandeur.
Cette différence peut avoir plusieurs origines :

1. Comme nous l'avons vu précédemment, les auto-diffusivités D estimées à partir des courbes expérimentales dans le domaine non linéaire (variation de la concentration non négligeable) dépendent de l'équilibre d'adsorption choisi, et en particulier du paramètre b. En effet, le modèle de Maxwell Stefan, que nous avons utilisé pour cette estimation, suppose que la diffusivité effective D_c dépend de la quantité adsorbée, et donc de l'équilibre d'adsorption. En conséquence, toute erreur ou incertitude sur l'isotherme d'adsorption peut entraîner une erreur sur la diffusivité estimée.
2. Nous n'avons pas effectué sur PERSORB une étude systématique de l'influence des diverses résistances au transfert de matière présentes dans le lit (dispersion axiale, résistance dans le film et dans les macropores). Nous nous sommes contentés de fixer les différents coefficients correspondant à ces résistances avec les corrélations utilisées pour le montage du LAGEP. Il est donc possible que ces valeurs soient erronées, ce qui aurait une influence sur les valeurs des diffusivités estimées.

Ce qui nous amène à la conclusion que la valeur d'un paramètre d'auto-diffusion est intimement liée :
- au montage expérimental avec lequel il a été mesuré,
- au modèle qui a servi à son extraction, et particulièrement aux hypothèses qui soutendent ce modèle.

Ce qui signifie que selon le choix du couple montage expérimental + modèle utilisé, ce qui est appelé auto-diffusivité ne correspond pas au même phénomène. Ces écarts peuvent provenir d'erreurs expérimentales, mais aussi d'inexactitudes au moment de l'élaboration du modèle (hypothèse d'un lit isotherme alors que la variation de température n'est pas négligeable, ...)

Dans notre cas, des expériences basées sur le même principe (mesures de type chromatographique) et effectuées avec les mêmes produits, nous fournissent des valeurs d'auto-diffusivités différentes au moins pour un de ces produits, l'isopentane.

IV.5.3. Les courbes de perçage de mélanges

Les courbes de perçage de mélanges ont été réalisées dans l'objectif de :
- valider les paramètres estimés avec les courbes en monoconstituant,
- vérifier que le modèle non linéaire peut représenter correctement les phénomènes complexes qui interviennent dans le lit.

Les expériences réalisées sur PERSORB concernent à la fois des mélanges binaires (deux hydrocarbures) et ternaires (trois hydrocarbures), avec différentes concentrations en chacun des hydrocarbures. La liste des manipulations ainsi que les conditions opératoires correspondantes sont notées dans le Tableau IV.25. Toutes les expériences de mélanges ont été effectuées à 473 K et pour une pression de 5 10^5 Pa (ce qui correspond à une concentration totale dans la colonne de 127 mol m^{-3}, d'après la loi des gaz parfaits).

n° expérience	n° mise en forme	concentration en iP à l'entrée du lit (mol m^{-3})	concentration en 2MP à l'entrée du lit (mol m^{-3})	concentration en 22DMB à l'entrée du lit (mol m^{-3})	vitesse interstitielle v à l'entrée du lit (m s^{-1})
1	2	6.27	6.60	0	1.97 10^{-2}
2	2	5.50	0	7.00	1.97 10^{-2}
2bis	1	5.50	0	7.00	2.62 10^{-2}
3	2	42.04	0	53.51	1.96 10^{-2}
3bis	1	42.04	0	53.51	2.63 10^{-2}
4	2	0	5.76	6.76	1.90 10^{-2}
5	2	0	43.77	51.38	1.88 10^{-2}
6	2	5.51	12.04	7.24	1.97 10^{-2}
7	2	20.60	44.98	27.04	1.98 10^{-2}
8	2	9.54	12.80	3.02	1.97 10^{-2}
9	2	36.24	44.83	11.73	1.92 10^{-2}

Tableau IV.25. : conditions opératoires pour les courbes de perçage de mélanges

IV.5.3.1. Etude préliminaire

L'objectif de cette étude préliminaire est de choisir le modèle le plus adapté pour simuler les courbes de perçage, les deux critères de choix étant :
1. la bonne adéquation entre les courbes expérimentales et les simulations,
2. le temps nécessaire à la simulation, directement lié à la complexité du modèle.

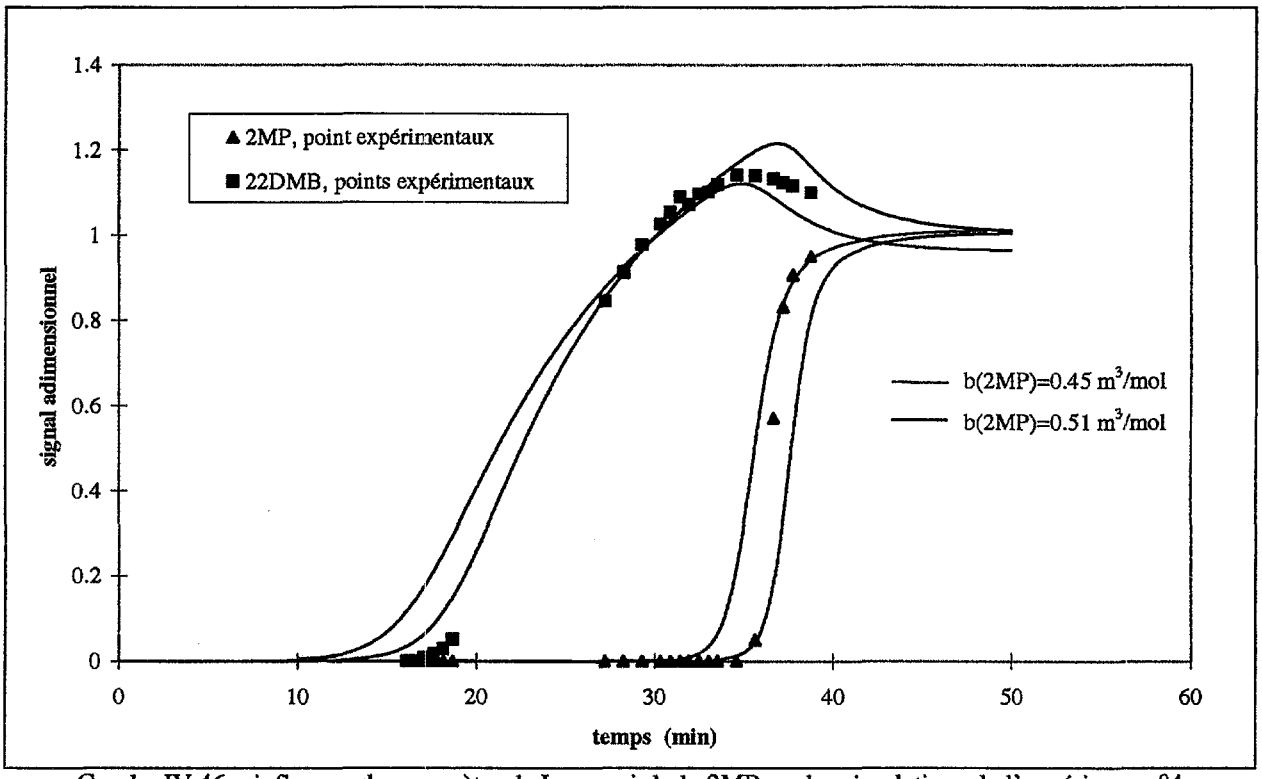
Pour ce faire, nous avons étudié sur une des courbes de perçage l'influence d'un certain nombre de facteurs sur l'efficacité de la simulation. Ces facteurs peuvent être divisés en deux catégories :
- le niveau de complexité du modèle, lié bien sûr aux hypothèses simplificatrices,
- les paramètres du modèle, et en particulier l'isotherme d'adsorption et la valeur de la diffusivité utilisées pour la simulation.

Nous souhaitons ainsi déterminer quel facteur est limitant du point de vue de la simulation : s'il s'avère que les paramètres physiques qu'on introduit dans le modèle sont imprécis, il est inutile d'utiliser un modèle très complexe, car il ne permettra pas une meilleure représentation des résultats expérimentaux. Il s'agit donc de trouver le modèle adapté à la précision des paramètres physiques à notre disposition.

IV.5.3.1.1. Influence des paramètres de Langmuir

Comme nous l'avons vu au paragraphe III.4.4.1., l'isotherme d'adsorption du 2MP déterminée avec les courbes de perçage en monoconstituant ne peut pas être correctement représentée par le modèle de Langmuir. En fait, si on fixe la quantité totale adsorbée à saturation q_s à sa valeur théorique, on est en pratique obligé de faire varier le paramètre b avec la concentration pour pouvoir représenter les points expérimentaux. Il est donc clair que l'erreur possible sur ce paramètre est important, et l'incidence de cette incertitude sur la modélisation des courbes de perçage doit donc être étudiée. Pour l'expérience n°4, dont la concentration en 2MP en entrée de colonne est de 5.76 mol m^{-3}, le paramètre b qui représente *a priori* le mieux les points expérimentaux (cf. Graphe IV.41.) est compris entre 0.44 et 0.7 m^3 mol^{-1}.
Le Graphe IV.46. représente les courbes de perçages simulées pour deux paramètres b différents, compris entre les deux valeurs citées ci-dessus.

On peut voir sur ce graphe que l'influence du paramètre b introduit dans la simulation est très nette : comme on peut s'y attendre, plus la valeur de b est importante, plus les temps de perçage augmentent. Pour une variation de b de 0.06 m^3 mol^{-1}, le temps de sortie varie d'à peu près trois minutes. Il s'avère donc que l'incertitude sur le paramètre b du 2MP est un gros inconvénient concernant la simulation, car l'erreur qui peut être ainsi engendrée est loin d'être négligeable.



Graphe IV.46. : influence du paramètre de Langmuir b du 2MP sur les simulations de l'expérience n°4

Pour la suite de cette étude, nous avons fixé le paramètre b de Langmuir du 2MP à la valeur de 0.5 m^3 mol^{-1}, qui est un bon compromis pour représenter l'isotherme expérimentale sur toute la gamme de concentration étudiée.

IV.5.3.1.2. Influence de la représentation de la diffusion dans les cristaux

De manière générale, l'équation de diffusion dans les cristaux peut s'écrire de la manière suivante (équation III.7.) :

$$\frac{\partial \hat{q}}{\partial t} = \frac{1}{r_c^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r_c}\left(r_c^2 \cdot [D_c] \cdot \frac{\partial \hat{q}}{\partial r_c} \right)$$

La matrice des diffusivités $[D_c]$ diffère selon les hypothèses simplificatrices effectuées.

Dans ce paragraphe, nous allons tester trois possibilités de représenter la diffusion dans les cristaux. Ces trois modèles sont résumés dans le Tableau IV.26.

n° du modèle	hypothèses	Expression de [D]
1	Maxwell-Stefan, sans possibilité de contre-diffusion (D_{ij}=0). A tout instant, les diffusivités dépendent des quantités adsorbées. C'est le modèle le plus général.	$[D_c]=\frac{1}{1-\theta_t}\cdot\begin{bmatrix} D_1 & 0 & 0 \\ 0 & D_2 & 0 \\ 0 & 0 & D_3 \end{bmatrix} \cdot\begin{bmatrix} 1-\theta_2-\theta_3 & \theta_1 & \theta_1 \\ \theta_2 & 1-\theta_1-\theta_3 & \theta_2 \\ \theta_3 & \theta_3 & 1-\theta_1-\theta_2 \end{bmatrix}$
2	Fick. Les diffusivités sont constantes et fixées à une valeur moyenne	$[D_c]=\begin{bmatrix} D_{c1} & 0 & 0 \\ 0 & D_{c2} & 0 \\ 0 & 0 & D_{c3} \end{bmatrix}$
3	Fick. Les diffusivités sont constantes et égales aux valeurs des auto-diffusions	$[D]=\begin{bmatrix} D_1 & 0 & 0 \\ 0 & D_2 & 0 \\ 0 & 0 & D_3 \end{bmatrix}$

Tableau IV.26. : les trois modélisations de la diffusion dans les zéolithes testées sur les courbes de mélanges

Pour les modèles 2 et 3, les valeurs des diffusivités restent constantes tout au long de la simulation. Ce qui différencie les deux modèles, ce sont les valeurs des diffusivités fixées.

Pour le modèle n°3, les diffusivités contenues dans la matrice sont les coefficients d'auto-diffusion D. Cela revient à faire l'hypothèse que les diffusivités varient très peu avec la concentration, et ne dépendent pas de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

Par contre, pour le modèle n°2, il s'agit des diffusivités <u>effectives</u> D_c. Pour chaque expérience, nous avons fixé ces valeurs comme suit :

$$D_{cj}=\frac{D_j}{1-\frac{\theta_{j,final}}{2}} \qquad \text{(IV.36.)}$$

où $\theta_{j,final}$ est la fraction du produit j adsorbé en équilibre avec la concentration d'entrée C_{0j} :

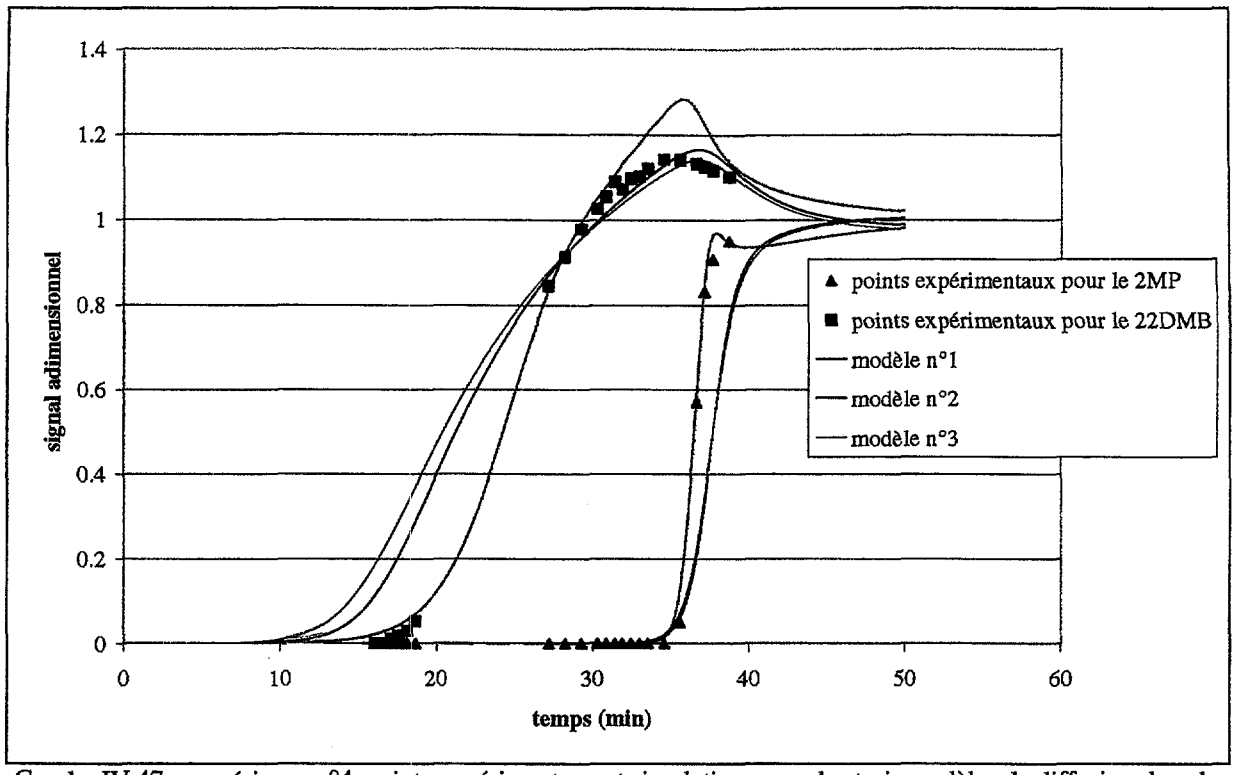
$$\theta_{j,final}=\frac{b_j\cdot C_{0j}}{1+\sum_{i=1}^{nc} b_i\cdot C_{0i}}. \qquad \text{(IV.37.)}$$

Avec le modèle n°2, on tient donc compte de la variation de la diffusivité avec la concentration en fixant une valeur moyenne, comprise entre la diffusivité à concentration nulle D et la diffusivité effective lorsque la concentration adsorbée est à son maximum. Pour l'expérience n°4, les valeurs des diffusivités effectives ainsi calculées ainsi que les autres paramètres utilisés pour les calculs sont contenus dans le Tableau IV.27.

produit	b (m^3 mol^{-1})	C_0 (mol m^{-3})	D (m^2 s^{-1})	D_c (m^2 s^{-1})
2MP	0.50	5.76	$2\ 10^{-14}$	$2.6\ 10^{-14}$
22DMB	0.28	6.76	$2.5\ 10^{-16}$	$3\ 10^{-16}$

Tableau IV.27. : paramètres utilisés pour les simulations de l'expérience n°4.

Sur le Graphe IV.47. sont tracés les points expérimentaux correspondant à l'expérience n°4, ainsi que les résultats des simulations pour les trois modèles étudiés.



Graphe IV.47. : expérience n°4, points expérimentaux et simulations pour les trois modèles de diffusion dans la zéolithe

Il apparaît sur le Graphe IV.47. que le modèle n°1 représente mieux les temps de perçage des deux constituants, alors que les modèles n°2 et 3 prédisent un temps de sortie pour le 22DMB plus faible que les données expérimentales. Par contre, le modèle n°1 prévoit une amplitude du « roll-up » (c'est à dire du dépassement de la valeur finale de la concentration) du 22DMB plus important que ce qu'on peut observer expérimentalement.

Globalement, les trois modèles décrivent correctement les tendances des courbes, et le modèle n°2 est un compromis entre le modèle n°1 et le modèle n°3.

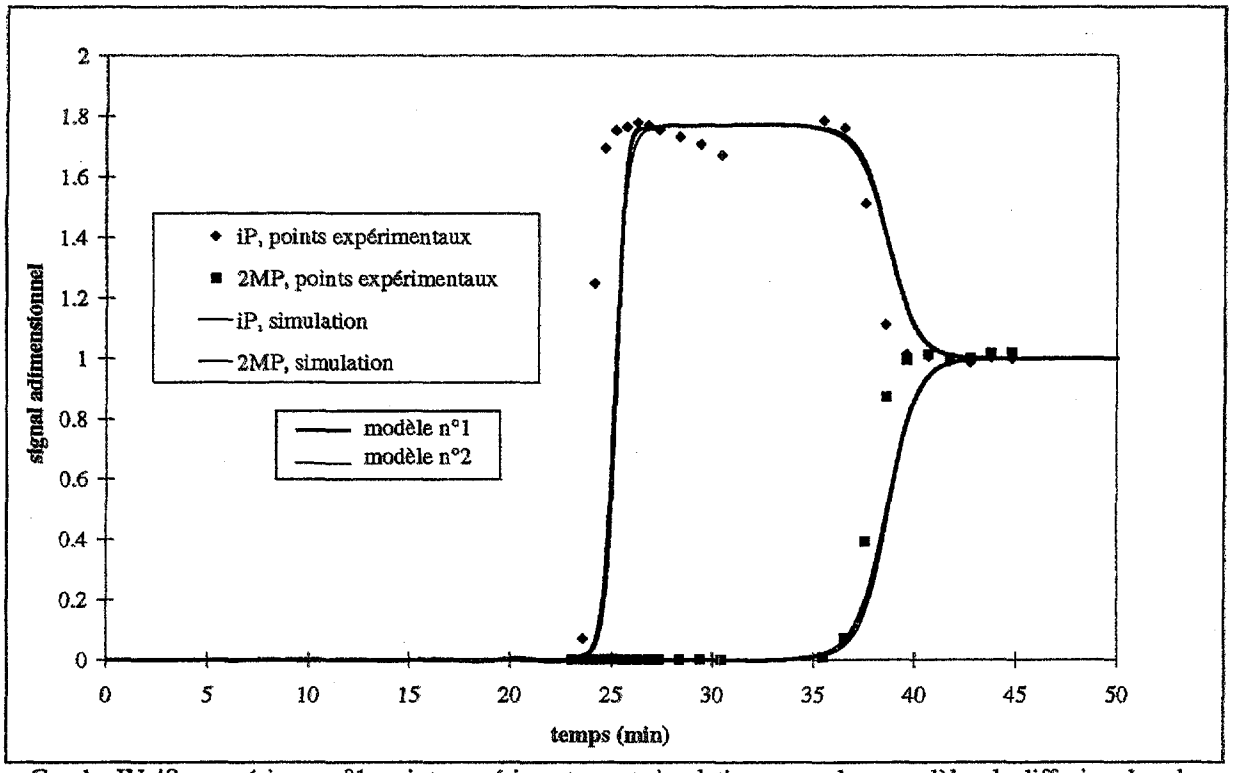
Il semble donc que le choix doit être fait entre le modèle n°1 et le modèle n°2. Il est néanmoins difficile de conclure en se basant uniquement sur l'expérience n°4. En conséquence, des simulations basées sur le même principe (comparaison de deux modèles de diffusion) ont été effectuées avec les manipulations n°1 et 2, afin de déterminer lequel du modèle n°1 ou du modèle n°2 représentait le mieux les données expérimentales. Les paramètres utilisés se trouvent dans les tableaux IV.28. et IV.29. et les courbes sont tracées sur les graphes IV.48. et IV.49.

produit	b (m^3 mol^{-1})	C_0 (mol m^{-3})	D (m^2 s^{-1})	D_c (m^2 s^{-1})
2MP	0.50	6.60	$2\ 10^{-14}$	$2.9\ 10^{-14}$
iP	0.162	6.27	$3\ 10^{-14}$	$3.3\ 10^{-14}$

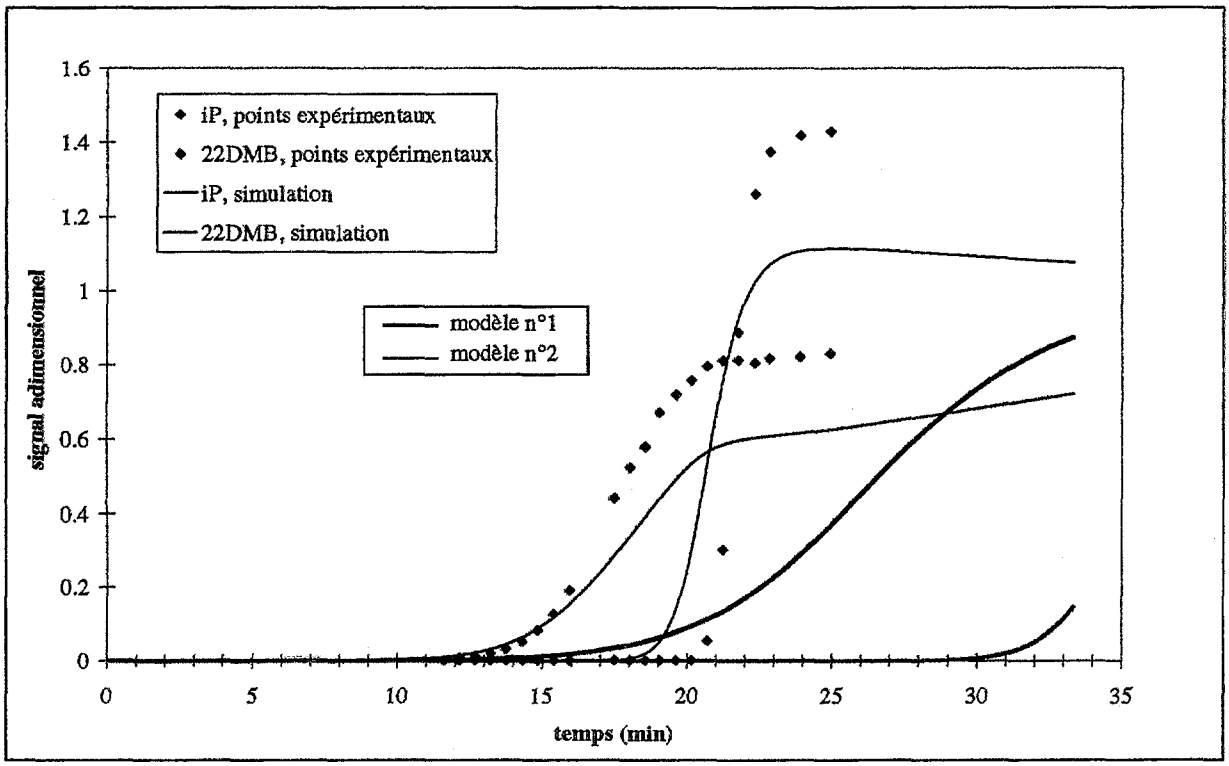
Tableau IV.28. : paramètres utilisés pour les simulations de l'expérience n°1.

produit	b (m^3 mol^{-1})	C_0 (mol m^{-3})	D (m^2 s^{-1})	D_c (m^2 s^{-1})
iP	0.162	5.5	$3\ 10^{-14}$	$3.4\ 10^{-14}$
22DMB	0.28	7.0	$2.5\ 10^{-16}$	$3.35\ 10^{-16}$

Tableau IV.29. : paramètres utilisés pour les simulations de l'expérience n°2.



Graphe IV.48. : expérience n°1, points expérimentaux et simulations pour deux modèles de diffusion dans la zéolithe



Graphe IV.49. : expérience n°2, points expérimentaux et simulations pour deux modèles de diffusion dans la zéolithe

Il est clair que pour l'expérience n°1 (Graphe IV.48.), la différence entre le modèle à diffusivité variable et le modèle à diffusivité constante est négligeable. Les deux séries de courbe sont pratiquement confondues. Par contre, pour l'expérience n°2, les deux modèles sont complètement différents : aucun des deux ne permet de

représenter correctement les courbes, mais le modèle n°2 est plus proche du point de vue du temps de sortie de chaque produit.

On peut donc en première conclusion remarquer que :

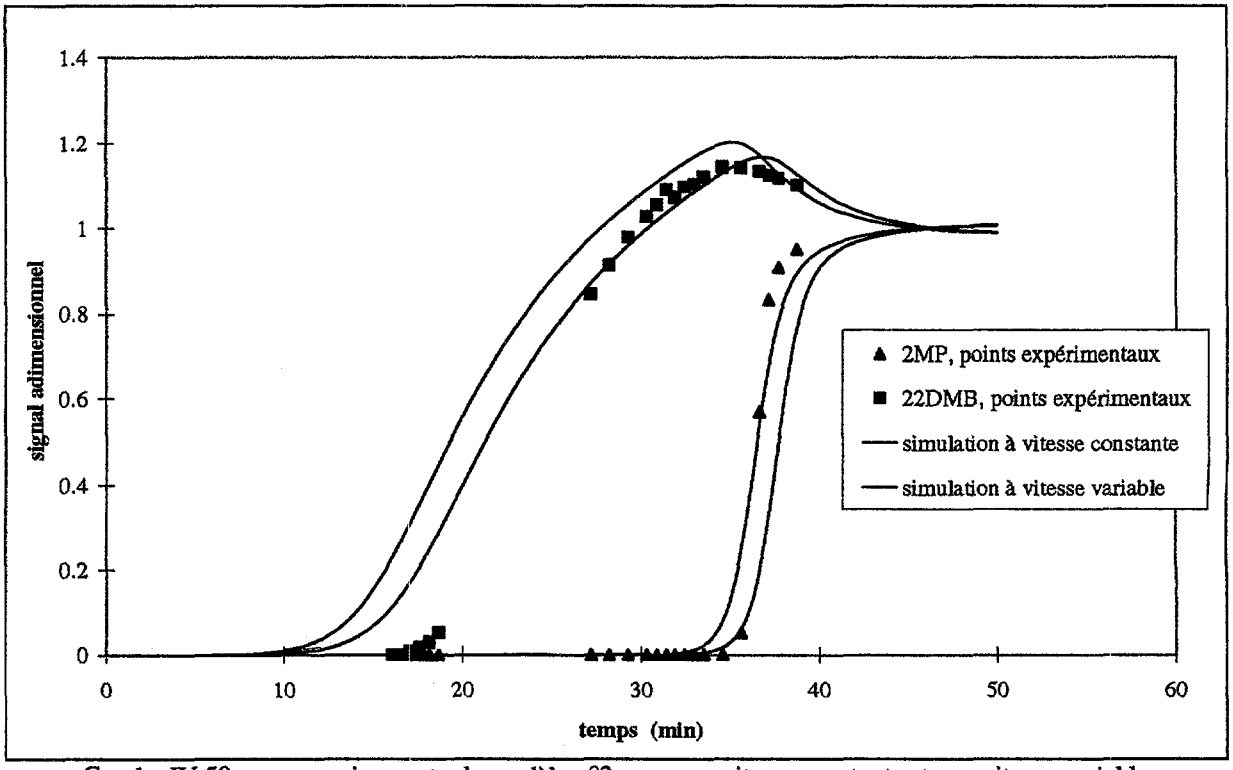
- Le modèle à diffusivité variable (n°1) produit des résultats différents du modèle n°2 pour les courbes faisant intervenir le 22DMB, dont la diffusivité est beaucoup plus faible que celle des deux autres produits. Pour les expériences effectuées avec des mélanges d'iP et de 2MP, les deux modèles sont quasiment équivalents.
- Le modèle n°1 est le meilleur pour représenter les courbes de l'expérience n°4, mais est par contre très mauvais pour l'expérience n°2. Il est possible que la mauvaise représentation de la courbe n°2 soit due à des imprécisions sur les paramètres entrés dans le modèle. Si tel est le cas, alors le niveau de complication de la modélisation n'est pas adapté à la précision des paramètres utilisés.

Ainsi, même si aucun des deux modèles n'est totalement satisfaisant, le modèle n°2 paraît à ce stade être le plus adapté.

IV.5.3.1.3. Influence de la variation de la vitesse

Pour étudier l'influence de la prise en compte de la variation de la vitesse dans le lit, nous avons effectué une simulation avec le modèle n°2 et pour l'expérience n°4, cette fois ci en fixant la vitesse.

Les résultats de cette simulation se trouvent sur le Graphe IV.50.



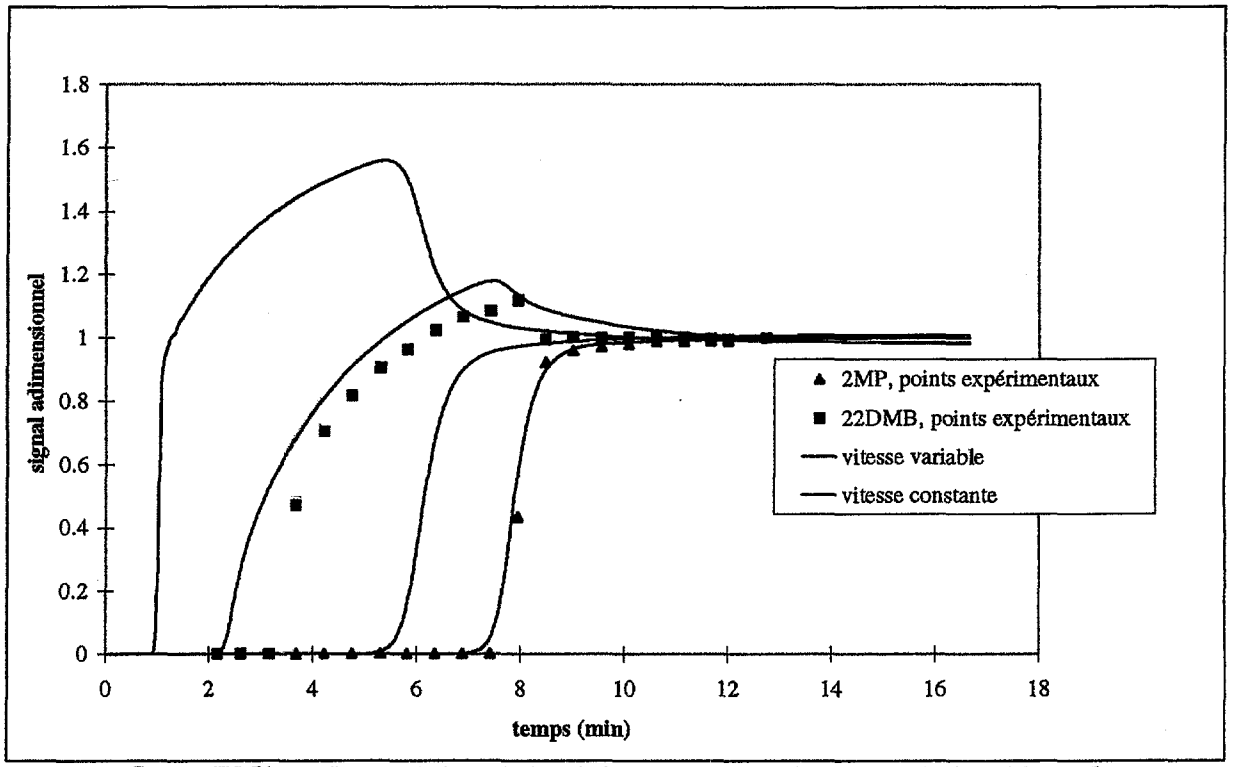
Graphe IV.50. : comparaison entre le modèle n°2 avec une vitesse constante et une vitesse variable (expérience n°4)

Comme le montre le Graphe IV.50., si on ne tient pas compte de la variation de la vitesse, on obtient deux effets sur les courbes simulées :

1. Les temps de perçage sont plus faibles, car la vitesse globale dans le lit est plus élevée.
2. Le « roll-up » du 22DMB devient plus important, car le flux d'hydrocarbure est directement proportionnel non seulement à la concentration mais aussi à la vitesse.

Cette tendance est d'autant plus visible que la variation de la vitesse est importante, et donc que la concentration en hydrocarbure dans le lit augmente. Pour illustrer cette remarque, nous avons effectué des simulations avec le modèle n°2 et pour l'expérience n°5, pour laquelle les concentrations en 2MP et 22DMB sont 7.6 fois plus importantes que pour l'expérience n°4. Les résultats de ces simulations, tracés sur le Graphe IV.51., montrent clairement que pour de fortes concentrations, la prise en compte de la variation de la vitesse est primordiale : si on ne tient pas compte de cette variation les produits sortent nettement trop tôt, et le « roll-up » du 22DMB atteint 1.6 fois la valeur à l'équilibre, alors que les résultats expérimentaux sont de l'ordre de 1.1 fois la valeur à l'équilibre.

Les problèmes déjà rencontrés pour l'expérience n°4 sont donc ici amplifiés, et on voit que négliger la variation de la vitesse entraîne une erreur sensible sur la prédiction des courbes de perçage expérimentales.



Graphe IV.51. : influence de la variation de la vitesse sur les simulations de l'expérience 5

IV.5.3.1.4. Conclusion

Au terme de cette étude préliminaire, il apparaît que :

- les courbes de sortie sont très sensibles aux erreurs éventuelles sur les isothermes d'adsorption,
- la différence entre le modèle de Maxwell-Stefan et un modèle de type Fick est réelle, mais aucun des deux modèles n'est réellement supérieur à l'autre,
- la prise en compte de la variation de la vitesse dans le lit est primordiale, particulièrement lorsque les concentrations sont importantes.

En outre, la différence de temps de résolution entre le modèle de type Maxwell-Stefan et le modèle de type Fick est conséquente (à peu près du simple au double). Nous avons de plus rencontré des problèmes d'oscillations pour les simulations des expériences à fortes concentrations avec le modèle de Maxwell-Stefan : l'amplitude des variations de concentration est si importante que le programme a des problèmes de convergence.

Nous avons donc décidé de simuler l'ensemble des courbes de perçage de mélange restantes avec un modèle de type Fick (deuxième ligne du Tableau IV.26.), en prenant en compte la variation de la diffusivité avec la concentration par l'intermédiaire des équations IV.32. et IV.33.

IV.5.3.2. Résultats des simulations

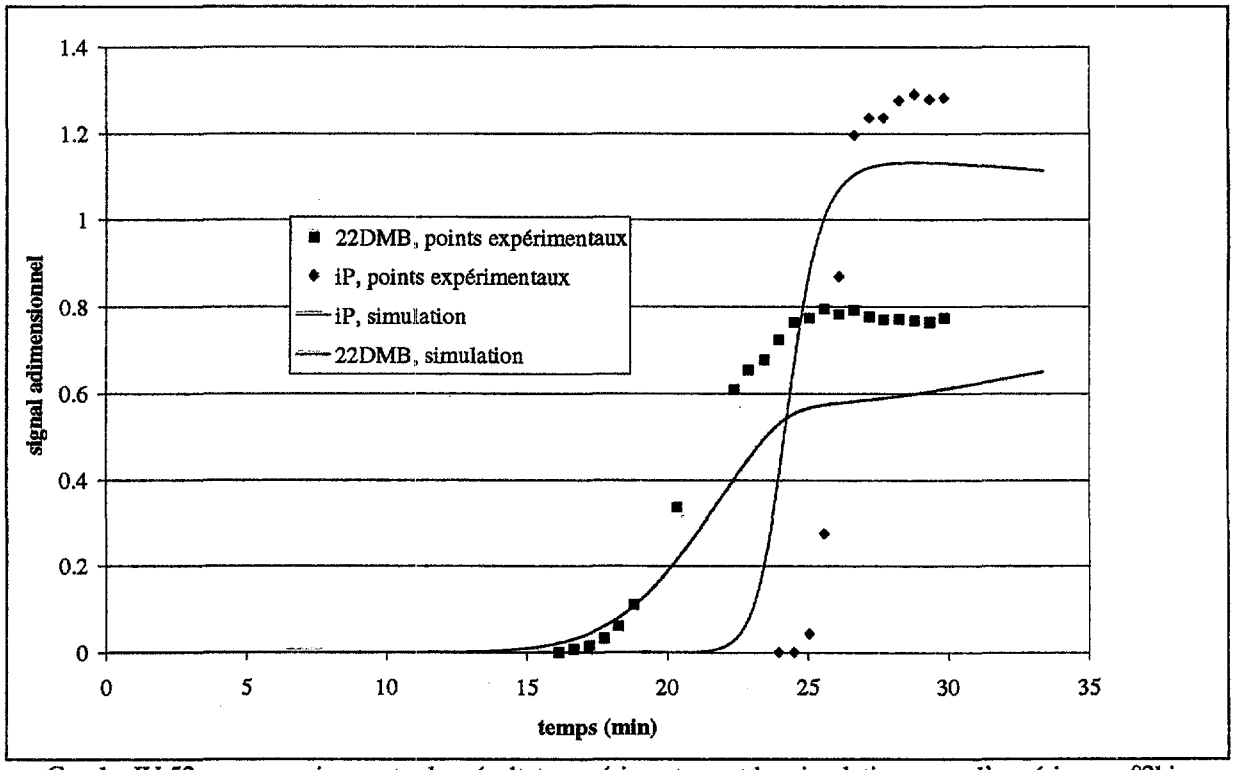
Toutes les simulations que nous allons présenter dans ce paragraphe ont été réalisées avec les paramètres de Langmuir et les diffusivités déterminées avec les courbes monoconstituants. Les valeurs de ces paramètres sont résumées dans le Tableau IV.30.

hydrocarbure	b (m^3 mol^{-1})	D (m^2 s^{-1})
2MP	0.5	$2\ 10^{-14}$
iP	0.162	$3\ 10^{-14}$
22DMB	0.28	$2.5\ 10^{-16}$

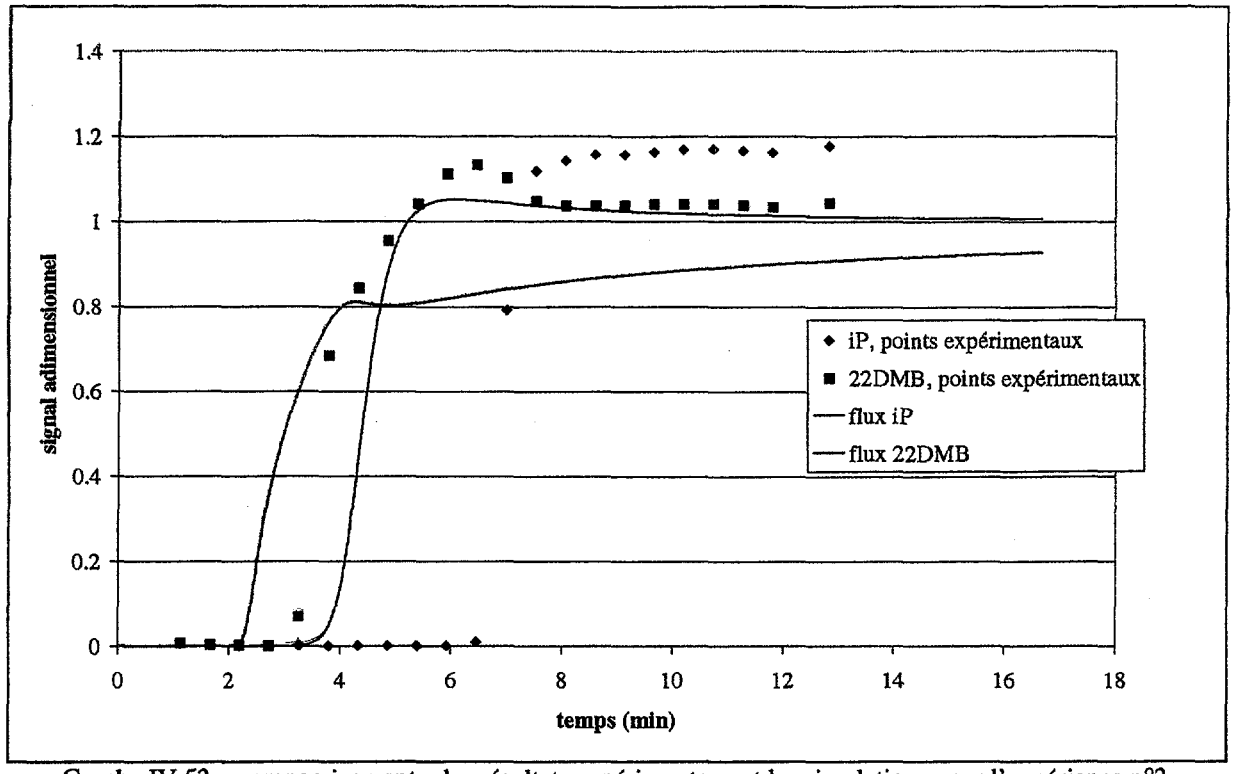
Tableau IV.30. : paramètres utilisés pour les simulations des courbes de perçage multiconstituants

Tous les autres paramètres nécessaires aux simulations sont inclus dans les Tableaux IV.15., IV.16., et IV.25.

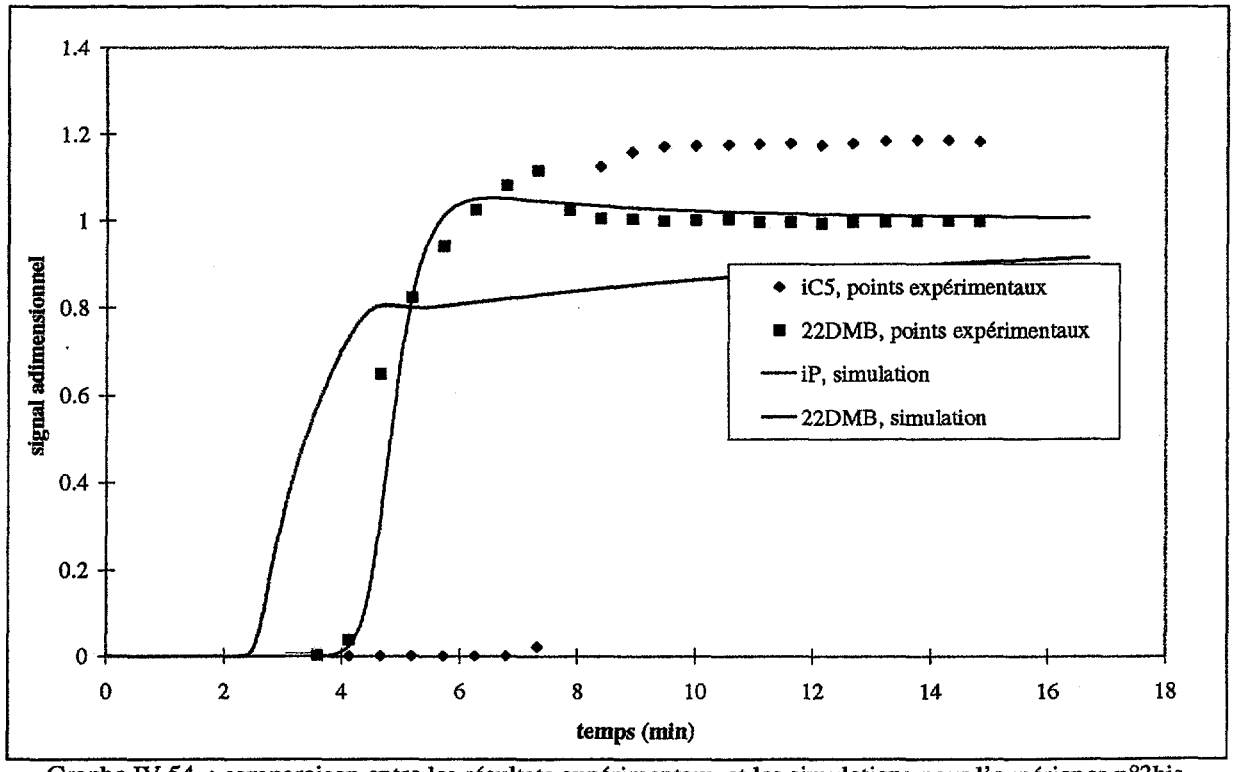
Les diffusivités effectives ont été calculées à partir des équations IV.32. et IV.33.



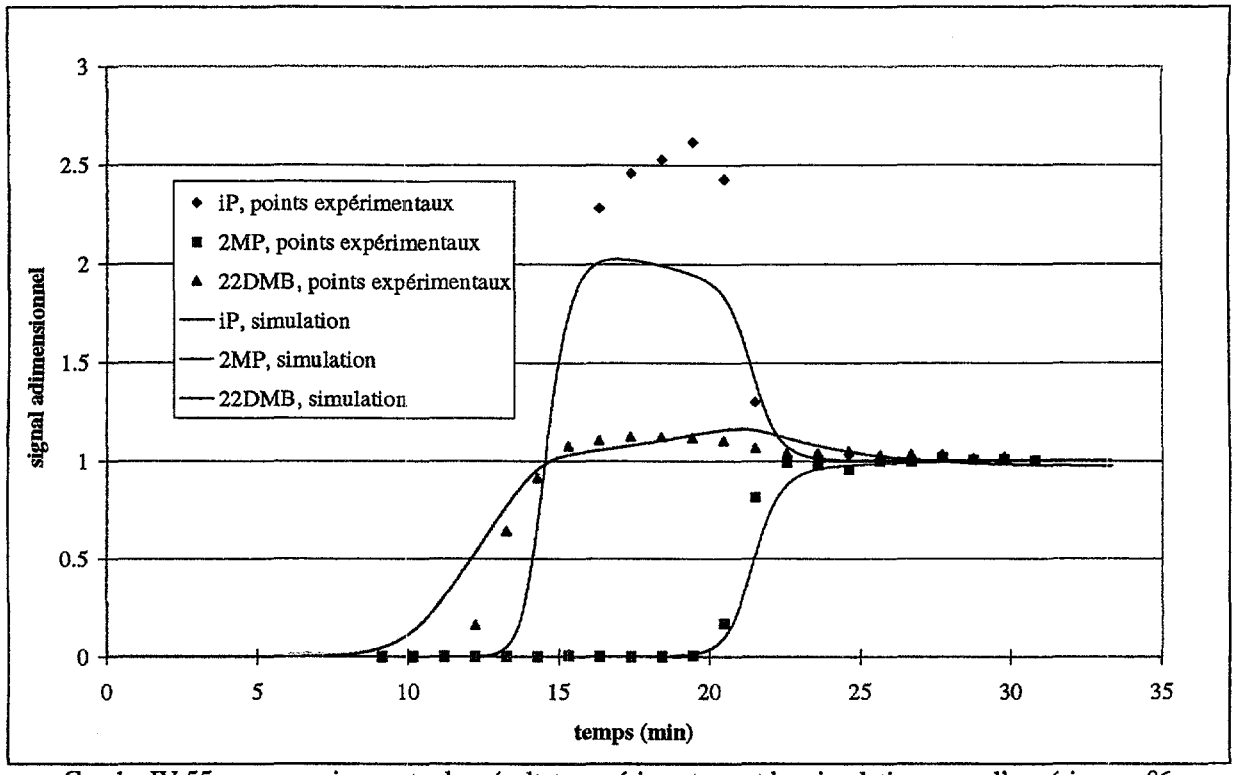
Graphe IV.52. : comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations pour l'expérience n°2bis



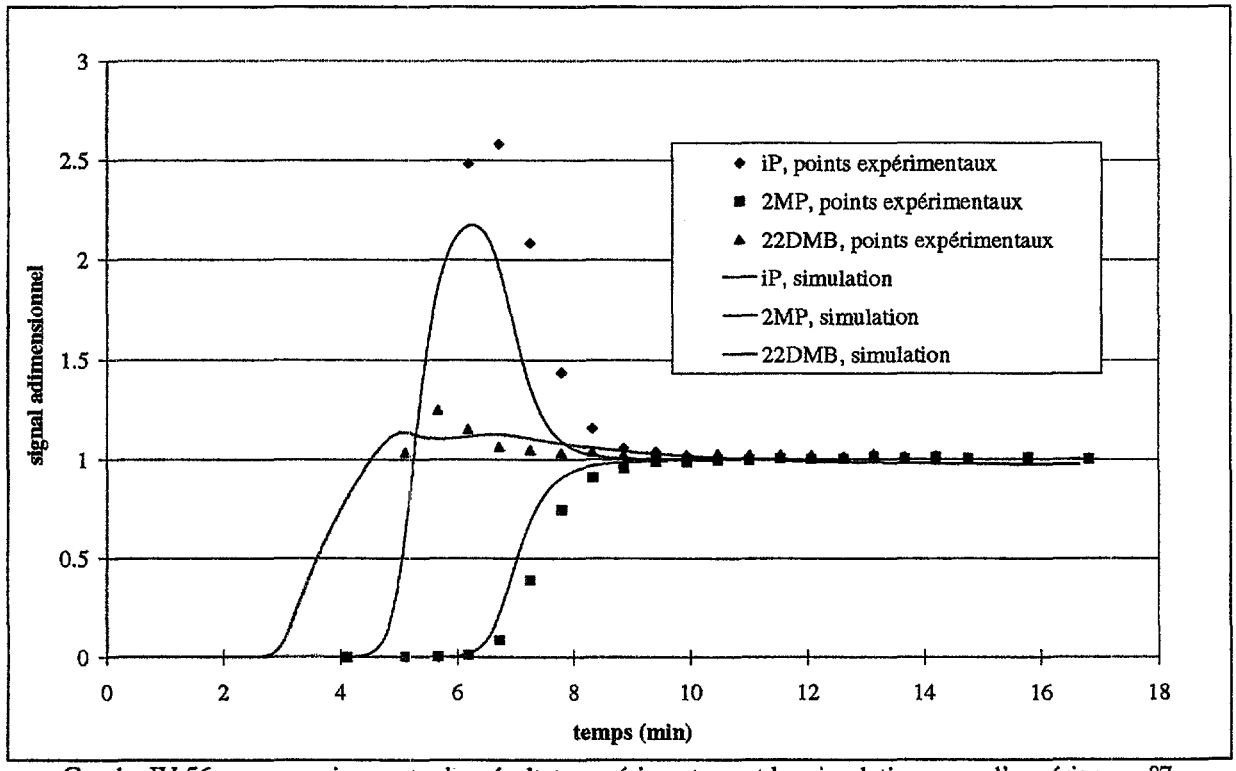
Graphe IV.53. : comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations pour l'expérience n°3



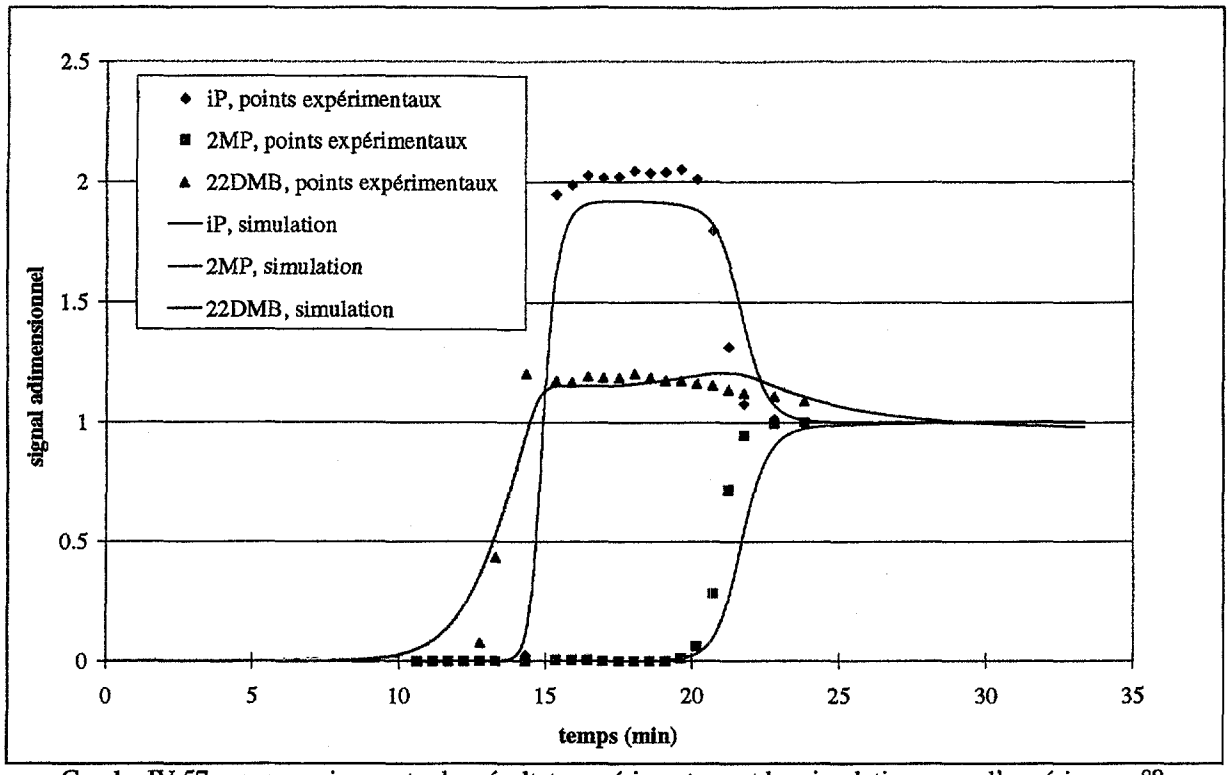
Graphe IV.54. : comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations pour l'expérience n°3bis



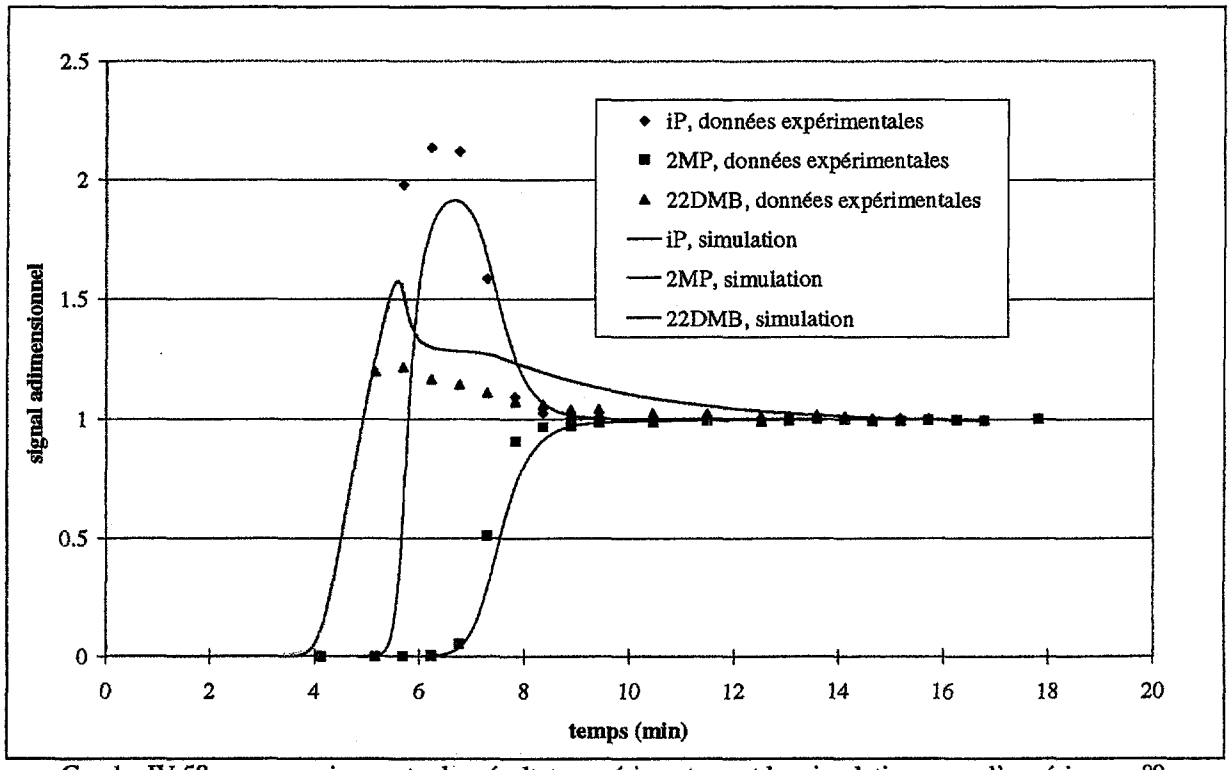
Graphe IV.55. : comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations pour l'expérience n°6



Graphe IV.56. : comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations pour l'expérience n°7



Graphe IV.57. : comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations pour l'expérience n°8



Graphe IV.58. : comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations pour l'expérience n°9

IV.5.3.3. Conclusion

Les simulations effectuées pour représenter les courbes de perçage de mélanges (binaires ou ternaires), tracées sur les graphes IV.52 à IV.59., sont globalement satisfaisantes :

1. Le comportement général des différents hydrocarbures est bien représenté. Le 2MP, dont la capacité d'adsorption à concentration donnée est la plus importante, sort logiquement toujours en dernier de la colonne. Le 22DMB sort toujours le premier, bien qu'il s'adsorbe plus que l'iP. On peut attribuer ce comportement à la faible diffusivité du 22DMB dans la silicalite, qui entraîne une énorme dispersion de la courbe de sortie du 22DMB. Chaque percée d'un produit entraîne un phénomène de « roll-up » chez les autres, particulièrement visible pour l'iP sur les graphes IV.56 à IV.59. Ce « roll-up » est également visible pour le 22DMB, mais de manière beaucoup moins amplifiée.

2. Les temps de sortie des produits sont bien prévus par les simulations, même si des décalages subsistent. Ces décalages peuvent être dus à des problèmes de modélisation de l'isotherme d'adsorption :
   - l'isotherme du 2MP n'est pas précisément décrite par le modèle de Langmuir,
   - l'hypothèse du modèle de Langmuir généralisé inclue dans le modèle n'est peut être pas totalement vérifiée.

Les seules courbes à être mal représentées par les simulations sont les courbes de sortie du mélange iP et 22DMB, et ce quelles que soit la concentration et la mise en forme étudiées (cf. graphes IV.52. à IV.55.) : les courbes simulées percent systématiquement avant les courbes déterminées expérimentalement. Ce résultat difficilement explicable et peut être dû à une incertitude sur les valeurs des diffusivités. On peut en effet voir sur les graphes IV.52. à IV.55. que le 22DMB commence à percer avant que l'iP n'ait atteint l'équilibre, l'influence de la diffusivité du 22DMB sur le temps de sortie de l'iP doit donc être importante. On voit d'ailleurs qu'à la fin de l'expérience les deux signaux ne sont toujours pas stabilisés.

De plus, il a été observé une augmentation de la température dans la colonne au cours de l'ensemble des expériences (entre 3 K et 10 K selon les concentrations et les hydrocarbures adsorbés), dont nous ne tenons pas compte avec notre modèle isotherme. Cette augmentation peut faire légèrement varier les équilibres d'adsorption et les diffusivités, et peut donc expliquer une partie des écarts entre les expériences et les simulations.

Enfin, on peut noter que la dispersion du 22DMB est souvent plus importante pour les simulations que ce qu'on peut observer expérimentalement. La diffusivité telle qu'elle est calculée à l'aide de l'équation IV.32. est peut être un peu sous-estimée. Il est également possible que les variations de température dans le solide soient suffisamment importantes pour modifier de manière non négligeable les coefficients de diffusion.

Les simulations restent malgré tout correctes étant donnée l'incertitude sur certains paramètres du modèle.

V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse était de concevoir un modèle capable de représenter les courbes de perçages de mélanges d'hydrocarbures mono et di-branchés et de déterminer les paramètres nécessaires aux simulations.

Nous avons donc commencé par estimer les équilibres thermodynamiques d'adsorption et les coefficients de diffusion de l'isopentane, du 3-méthylpentane et du 2,2-diméthylbutane dans la silicalite, à différentes concentrations et pour des températures comprises entre 423 et 573K. Ces paramètres ont été estimés à partir d'expériences effectuées dans le domaine linéaire (avec des variations de concentration très faibles) sur un montage expérimental du LAGEP. Concernant les isothermes d'adsorption, les résultats obtenus sont en bon accord avec la littérature, sauf pour le 2,2-diméthylbutane où des problèmes d'interprétation des courbes ont été rencontrés, probablement à cause de la très faible cinétique de diffusion de ce composé. Pour les diffusivités, la comparaison est ardue étant donnée l'énorme dispersion des valeurs données dans la littérature. On peut néanmoins noter que les valeurs des énergies d'activation de diffusion obtenues sont globalement en accord avec les résultats de la littérature.

L'estimation paramétrique mentionnée ci-dessus a été effectuée à l'aide d'un modèle conçu et mis au point au cours de cette thèse, sur lequel une étude d'identifiabilité paramétrique a été réalisée. Cette étude nous a permis de montrer que pour notre modèle, seuls sept groupements de paramètres étaient structurellement identifiables, pour un nombre total de paramètres présents dans le modèle égal à onze. La méthode utilisée pour trouver les groupements de paramètres identifiables peut être appliquée à n'importe quel modèle de lit fixe, à condition que l'hypothèse de linéarité soit respectée.

Des expériences de courbes de perçages monoconstituants et de mélanges ont ensuite été réalisées sur le pilote PERSORB de l'IFP de Rueil Malmaison avec le 2-méthylpentane, l'isopentane et le 2,2-diméthylbutane, et pour une température de 473 K.

Les courbes de perçage en monoconstituant nous permis d'estimer à nouveau les équilibres d'adsorption et les diffusivités de chacun des hydrocarbures étudiés à cette température. Les isothermes d'adsorption sont en accord avec les résultats du LAGEP, sauf à fortes concentrations et pour le 2,2-diméthylbutane. Les isothermes de l'isopentane et du 2,2-diméthylbutane peuvent être représentées par une isotherme de Langmuir avec une capacité d'adsorption à saturation égale à la capacité théorique, mais ce n'est pas le cas du 2-méthylpentane. Concernant les diffusivités, on obtient les mêmes valeurs pour le 2,2-diméthylbutane, mais la diffusivité de l'isopentane obtenue à partir des courbes de PERSORB est approximativement quatre fois plus important que celle du LAGEP. On constate donc que pour des produits étudiés <u>strictement identiques</u>, les valeurs des diffusivités obtenues par estimation paramétrique varient selon le montage expérimental et le modèle utilisés. Ce phénomène peut être dû à un manque d'adéquation entre les hypothèses qui sous tendent les modèles et la réalité physique (définition de la diffusivité et de sa variation avec la concentration, lit non isotherme, pertes de charge non négligeable, etc...). Le décalage pour les valeurs des coefficients de diffusion obtenus dans la littérature apparaissent alors moins surprenant, sachant que les adsorbants utilisés ne sont même pas toujours identiques.

Pour simuler les courbes de perçage des mélanges, tous ces paramètres ont enfin été utilisés dans un modèle non linéaire isotherme du lit fixe, préalablement mis au point et validé. A l'aide des simulations, nous avons pu tester l'influence de trois facteurs sur les courbes de sortie :

1. La prise en compte de la variation de la vitesse dans le lit s'est avérée primordiale, particulièrement à forte concentration en produits adsorbés.
2. La précision de l'équilibre d'adsorption est également importante. Il est ainsi apparu qu'une des hypothèses de notre modèle non linéaire, le fait que les capacités d'adsorption à saturation soient les mêmes pour tous les composés, n'était pas satisfaisante. En effet, l'isotherme du 2-méthylpentane ne peut pas être représentée avec cette hypothèse, et la précision des simulations en est probablement affectée.
3. Nous avons enfin testé différents modes de représentation de la diffusion dans les cristaux, et il apparaît que, pour l'instant, l'utilisation d'un modèle aussi complexe que celui de Maxwell-Stefan n'est pas nécessaire : la validité des simulations est probablement limitée par la précision des paramètres introduits dans le modèle et non pas par la représentation de la diffusion. Un modèle avec des diffusivités constantes nous a donc semblé suffisant et c'est avec ce modèle que toutes les courbes de perçage ont été simulées.

De manière générale, les simulations représentent bien les courbes de perçage expérimentales, avec pour exception notable la courbe de perçage du mélange isopentane-2,2-diméthylbutane, pour laquelle le temps de

perçage prévu par la simulation est très inférieur au temps de perçage expérimental. La précision obtenue n'est néanmoins pas excellente et de nombreuses améliorations semblent possibles.

Une des perspectives de ce travail est l'amélioration du modèle et ce de plusieurs points de vue :
- diminuer le temps de calcul,
- augmenter sa convivialité,
- ajouter la possibilité d'avoir des capacités d'adsorption à saturation différentes pour chacun des produits.

La question de l'extraction de paramètres à partir de courbes obtenues dans le domaine non linéaire est également posée. L'estimation des valeurs du coefficient de Langmuir b et du coefficient d'auto-diffusion D à partir de telles courbes est en effet pratique courante, alors qu'aucune étude n'a été faite sur les propriétés structurelles des modèles non linéaires. Cette étude pourrait peut être permettre de comprendre les interactions constatées au cours de ce travail entre le coefficient de Langmuir et le coefficient d'auto-diffusion.

Pour obtenir une meilleure qualité des simulations, un effort doit également être fait pour augmenter la précision des paramètres utilisés par le modèle et notamment les équilibres d'adsorption. Peut-être est-il même nécessaire de changer de modélisation concernant ces isothermes. Millot [62] a par exemple montré que le modèle quasi-chimique permettait une bonne modélisation de ces isothermes. Encore faut-il évaluer l'importance de la nature de l'équilibre thermodynamique choisi sur la complexité et les temps de résolution du modèle.
Il serait aussi intéressant de vérifier que le modèle de Langmuir généralisé est bien applicable pour les mélanges d'hydrocarbures étudiés.

On pourrait aussi envisager d'étudier l'influence de la variation de la température dans le lit sur les courbes de sortie simulées, particulièrement lorsque la quantité de produit adsorbé est importante. La difficulté réside dans l'obtention des paramètres de résistance thermique, qui sont en général plutôt mal connus. De plus, les températures dans le lit sont très sensibles à la valeur de l'enthalpie molaire d'adsorption ΔH, qui est difficile à estimer avec précision (cf. § IV.3.1.6.2.).

Enfin, un gros travail reste à faire concernant la compréhension de la diffusion dans les zéolithes et en particulier concernant l'influence des phénomènes d'adsorption sur les cinétiques de diffusion. La maîtrise de ces comportements est en effet importante du point de vue de la modélisation et de la prédiction du comportement des molécules en lits fixes, et la validité de l'évolution de la diffusivité avec la concentration en phase adsorbée suivant la loi de Darken n'est pas encore démontrée.

VI. BIBLIOGRAPHIE

[1] AUSIKAITIS J.P., in Kirk and Othmer, encyclopedia of Chemical technology, Vol. 8, 3rd ed. Wiley, New York, 126, 1978

[2] BATTRUM M.J., THOMAS W.J., Carbon monoxide recovery by pressure swing adsorption, Trans IChemE, Vol. 69, Part A, 119-129, 1991

[3] BONIFACE H.A., RUTHVEN D.M., The use of higher moments to extract transport data from chromatographic adsorption experiments, Chem. Eng. Sci., Vol. 40, No. 8, 1401-1409, 1985

[4] BOURDIN V., GRENIER Ph., MEUNIER F., SUN L.M., Thermal frequency response method for the study of mass-transfer kinetics in adsorbants, AIChE Journal, Vol. 42, No. 3, 700-712, 1996

[5] BUFFHAM B.A., Model independent aspects of perturbation chromatography theory, Proc. R. Soc. Lond. A., 364, 443-455, 1978

[6] CARTER J.W., WYSZYNSKI M.L., The pressure swing adsorption drying of compressed air, Chem Eng. Sci., Vol. 38, No. 7, 1093, 1983

[7] CAVALCANTE C.L. Jr., RUTHVEN D.M., Adsorption of branched and cyclic paraffins in silicalite. 1. Equilibrium, Ind. Eng. Chem. Res., 34, 177-184, 1995

[8] CAVALCANTE C.L. Jr., RUTHVEN D.M., Adsorption of branched and cyclic paraffins in silicalite. 2. Kinetics, Ind. Eng. Chem. Res., 34, 185-191, 1995

[9] CHEN N.Y., DEGNAN T.F. Jr., SMITH C.M., Molecular transport and reaction in zeolites, Design and application of shape selective catalysts, VCH ed., 1994

[10] CHIHARA K., SUZUKI M., Air drying by pressure swing adsorption, J. Chem. Eng. Japan, Vol. 16, No. 4, 293-299, 1983

[11] CHIHARA K., SUZUKI M., Simulation of non-isothermal pressure swing adsorption, J. Chem. Eng. Japan, Vol. 16, No. 1, 53-60, 1983

[12] DENAYER J.F., SOUVERIJNS W., JACOBS P.A., MARTENS J.A., BARON G.V., High-temperature low-pressure adsorption of branched C5-C8 alkanes on zeolite beta, ZSM-5, ZSM-22, zeolite Y, and mordenite, J. Phys. Chem. B, 102, 4588-4597, 1998

[13] DIDIERJEAN S., AMARAL SOUTO H.P., DELANNAY R., MOYNE C., Dispersion in periodic porous media. Experience versus theory for two dimensional systems, Chem. Eng. Sci., Vol. 52, No. 12, 1861-1874, 1997

[14] DOONG S.J., YANG R.T., Bulk separation of multicomponent gas mixtures by pressure swing adsorption : pore / surface diffusion and equilibrium models, AIChE Journal, Vol. 32, No. 3, 397-410, 1986

[15] EDWARDS M.F., RICHARDSON J.F., Chem. Eng. Sci., Vol. 23, 109, 1968

[16] EIC M., RUTHVEN D.M., A new experimental technique for measurements of intracrystalline diffusivity, Zeolites, Vol.8, 40-45, 1988

[17] FAHIM M.A., WAKAO N., Parameter Estimation from Tracer Response Measurements, Chem. Eng. Sci., Vol. 25, 1-8, 1982

[18] FAROOQ S., RATHOR M.N., HIDAJAT K., A predictive model for a kinetically controlled Pressure Swing Adsorption separation process, Chem. Eng. Sci., Vol. 48, No. 24, 4129-4141, 1993

[19] FAROOQ S., RUTHVEN D.M., Numerical simulation of a kinetically controlled Pressure Swing Adsorption bulk separation process based on a diffusion model, Chem. Eng. Sci., Vol. 46, No. 9, 2213-2224, 1991

[20] FLORES FERNANDEZ G., KENNEY C.N., Modelling of the pressure swing air separation process, Chem. Eng. Sci., Vol. 38, No. 6, 827-834, 1983

[21] GARCIA S.F., WEISZ P.B., J. Catal., 121, 294, 1990

[22] GARCIA-OCHOA F., SANTOS A., Effective diffusivity under inert and reaction conditions, Vol. 49, No. 18, 3091-3102, 1994

[23] GERRITSE R.G., HUBER J.F.K., A new method for the determination of simultaneous adsorption isotherms in gas-solid systems by means of gas chromatography, J. Chrom., Vol. 71, 173-192, 1972

[24] GLOVER C.J., LAU W.R., Determination of multicomponent sorption equilibria using perturbation gas chromatography, AIChE Journal, Vol. 29, No. 1, 73-79, 1983

[25] GLUECKAUF E., Trans. Faraday Soc., Vol. 52, 1540, 1955

[26] HAQ N., RUTHVEN D.M., Chromatographic study of sorption and diffusion in 4A zeolite, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 112, No 1, 1986

[27] HASHIMOTO K., SMITH J.M., Macropore diffusion in molecular sieve pellets by chromatography, Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 12, No. 3, 353-359, 1973

[28] HASSAN M.M., RAGHAVAN N.S., RUTHVEN D.M., Pressure Swing air separation on a carbon molecular sieve, - II. Investigation of a modified cycle with pressure equalization and no purge, Chem. Eng. Sci., Vol. 42, No. 8, 2037-2043, 1987
[29] HASSAN M.M., RAGHAVAN N.S., RUTHVEN D.M., BONIFACE H.A., Pressure Swing Adsorption - II. Experimental study of a nonlinear trace component isothermal system, AIChE Journal, Vol. 31, No. 12, 2008-2016, 1985
[30] HASSAN M.M., RUTHVEN D.M., RAGHAVAN N.S., Air separation by pressure swing adsorption on a carbon molecular sieve, Chem. Eng. Sci., Vol. 41, No. 5, 1333-1343, 1986
[31] HAYDEL J.J., KOBAYASHI R., Adsorption equilibria in the methane - propane - silica gel system at hign pressures, Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 6, No. 4, 546-554, 1967
[32] HAYNES H.W. Jr., The determination of effective diffusivity by gas chromatography. Time domain solutions, Chem. Eng. Sci., Vol. 30, 955-961, 1975
[33] HONG U. KARGER J., KRAMER R., PFEIFFER H., SEIFFERT G., MU U., UNGER K.K., LUCK H.B., ITO T., PFG NMR study of diffusion anisotropy in oriented ZSM-5 zeolite crystals, Zeàolites, Vol. 11, 816, 1991
[34] HRYMAK A.N., WESTERBERG A.W., Computational considerations for moving finite element methods, Chem. Eng. Sci., Vol. 41, No. 6, 1673-1680, 1986
[35] HUANG C.C., FAIR J.R., Study of the adsorption and desorption of multiple adsorbates in a fixed bed, AIChE Journal, Vol. 34, No. 11, 1861-1877, 1988
[36] HUFTON J.R., DANNER R.P., Chem. Eng. Sci., Vol. 46, No. 8, 2079-2091, 1991
[37] HUFTON J.R., DANNER R.P., Chromatographic study of alkanes in silicalite : equilibrium properties, AIChE Journal, Vol. 39, No. 6, 954-961, 1993
[38] HUFTON J.R., DANNER R.P., Chromatographic study of alkanes in silicalite : transport properties, AIChE Journal, Vol. 39, No. 6, 962-974, 1993
[39] HUFTON J.R., RUTHVEN D.M., Diffusion of light alkanes in silicalite studied by the Zero Length Column method, Ind. Eng. Chem. Res., 32, 2379-2386, 1993
[40] HWANG K.S., JUN J.H., LEE W.K., Fixed-bed adsorption for bulk component system. Non-equilibrium, non-isothermal and non-adiabatic model, Chem. Eng. Sci., Vol. 50, No. 5, 813-825, 1995
[41] HYUN S.H., DANNER R.P., Adsorption equilibrium constants and intraparticle diffusivities in molecular sieves by tracer-pulse chromatography, AIChE Journal, Vol. 31, No. 7, 1077-1085, 1985
[42] HYUN S.H., DANNER R.P., Determination of gas adsorption equilibria by the concentration pulse technique, AIChE J. Symp. Ser., 78, 19-28, 1982
[43] IKEDA K., Performance of the non-isothermal fixed bed adsorption column with nonlinear isotherms, Chem. Eng. Sci., Vol. 34, 941-949, 1979
[44] JAMA M.A., DELMAS M.P.F., RUTHVEN D.M., Diffusion of linear and branched C6 hydrocarbons in silicalite studied by the wall-coated capillary chromatographic method, Zeolites, Vol. 18, 200-204, 1997
[45] JOLY G., RENAUD A., DUFOUR M., COINTOT A., Mesure de la vitesse de diffusion intracristalline d'hydrocarbures saturés dans la zéolithe ZSM-5, Thermochimica Acta, 157, 23-36, 1990
[46] JUAREZ-ROMERO D., SARGENT R.W.H., Improving the robustness of the moving finite element method, Computers chem. Engng., Vol. 12, No. 5, 433-441, 1988
[47] KAPTEIJN F., BAKKER W.J.W., ZHENG G., POPPE J., MOULIJN J.A., Permeation and separation of light hydrocarbons through a silicalite-1 membrane. Application of the generalized Maxwell-Stefan equations, The Chemical Engineering Journal, Vol. 57, 145-153, 1995
[48] KARGER J., RUTHVEN D.M., J. Chem. Soc. Faraday Trans., I 77, 1485, 1981
[49] KRISHNA R., A unified approach to the modelling of intraparticle diffusion in adsorption processes, Gas Separation & Purification, Vol. 7, No. 2, 91-104, 1993
[50] KRISHNA R., The Maxwell-Stefan approach to mass transfer, Chem. Eng. Sci., Vol. 52, No. 6, 861-911, 1997
[51] KRISHNA R., VAN DER BROEKE L.J.P., The Maxwell-Stefan description of mass transport across zeolite membranes, The Chemical Engineering journal, Vol. 57, 155-162, 1995
[52] KRISHNA R., VLUGT T.J.H., SMIT B., Influence of isotherm inflection on diffusion in silicalite, Chem. Eng. Sci., Vol. 54, 1751-1757, 1999
[53] LANGER G., ROETHE A., ROETHE K.P., GELBIN D., Heat and mass transfer in packed beds - III. Axial mass dispersion, Int. J. Mass Transfer, Vol. 21, 751-759, 1978
[54] LE POURHIET A., Résolution numérique des équations aux dérivées partielles, une première approche, CEPADUES ed., Toulouse, 1988
[55] LEVA M., Chem Eng., Vol. 56, 115, 1949
[56] LU Z.P., RODRIGUES A.E., Pressure Swing Adsorption reactors : simulation of three - step one - bed process, AIChE Journal, Vol. 40, No. 7, 1994

[57] MALEK A., FAROOK S., Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon, AIChE Journal, Vol. 42, No. 11, 3191-3201, 1996
[58] MALEK A., FAROOK S., Study of a six bed Pressure Swing Adsorption process, AIChE Journal, Vol. 43, No. 10, 2509-2523, 1997
[59] MARKHAM E.C., BENTON A.F., The adsorption of gas mixtures by silica, J. Amer. Chem. Soc., 53, 497-507, 1931
[60] MARQUARDT D.W., An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters, J. Soc. Indust. Appl. Math., Vol. 11, No. 2, 431-441, 1963
[61] MARTIN M.J.P., SYNGE R.L.M., Biochem. J., 35, 1359, 1941
[62] MILLOT B., Etude du transport d'hydrocarbures saturés dans des membranes zéolithiques de structure MFI, thèse Université Claude Bernard Lyon I, réf. IFP 45 162, 1998
[63] MUTASIM Z.Z., BOWEN J.H., Multicomponent pressure swing adsorption for non isothermal, non equilibrium conditions, Trans Ichem E, Vol. 70, Part A, 346-353, 1992
[64] MUTASIM Z.Z., BOWEN J.H., Pressure Swing Adsorption in non-isothermal, non-equilibrium conditions - single adsorbate, Chem. Eng. Res. Des., Vol. 69, Part A, 108-118, 1991
[65] NATARAJ S., WANKAT P.C., Multicomponent Pressure Swing Adsorption (MCPSA), AIChE J. Symp. Ser., Vol. 78, No. 219, 29-38, 1982
[66] OLSON G.T., KOKOTAILO G.T., LAWTON S.L., MEIER W.M., Crystal structure and structure - related properties of ZSM-5, J. Phys. Chem., 85, 2238-2243, 1981
[67] PALEKAR M.G., RAJADHYAKSHA R.A., Sorption in zeolite - III. Binary sorption, Chem. Eng. Sci., Vol. 41, No. 3, 463-468, 1986
[68] PETROVIC L.J., THODOS G., Ind. Eng. Chem. Fund., 7, 274, 1968
[69] POST M.F.M., VAN AMSTEL J., KOUWENHOVEN H.W., in Proc. 6th Intern. Zeolite Conf., Reno, Nevada, July 1983, Butterworths, Guildford, England, 1984
[70] QURESHI W.R., WEI J., One- and two-component diffusion in zeolite ZSM-5, I. Theoretical, J. Catal, 126, 126-146, 1990
[71] QURESHI W.R., WEI J., One- and two-component diffusion in zeolite ZSM-5, II. Experimental, J. Catal, 126, 147-172, 1990
[72] RAGHAVAN N.S., HASSAN M.M., RUTHVEN D.M., Numerical simulation of a PSA system - I. Isothermal trace component system with linear equilibrium and finite mass transfer resistance, AIChE J., Vol. 31, No. 3, 385-392, 1985
[73] RAGHAVAN N.S., HASSAN M.M., RUTHVEN D.M., Numerical simulation of a PSA system using a pore diffusion model, Chem. Eng. Sci., Vol. 41, No. 11, 2787-2793, 1986
[74] RAGHAVAN N.S., RUTHVEN D.M., Dynamic behaviour of an adiabatic adsorption column-II Numerical simulation and analysis of experimental data, Chem. Eng. Sci., Vol. 39, No. 7/8, 1201-1212, 1984
[75] RAGHAVAN N.S., RUTHVEN D.M., Numerical simulation of a fixed-bed adsorption column by the method of orthogonal collocation, AIChE Journal, Vol. 29, No. 6, 922-925, 1983
[76] RAGHAVAN N.S., RUTHVEN D.M., Pressure swing adsorption, III. - Numerical simulation of a kinetically controlled bulk gas separation, AIChE Journal, Vol. 31, No. 12, 2017-2025, 1985
[77] RAMACHANDRAN P.A., DUDUKOVIC M.P., A moving finite element collocation method for transient problems with steep gradients, Chem. Eng. Sci., Vol. 39 Nos. 7/8, 1321-1324, 1984
[78] RANZ W.E., MARSHALL W.R., Chem. Eng. Prog., 48, 173, 1952
[79] RASMUSON A., Time domain solution of a model for transport processes in bidisperse structures catalysts, Chem. Eng. Sci., Vol. 37, No. 5, 787-788, 1982
[80] REGE S.U., PADIN J., YANG R.T., Olefin/Paraffin separations by adsorption : p-complexation vs. Kinetic separation, AIChE Journal, Vol. 44, No. 4, 799809, 1998
[81] REID R.C., PRAUSNITZ J.M., POLING B.E., The properties of gases and liquids, Fourth Edition, Mc Graw-Hill ed., 1987
[82] RICHALET J., RAULT A., POULIQUEN R. Identification des processus par la méthode du modèle, Gordon & Breach ed., 1971
[83] RUTHVEN D.M., Principles of adsorption and adsorption processes, John WILEY & Sons ed., 1984
[84] RUTHVEN D.M.., DOETSCH I.H., Diffusion of hydrocarbons in 13X zeolite, AIChE Journal, vol.22, No 5, 882-886, 1976
[85] RUTHVEN D.M., KUMAR R., An experimental study of single component and binary adsorption equilibria by a chromatographic method, Ind. Eng. Chem. Fundam., 19, 27-32, 1980
[86] RUTHVEN D.M., LEE L.-K., Kinetics of nonisothermal sorption : systems with bed diffusion control, AIChE Journal, Vol. 27, No. 4, 654-663, 1981
[87] RUTHVEN D.M., LOUGHLIN K.F., Diffusion in molecular sieves, AIChE J. Symp. Ser., Vol. 67, No 117, 35-42, 1971

[88] RUTHVEN D.M., RAGHAVAN N.S., HASSAN M.M., Adsorption and diffusion of nitrogen and oxygen in a carbon molecular sieve, Chem. Eng. Sci., Vol.41, No.5, 1325-1332, 1986
[89] SERENO C., RODRIGUES A., VILLADSEN J., The moving finite element method with polynomial approximation of any degree, Computers chem. Engng, Vol. 15, No. 1, 25-33, 1991
[90] SERENO C., RODRIGUES A., VILLADSEN J., Solution of partial differential equations systems by the moving finite element method, Computers chem. Engng., Vol. 16, No. 6, 583-592, 1992
[91] SHAH D.B., OEY N.K., Application of method of moments to highly skewed responses, Zeolites, Vol. 8, 404-408, 1988
[92] SHIN H.S., KNAEBEL K.S., Pressure swing adsorption : a theoretical study of diffusion-induced separations, AIChE Journal, Vol. 33, No. 4, 654-662, 1987
[93] SHIRLEY A.I., LEMCOFF N.O., High purity nitrogen recovery by Pressure Swing Adsorption, AIChE Journal, Vol. 43, No. 2, 419-424, 1997
[94] SUN L.M., LE QUERE P., LEVAN M.D., Numerical simulation of diffusion-limited PSA process models by finite difference methods, Chem. Eng. Sci., Vol. 51, No. 24, 5341-5352, 1996
[95] SUN L.M., MEUNIER F., An improved finite difference method for fixed-bed multicomponent sorption, AIChE Journal, Vol. 37, No. 2, 244-254, 1991
[96] SUN L.M., MEUNIER F., GRENIER Ph., RUTHVEN D.M., Frequency response for nonisothermal adsorption in biporous pellets, Chem. Eng. Sci., Vol. 49, No 3, 373-381, 1994
[97] TAYAKOUT-FAYOLLE M., JOLIMAITRE E., JALLUT C., Consequence of structural identifiability properties on state-model formulation in adsorption and chromatographic techniques. The case of some linear models, accepté par Chem. Eng. Sci.
[98] TONDEUR D., KABIR H., LUO L.A., GRANGER J., Multicomponent adsorption equilibria from impulse response chromatography, Chem. Eng. Sci., Vol. 51, No. 15, 3781-3799, 1996
[99] TSAI M.C., WANG S.S., YANG R.T., Pore - diffusion model for cyclic separation : Temperature Swing separation of hydrogen and methane at elevated pressures, AIChE Journal, Vol. 29, No. 6, 966-975, 1983
[100] VAN DER BROEKE L.J.P., KRISHNA R., Experimental verification of the Maxwell-Stefan theory for micropore diffusion, Chem. Eng. Sci., Vol. 50, No. 16, 2507-2522, 1995
[101] VAN DER VLISTE E., VAN DER MIJDEN J., Determination of adsorption isotherms of the components of binary gas mixtures by gas chromatography, J. Chromat., 79, 1-13, 1973
[102] VILLADSEN J., MICHELSEN M.L., Solution of differential equation models by polynomial approximation, Prentice-Hall, Inc. Ed., Englewood Cliffs, N.J., 1978
[103] VILLERMAUX J., in Percolation Processes, AE. Rodrigues and D; Tondeur ed., Sijthoff & Noordhoff, Rockville, MD., 1981
[104] VILLERMAUX J., Génie de la réction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs, Lavoisier Tec&Doc ed., 1993
[105] WAKAO N., FUNAZKRI T., Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds. Correlation of Sherwood numbers, Chem. Eng. Sci., Vol. 33, 1375-1384, 1978
[106] WALTER E., PRONZATO L., Identification de modèles paramétriques à partir de données expérimentales, Ed. Masson, Paris,1994
[107] WANG C.T., SMITH J.M., Tortuosity factors for diffusion in catalyst pellets, AIChE Journal, Vol. 29, No. 1, 132-136, 1983
[108] WAUQUIER J.P., Le raffinage du pétrole 2. Procédés de séparation, publication de l'Institut Français du Pétrole, Technip éd., Paris, 1998
[109] WEI J., Materials Res. Soc. Symp. Proc., 111, 413, 1988
[110] WONG Y.W., NIEDZWIECKI J.L., A simplified model for multicomponent fixed bed adsorption, AIChE J. Symp. Ser., Vol. 78, No. 219, 120-127, 1982
[111] XIAO J., WEI J., Diffusion mechanisms of hydrocarbons in zeolites I. Theory, Chem. Eng. Sci., Vol. 47, No 5, 1123-1141, 1992
[112] XIAO J., WEI J., Diffusion mechanisms of hydrocarbons in zeolites II. Analysis of experimental observations, Chem. Eng. Sci., Vol. 47, No 5, 1143-1159, 1992
[113] YANG R.T., Series on chemical engineering vol. I. Gas separation by adsorption processes, Yang ed., Imperial College Press, 1997
[114] YANG R.T., DOONG S.J., Gas separation by pressure swing adsorption : a pore-diffusion model for bulk separation, AIChE Journal, Vol. 31, No. 11, 1829-1840, 1985
[115] YASUDA Y., YAMAMOTO A., Zeolite diffusivities of hydrocarbons by the frequency response method, J. Catal., 93, 176-181, 1985
[116] YUCEL H., RUTHVEN D.M., J. Chem. Soc. Faraday Trans., I 76, 60, 1980

Annexe 1

modèle	hypothèses	un seul produit adsorbé	n produits adsorbés
Langmuir	• une seule couche adsorbée • une molécule par site • tous les sites sont équivalents énergétiquement • pas d'interaction entre molécules adsorbées sur des sites contigus	$\frac{q}{q_s} = \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p}$	$\frac{q_i}{q_{si}} = \frac{b_i \cdot p_i}{1 + \sum_{j=1}^{n} b_j \cdot p_j}$
Langmuir - Freundlich	pas de base théorique (pas rigoureux du point de vue thermodynamique)	$\frac{q}{q_s} = \frac{b \cdot p^n}{1 + b \cdot p^n}$	Loading Ratio Correlation (LRC) : $\frac{q_i}{q_{si}} = \frac{b_i \cdot p_i^{ni}}{1 + \sum_{j=1}^{n} b_j \cdot p_j^{nj}}$
Modèle statistique simple	• m : nombre maximum de molécules par cage de zéolite • K' : constante de Henry définie par rapport à la pression en adsorbat • υ : volume de la cage • β : volume effectif de la molécule • effet d'interaction dominant : réduction du volume libre si la cage contient plus d'une molécule	$q = \frac{K' \cdot p + (K' \cdot p)^2 \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot \beta}{\upsilon}\right)^2 + \ldots + \left(\frac{(K' \cdot p)^m}{(m-1)!}\right) \cdot \left(1 - \frac{s \cdot \beta}{\upsilon}\right)^m}{1 + K' \cdot p + \frac{1}{2} \cdot (K' \cdot p)^2 + \ldots + \left(\frac{1}{m!}\right) \cdot (K' \cdot p)^m \cdot \left(1 - \frac{s \cdot \beta}{\upsilon}\right)^m}$	pour un binaire : $q_1 = \frac{K'_1 \cdot p_1 + \sum_j \sum_i \frac{\left[(K'_1 \cdot p_1)^i \cdot (K'_2 \cdot p_2)^j \cdot \left(1 - \frac{i \cdot \beta_1}{\upsilon} - \frac{j \cdot \beta_2}{\upsilon}\right)^{i+j}\right]}{(i-1)! \cdot j!}}{1 + K'_1 \cdot p_1 + K'_2 \cdot p_2 + \sum_j \sum_i \frac{\left[(K'_1 \cdot p_1)^i \cdot (K'_2 \cdot p_2)^j \cdot \left(1 - \frac{i \cdot \beta_1}{\upsilon}\right)^{i+j}\right]}{i! \cdot j!}}$

Modèle statistique général	modèle statistique simple + effet de la réduction du volume libre sur la constante de Henry K* : constante de Henry pour une molécule	$q = \dfrac{1 + K'\cdot p + \sum_{i=2}^{m} \dfrac{A_i}{(i-1)!}\cdot (K'\cdot p)^i}{1 + K'\cdot p + \sum_{i=2}^{m} \dfrac{A_i}{i!}\cdot (K'\cdot p)^i}$ $K' = K^* \cdot \left(1 - \dfrac{\beta}{\upsilon}\right)$ $A_i = \left[\dfrac{\left(1 - i\cdot\dfrac{\beta}{\upsilon}\right)}{\left(1 - \dfrac{\beta}{\upsilon}\right)}\right]^i$	pour un binaire : $q_1 = \dfrac{K'_1\cdot p_1 + \sum_j \sum_i \dfrac{\left[(K'_1\cdot p_1)^i \cdot (K'_2\cdot p_2)^j\right]\cdot A_{ij}}{(i-1)!\cdot j!}}{1 + K'_1\cdot p_1 + K'_2\cdot p_2 + \sum_j \sum_i \dfrac{\left[(K'_1\cdot p_1)^i \cdot (K'_2\cdot p_2)^j\right]\cdot A_{ij}}{i!\cdot j!}}$ $A_{ij} = \left(1 - i\cdot\dfrac{\beta_1}{\upsilon} - j\cdot\dfrac{\beta_2}{\upsilon}\right)^{i+j}$ si $\beta_1 = \beta_2$, alors le mélange est idéal.
Van der Waals	• équilibre entre la phase adsorbée et la phase vapeur • phase vapeur idéale • phase adsorbée obéit à l'équation d'état de Van der Waals	$\dfrac{b}{p} = \left(\dfrac{\Theta}{1-\Theta}\right)\cdot \exp\left(\dfrac{\Theta}{1-\Theta}\right)\cdot \exp\left(-\dfrac{\alpha'\cdot\Theta}{R\cdot T}\right)$ $\Theta = \dfrac{q}{q_m}$ $\alpha' = 2\cdot\alpha\cdot q_m$ α : constante d'attraction de Van der Waals	pour un binaire : $\ln(K'_1\cdot p_1) = \ln\left(\dfrac{X_1\cdot\beta_1}{\sigma - \beta_{12}}\right) + \left(\dfrac{\beta_1}{\sigma - \beta_{12}}\right) - \dfrac{2}{\sigma\cdot R\cdot T}\cdot(\alpha_1\cdot X_1\cdot\alpha_{12}\cdot X_2)$ $\ln(K'_2\cdot p_2) = \ln\left(\dfrac{X_2\cdot\beta_2}{\sigma - \beta_{12}}\right) + \left(\dfrac{\beta_2}{\sigma - \beta_{12}}\right) - \dfrac{2}{\sigma\cdot R\cdot T}\cdot(\alpha_2\cdot X_2\cdot\alpha_{12}\cdot X_1)$ $\beta_{12} = X_1\cdot\beta_1 + X_2\cdot\beta_2$ $\alpha_{12} = \sqrt{\alpha_1\cdot\alpha_2}$ X_i : fraction molaire de i dans la phase adsorbée α : constante d'attraction de Van der Waals β : aire effective de la molécule σ : aire moyenne par molécule

Théorie de Dubinin - Polanyi	• la phase adsorbée se comporte comme un liquide • la relation entre le volume adsorbé et le potentiel d'adsorption est de forme gausienne (après comparaison avec des expériences sur du charbon actif)	$W = W_0 \cdot \exp(-k \cdot \varepsilon^2)$ $W = q \cdot V_m$ $W_0 = q_s \cdot V_m$ $\varepsilon = -R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p}{p_s}\right)$ k : constante expérimentale V_m : volume molaire de l'adsorbat W : volume adsorbé W_0 : volume spécifique des micropores de l'adsorbant ε : potentiel d'adsorption ou différence d'énergie libre entre la phase adsorbée et le liquide saturé à la même température.	Pour un binaire : $\frac{(q_1 + q_2) \cdot V_m}{W_0} = \exp(-k \cdot \varepsilon^2)$ $V_m = X_1 \cdot \overline{V}_1 + X_2 \cdot \overline{V}_2$ $\frac{1}{\sqrt{k}} = \frac{X_1}{\sqrt{k_1}} + \frac{X_2}{\sqrt{k_2}}$ $\varepsilon = -R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_1 + p_2}{p_{s12}}\right)$ X_i : fraction molaire de i dans la phase adsorbée $\overline{V}_i$: volume molaire partiel du composant i p_{s12} : pression de vapeur pour le mélange à l'équilibre qui a la même composition que la vapeur à l'équilibre sur l'adsorbant.
Théorie de la solution adsorbée idéale ou IAS (Ideal Adsorbed Solution Theory)	la phase adsorbée est idéale du point de vue thermodynamique		$\frac{\pi \cdot S}{R \cdot T} = \int_0^P \frac{q}{p} \cdot dP$ $P \cdot Y_i = p_i^0(\pi) \cdot X_i$ p_i^0 : pression de i pur (à π donné) S : aire de l'adsorbent X_i : fraction molaire de i dans la phase adsorbée Y_i : fraction molaire de i dans la phase gazeuse π : différence de pression de surface entre une surface propre et une surface recouverte d'adsorbat ("spreading pressure")

Annexe 2

I. SYSTEME ISOTHERME

hypothèses :

- isotherme linéaire
- diffusivités constantes
- un seul produit adsorbé

résistance au transfert	pas de variation de la concentration dans le fluide	variation de la concentration dans le fluide
micropores	$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp\left(-\frac{n^2 \cdot \pi^2 \cdot D_c \cdot t}{R_c^2}\right)$	$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - 6 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{p_n^2 \cdot \pi^2 \cdot D_c \cdot t}{R_c^2}\right)}{\frac{9 \cdot \Lambda}{(1-\Lambda)} + (1-\Lambda) \cdot p_n^2}$ $\tan(p_n) = \frac{3 \cdot p_n}{3 + \left(\frac{1}{\Lambda} - 1\right) \cdot p_n^2}$ $\Lambda \equiv \frac{C_0 - C_\infty}{C_0}$

macropores	$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp\left(- \frac{n^2 \cdot \pi^2 \cdot \left((\varepsilon_p \cdot D_p) / \left(1 + \left(1 - \varepsilon_p\right) \cdot K\right)\right) \cdot t}{R_c^2} \right)$	$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - 6 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \frac{\exp\left(- \frac{p_n^2 \cdot \pi^2 \cdot \left(\varepsilon_p \cdot D_p / \left(1 + \left(1 - \varepsilon_p\right) \cdot K\right)\right) \cdot t}{R_c^2} \right)}{\frac{9 \cdot \Lambda}{(1 - \Lambda)} + (1 - \Lambda) \cdot p_n^2}$ $\tan(p_n) = \frac{3 \cdot p_n}{3 + \left(\frac{1}{\Lambda} - 1\right) \cdot p_n^2}$ $\Lambda \equiv \frac{C_0 - C_\infty}{C_0}$

micropores + macropores	$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{18}{\beta + 3\cdot\alpha}\cdot\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}\cdot\left(\frac{n^2\cdot\pi^2}{p_{n,m}^4}\right)\frac{\exp\left(-p_{n,m}^2\cdot D_c\cdot t/R_c^2\right)}{\left\{\alpha+\frac{\beta}{2}\cdot\left[1+\frac{\cot p_{n,m}}{p_{n,m}}\cdot\left(p_{n,m}\cdot\cot p_{n,m}-1\right)\right]\right\}}$ $\alpha\cdot p_{n,m}^2 - n^2\cdot\pi^2 = \beta\cdot\left(p_{n,m}\cdot\cot p_{n,m}-1\right)$ $\alpha \equiv \left(D_c/R_c^2\right)/\left(D_p/R_p^2\right)$ $\beta = \frac{3\cdot\alpha\cdot(1-\varepsilon_p)\cdot q_0}{\varepsilon_p\cdot C_0}$	$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{1}{\Lambda}\cdot\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}\cdot\left(\frac{n^2\cdot\pi^2}{p_{n,m}^4}\right)\frac{\exp\left(-p_{n,m}^2\cdot D_c\cdot t/r_c^2\right)}{1+\frac{1}{4}\cdot\left[\frac{9\cdot\gamma}{\beta}-p_{n,m}^2\cdot\left(1+\frac{\beta\cdot p_{n,m}^2}{9\cdot\gamma}\right)/u_n^2\right]\cdot L_{n,m}}$ $L_{n,m} = \left(2\cdot\alpha+\frac{\beta}{1-\Lambda}\right)-\left(\frac{u_n^2+\alpha\cdot p_{n,m}^2}{p_{n,m}^2}\right)-\left[1+\frac{(1-\Lambda)\cdot\left(u_n^2+\alpha\cdot p_{n,m}^2\right)}{\beta}\right]$ $u_n^2 = \frac{\beta}{1-\Lambda}\cdot\left(p_{n,m}\cdot\cot p_{n,m}-1\right)-\alpha\cdot p_{n,m}^2$ $u_n\cdot\coth u_n = 1+\frac{p_{n,m}^2\cdot\beta}{9\cdot\gamma}$ $\Lambda \equiv \frac{C_0 - C_\infty}{C_0}$ $\gamma = \frac{\beta\cdot\Lambda}{\beta+3\cdot\alpha\cdot(1-\Lambda)}$ $\alpha \equiv \left(D_c/R_c^2\right)/\left(D_p/R_p^2\right)$ $\beta = \frac{3\cdot\alpha\cdot(1-\varepsilon_p)\cdot q_0}{\varepsilon_p\cdot C_0}$

micropores + lit	$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{6}{\beta + 3\cdot\alpha}\cdot\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}\cdot\frac{\left(n+\frac{1}{2}\right)^2\cdot\pi^2\cdot\exp\left(-p_{n,m}^2\cdot D_c\cdot t/R_c^2\right)}{p_{n,m}^4\cdot\left\{\alpha+\frac{\beta}{2}\cdot\left[1+\frac{\cot p_{n,m}}{p_{n,m}}\cdot\left(p_{n,m}\cdot\cot p_{n,m}-1\right)\right]\right\}}$ $\beta\cdot\left(p_{n,m}\cdot\cot p_{n,m}-1\right)-\alpha\cdot p_{n,m}^2 = -\left(n+\frac{1}{2}\right)^2\cdot\pi^2$ $\alpha \equiv \left(D_c/R_c^2\right)/\left(D_p/l^2\right)$	$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{1}{\Lambda}\cdot\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}\cdot\left(\frac{n^2\cdot\pi^2}{p_{n,m}^4}\right)\frac{\exp\left(-p_{n,m}^2\cdot D_c\cdot t/R_c^2\right)}{1+L\cdot M}$ $L = \left\{\alpha+\frac{\beta}{1-\Lambda}\cdot\left[1+\frac{\cot p_{n,m}}{p_{n,m}}\right]\cdot\left(p_{n,m}\cdot\cot p_{n,m}-1\right)\right\}$ $M = \left\{\frac{-p_{n,m}^2}{2\cdot u_n\cdot\coth u_n}+\frac{3\cdot\Lambda}{\beta+3\cdot\alpha\cdot(1-\Lambda)}\cdot\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{2\cdot u_n\cdot\coth u_n}\right)\right\}$ $\frac{\coth u_n}{u_n} = \frac{3\cdot\Lambda}{p_{n,m}^2\cdot\left[\beta+3\cdot\alpha\cdot(1-\Lambda)\right]}$ $u_n^2 = \frac{\beta}{1-\Lambda}\cdot\left(p_{n,m}\cdot\cot p_{n,m}-1\right)-\alpha\cdot p_{n,m}^2$ $\alpha \equiv \left(D_c/R_c^2\right)/\left(D_p/l^2\right)$ $\beta = \frac{3\cdot\alpha\cdot(1-\varepsilon_p)\cdot q_0}{\varepsilon_p\cdot C_0}$ $\Lambda \equiv \frac{C_0-C_\infty}{C_0}$

II. SYSTEME NON ISOTHERME

hypothèses :

- isotherme linéaire
- diffusivités constantes
- un seul produit adsorbé
- résistance au transfert de chaleur dans le film

	évolution de la masse adsorbée	évolution de la température
micropores	$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{9 \cdot \left[(p_n \cdot \cot p_n - 1)/p_n^2\right]^2 \cdot \exp\left(\frac{-p_n^2 \cdot D_c \cdot t}{R_c^2}\right)}{\frac{1}{\beta} + \frac{3}{2} \cdot \left[p_n \cdot \cot p_n (p_n \cdot \cot p_n - 1)/p_n^2 + 1\right]}$ $3 \cdot \beta' \cdot (p_n \cdot \cot p_n - 1) = p_n^2 - \alpha'$ $\alpha' = \frac{h_p \cdot a}{C_{ps}} \cdot \frac{R_c^2}{D_c}$ $\beta' = \frac{\Delta H}{C_{ps}} \cdot \left(\frac{\partial q^*}{\partial T}\right)_p$	$\frac{(T - T_0)}{(q_0 - q_0')} \cdot \left(\frac{\partial q^*}{\partial T}\right)_P = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-3 \cdot \left[(p_n \cdot \cot p_n - 1)/p_n^2\right] \cdot \exp(-p_n^2 \cdot D_c \cdot t/R_c^2)}{\frac{1}{\beta'} + \frac{3}{2} \cdot \left[p_n \cdot \cot p_n \cdot (p_n \cdot \cot p_n - 1)/p_n^2 + 1\right]}$ $3 \cdot \beta' \cdot (p_n \cdot \cot p_n - 1) = p_n^2 - \alpha'$ $\alpha' = \frac{h_p \cdot a}{C_{ps}} \cdot \frac{R_c^2}{D_c}$ $\beta' = \frac{\Delta H}{C_{ps}} \cdot \left(\frac{\partial q^*}{\partial T}\right)_p$
macropore	idem avec $\frac{D_c}{R_c^2} = \frac{D_e}{R_p^2}$ $D_e = \frac{\varepsilon_p \cdot D_p}{\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) \cdot K}$	idem avec $\frac{D_c}{R_c^2} = \frac{D_e}{R_p^2}$ $D_e = \frac{\varepsilon_p \cdot D_p}{\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) \cdot K}$

lit	$\frac{m_t}{m_\infty} =$ $1-\sum_{n=0}^{\infty}\frac{2\cdot\exp\left(\frac{-p_n^2\cdot D_e\cdot t}{l^2}\right)}{p_n^2\cdot\cot^2 p_n\cdot\left(1+\frac{2}{\beta'}\right)+p_n^2+p_n\cdot\cot p_n}$ $\cot p_n=\frac{\beta'\cdot p_n}{\alpha'-p_n^2}$ $\alpha'=\frac{h_p\cdot a}{C_{ps}}\cdot\frac{l^2}{D_e}$ $\beta'=\frac{\Delta H}{C_{ps}}\cdot\left(\frac{\partial q^*}{\partial T}\right)_P$ $D_e=\frac{\varepsilon\cdot D/(1-\varepsilon)}{\left(\frac{dq^*}{dC}\right)_{T=T_0}}$	$\frac{(T-T_0)}{(q_0-q_0')}\cdot\left(\frac{\partial q^*}{\partial T}\right)_P$ $=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{2\cdot\exp(-p_n^2\cdot D_e\cdot t/l^2)}{\left[p_n\cdot\cot p_n\cdot(1+2/\beta')+1+p_n\cdot\tan p_n\right]}$ $\cot p_n=\frac{\beta'\cdot p_n}{\alpha'-p_n^2}$ $\alpha'=\frac{h_p\cdot a}{C_{ps}}\cdot\frac{l^2}{D_e}$ $\beta'=\frac{\Delta H}{C_{ps}}\cdot\left(\frac{\partial q^*}{\partial T}\right)_P$ $D_e=\frac{\varepsilon\cdot D/(1-\varepsilon)}{\left(\frac{dq^*}{dC}\right)_{T=T_0}}$

Annexe 3

calcul de la variation de la vitesse en phase fluide pour le modèle général (non linéaire, non isotherme)

Pour le modèle non linéaire et non isotherme présenté au § III.1.1.2., le bilan de matière en phase fluide pour un composant j est le suivant (équation III.1.) :

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_L \cdot \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} - v \cdot \frac{\partial \cdot C_j}{\partial z} - C_j \cdot \frac{\partial \cdot v}{\partial z} - a_p \cdot \phi_{mj} \tag{1}$$

avec :

a_p : surface de contact solide-fluide par unité de volume de réacteur (m^2/m^3)

$$a_p = \left(\frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right) \cdot \frac{3 \cdot \varepsilon_p}{R_p} \tag{2}$$

ϕ_{mj} : densité de flux de matière entre le fluide et les macropores (mol m^{-2} s^{-1})

$$\phi_{mj} = k_p \cdot (C_j - C_{pj}) \tag{3}$$

Si on néglige la dispersion axiale (D_L=0 m^2 s^{-1}) et qu'on fait la somme de l'équation (1) pour tous les composants j, on obtient :

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = -C_T \cdot \frac{\partial v}{\partial z} - v \cdot \frac{\partial C_T}{\partial z} - a_p \cdot \sum_j \phi_{mj} \tag{4}$$

d'où :

$$C_T \cdot \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{\partial C_T}{\partial t} - v \cdot \frac{\partial C_T}{\partial z} - a_p \cdot \sum_j \phi_{mj} \tag{5}$$

Le bilan d'énergie en phase fluide est donné par l'équation III.13., dans laquelle on néglige la dispersion axiale :

$$C_T \cdot C_{pf} \cdot \frac{\partial T_f}{\partial t} = -v \cdot C_T \cdot C_{pf} \cdot \frac{\partial T_f}{\partial z} - a_p \cdot \phi_{c1} - a_w \cdot \phi_{c2} \tag{6}$$

avec :

a_w : surface de contact fluide-paroi du réacteur par unité de volume de réacteur (m^2/m^3)

$$a_w = \frac{4 \cdot \varepsilon_i}{d} \tag{7}$$

ϕ_{c1} : densité de flux d'énergie entre le fluide et les macropores (J m^{-2} s^{-1})

$$\phi_{c1} = U_p \cdot (T_f - T_p) \tag{8}$$

ϕ_{c2} : densité de flux d'énergie entre le fluide et la paroi du réacteur (J m^{-2} s^{-1})

$$\phi_{c2} = U_w \cdot (T_f - T_w) \tag{9}$$

D'après la loi des gaz parfaits :

$$C_T = \frac{P}{R \cdot T_f} \tag{10}$$

où P est la pression totale dans le lit, supposée constante.

D'après l'équation (10), on a donc :

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = -\frac{P}{R \cdot T_f^2} \cdot \frac{\partial T_f}{\partial t} \tag{11}$$

et

$$\frac{\partial C_T}{\partial z} = -\frac{P}{R \cdot T_f^2} \cdot \frac{\partial T_f}{\partial z} \tag{12}$$

Les équations (5) et (12) donnent :

$$C_T \cdot \frac{\partial v}{\partial z} = \frac{P}{R \cdot T_f^2} \cdot \left(\frac{\partial T_f}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial T_f}{\partial z} \right) - a_p \cdot \sum_j \phi_{mj} \tag{13}$$

Or, d'après l'équation (6) :

$$\frac{\partial T_f}{\partial t} + v \frac{\partial T_f}{\partial z} = \frac{-1}{C_T \cdot C_{pf}} \left(a_p \cdot \phi_{c1} + a_c \cdot \phi_{c2} \right) \tag{14}$$

Par combinaison des équations (13) et (14), on obtient finalement :

$$C_T \cdot \frac{\partial v}{\partial z} = \frac{-1}{T_f \cdot C_{pf}} \cdot \left(a_p \cdot \phi_{c1} + a_c \cdot \phi_{c2} \right) - a_p \cdot \sum_j \phi_{mj} \tag{15}$$

Annexe 4

résultats expérimentaux : q=f(C) pour le 3MP, l'iP, le 22DMB

3MP								
T (K)	C_{3MP} (mol m^{-3})	débit N_2 (m^3 s^{-1})	débit 3MP (m^3 s^{-1})	débit total (m^3 s^{-1})	μ_1 (min)	K_a (-)(après correction de t)	q_{3MP} (mol m^{-3})	q_{3MP} (mg g^{-1})
373	**1.76**	$2.68\ 10^{-7}$	$1.55\ 10^{-8}$	$2.84\ 10^{-7}$	7.51	21.37		
373	**3.13**	$2.68\ 10^{-7}$	$2.89\ 10^{-8}$	$2.97\ 10^{-7}$	5.52	15.36		
373	**6.04**	$2.68\ 10^{-7}$	$6.20\ 10^{-8}$	$3.30\ 10^{-7}$	4.13	12.01		
373	**7.83**	$2.68\ 10^{-7}$	$8.63\ 10^{-8}$	$3.55\ 10^{-7}$	3.36	9.86		
423	**0**	$2.94\ 10^{-6}$	0	$2.94\ 10^{-6}$	105.00	3757.64	**0.00**	**0.00**
423	**1.55**	$3.04\ 10^{-7}$	$1.76\ 10^{-8}$	$3.22\ 10^{-7}$	21.58	80.12	**852.49**	**41.03**
423	**2.76**	$3.04\ 10^{-7}$	$3.28\ 10^{-8}$	$3.37\ 10^{-7}$	7.19	24.93	**906.51**	**43.63**
423	**5.33**	$3.04\ 10^{-7}$	$7.03\ 10^{-8}$	$3.75\ 10^{-7}$	3.29	10.38	**947.84**	**45.61**
423	**6.91**	$3.04\ 10^{-7}$	$9.78\ 10^{-8}$	$4.02\ 10^{-7}$	2.81	9.14	**963.20**	**46.35**
473	**0**	$1.65\ 10^{-6}$	0	$1.65\ 10^{-6}$	36.28	724.98	**0.00**	**0.00**
473	**1.39**	$3.40\ 10^{-7}$	$1.97\ 10^{-8}$	$3.60\ 10^{-7}$	45.47	195.09	**522.57**	**25.15**
473	**2.47**	$3.40\ 10^{-7}$	$3.67\ 10^{-8}$	$3.77\ 10^{-7}$	19.74	86.15	**662.69**	**31.89**
473	**4.77**	$3.40\ 10^{-7}$	$7.87\ 10^{-8}$	$4.19\ 10^{-7}$	7.79	35.16	**789.11**	**37.98**
473	**6.18**	$3.40\ 10^{-7}$	$1.09\ 10^{-7}$	$4.50\ 10^{-7}$	4.91	22.26	**828.57**	**39.88**
523	**0**	$3.76\ 10^{-7}$	0	$3.76\ 10^{-7}$	30.47	135.23	**0.00**	**0.00**
523	**1.26**	$3.76\ 10^{-7}$	$2.18\ 10^{-8}$	$3.98\ 10^{-7}$	19.97	92.34	**140.43**	**6.76**
523	**2.23**	$3.76\ 10^{-7}$	$4.05\ 10^{-8}$	$4.17\ 10^{-7}$	14.68	69.98	**219.00**	**10.54**
523	**4.31**	$3.76\ 10^{-7}$	$8.70\ 10^{-8}$	$4.63\ 10^{-7}$	8.90	45.63	**336.40**	**16.19**
523	**5.59**	$3.76\ 10^{-7}$	$1.21\ 10^{-7}$	$4.97\ 10^{-7}$	7.09	38.38	**389.78**	**18.76**
573	**0**	$4.12\ 10^{-7}$	0	$4.12\ 10^{-7}$	8.50	38.09	**0.00**	**0.00**
573	**1.15**	$4.12\ 10^{-7}$	$2.39\ 10^{-8}$	$4.36\ 10^{-7}$	7.05	32.87	**40.59**	**1.95**
573	**2.04**	$4.12\ 10^{-7}$	$4.44\ 10^{-8}$	$4.57\ 10^{-7}$	6.10	29.35	**68.30**	**3.29**
573	**3.94**	$4.12\ 10^{-7}$	$9.53\ 10^{-8}$	$5.08\ 10^{-7}$	4.45	22.86	**117.42**	**5.65**
573	**5.10**	$4.12\ 10^{-7}$	$1.33\ 10^{-7}$	$5.45\ 10^{-7}$	3.98	21.79	**143.41**	**6.90**

iP								
T (K)	C_{3MP} (mol m^{-3})	débit N_2 (m^3 s^{-1})	débit 3MP (m^3 s^{-1})	débit total (m^3 s^{-1})	μ_1 (min)	K_a(-) (après correction de t)	q_{3MP} (mol m^{-3})	q_{3MP} (mg g^{-1})
373	**6.76**	2.68 10^{-7}	7.14 10^{-8}	3.40 10^{-7}	3.39	9.37		
373	**7.11**	2.68 10^{-7}	7.61 10^{-8}	3.45 10^{-7}	3.71	10.95		
373	**9.66**	2.68 10^{-7}	1.15 10^{-7}	3.84 10^{-7}	2.80	8.44		
373	**11.92**	1.39 10^{-7}	8.19 10^{-8}	2.21 10^{-7}	4.39	7.19		
373	**14.17**	1.39 10^{-7}	1.10 10^{-7}	2.49 10^{-7}	2.96	4.33		
423	**0**	2.94 10^{-6}	0	2.94 10^{-6}	35.38	1262.91	**0.00**	**0.00**
423	**5.43**	3.04 10^{-7}	7.20 10^{-8}	3.76 10^{-7}	6.02	22.99	**925.82**	**37.30**
423	**6.27**	3.04 10^{-7}	8.63 10^{-8}	3.91 10^{-7}	4.87	18.54	**943.09**	**38.00**
423	**8.63**	3.04 10^{-7}	1.33 10^{-7}	4.37 10^{-7}	2.59	9.18	**973.92**	**39.24**
423	**10.73**	1.58 10^{-7}	9.60 10^{-8}	2.54 10^{-7}	3.72	6.86	**990.51**	**39.91**
423	**13.75**	1.58 10^{-7}	1.48 10^{-7}	3.07 10^{-7}	2.39	4.26	**1006.86**	**40.57**
473	**0**	1.65 10^{-6}	0	1.65 10^{-6}	12.82	253.15	**0.00**	**0.00**
473	**0**	3.40 10^{-7}	0	3.40 10^{-7}	61.32	249.96	**0.00**	**0.00**
473	**5.53**	3.40 10^{-7}	9.48 10^{-8}	4.35 10^{-7}	8.37	39.76	**555.29**	**22.37**
473	**7.62**	1.77 10^{-7}	7.58 10^{-8}	2.53 10^{-7}	12.05	32.48	**630.25**	**25.39**
473	**9.47**	1.77 10^{-7}	1.05 10^{-7}	2.82 10^{-7}	5.58	14.53	**670.35**	**27.01**
523	**0**	3.75 10^{-7}	0	3.75 10^{-7}	15.87	68.03	**0.00**	**0.00**
523	**0**	5.56 10^{-7}	0	5.56 10^{-7}	10.70	67.97	**0.00**	**0.00**
523	**0**	7.37 10^{-7}	0	7.37 10^{-7}	8.13	68.40	**0.00**	**0.00**
523	**0**	1.10 10^{-6}	0	1.10 10^{-6}	5.47	68.66	**0.00**	**0.00**
523	**0**	1.46 10^{-6}	0	1.46 10^{-6}	4.17	69.60	**0.00**	**0.00**
523	**4.13**	3.75 10^{-7}	8.23 10^{-8}	4.58 10^{-7}	7.64	37.98	**212.44**	**8.56**
523	**6.89**	1.95 10^{-7}	8.34 10^{-8}	2.78 10^{-7}	8.25	23.32	**294.61**	**11.87**
523	**8.56**	1.95 10^{-7}	1.16 10^{-7}	3.10 10^{-7}	5.94	17.82	**328.64**	**13.24**
573	**0**	4.11 10^{-7}	0	4.11 10^{-7}	5.74	24.16	**0.00**	**0.00**
573	**0**	6.09 10^{-7}	0	6.09 10^{-7}	3.85	23.93	**0.00**	**0.00**
573	**0**	8.08 10^{-7}	0	8.08 10^{-7}	2.92	24.16	**0.00**	**0.00**
573	**0**	2.13 10^{-7}	0	2.13 10^{-7}	10.89	23.67	**0.00**	**0.00**
573	**0**	3.72 10^{-7}	0	3.72 10^{-7}	6.31	23.96	**0.00**	**0.00**
573	**3.82**	4.11 10^{-7}	9.17 10^{-8}	5.03 10^{-7}	3.41	16.28	**75.48**	**3.04**
573	**6.37**	2.13 10^{-7}	9.31 10^{-8}	3.06 10^{-7}	4.71	12.95	**112.56**	**4.53**
573	**7.92**	2.13 10^{-7}	1.29 10^{-7}	3.43 10^{-7}	3.70	10.79	**130.81**	**5.27**

22DMB								
T (K)	C_{3MP} (mol m^{-3})	débit N_2 (m^3 s^{-1})	débit 3MP (m^3 s^{-1})	débit total (m^3 s^{-1})	μ_1 (min)	K_a(-) (après correction de t)	q_{3MP} (mol m^{-3})	q_{3MP} (mg g^{-1})
373	**2.35**	2.68 10^{-7}	2.08 10^{-8}	2.89 10^{-7}	3.35	7.17		
373	**6.40**	2.68 10^{-7}	6.54 10^{-8}	3.34 10^{-7}	2.55	5.72		
423	**2.07**	3.04 10^{-7}	2.36 10^{-8}	3.28 10^{-7}	2.29	4.52		
423	**5.64**	3.04 10^{-7}	7.42 10^{-8}	3.79 10^{-7}	1.56	2.53		
473	**0**	5.04 10^{-7}	0	5.04 10^{-7}	60.03	364.37	**0.00**	**0.00**
473	**0**	1.65 10^{-6}	0	1.65 10^{-6}	15.23	301.67	**0.00**	**0.00**
473	**1.85**	3.40 10^{-7}	2.64 10^{-8}	3.67 10^{-7}	11.85	48.36	**246.09**	**11.84**
473	**4.92**	3.40 10^{-7}	8.04 10^{-8}	4.21 10^{-7}	2.96	10.51	**311.40**	**14.99**
523	**0**	3.76 10^{-7}	0	3.76 10^{-7}	23.45	103.00	**0.00**	**0.00**
523	**1.77**	3.76 10^{-7}	3.10 10^{-8}	4.07 10^{-7}	12.93	59.56	**138.62**	**6.67**
523	**4.56**	3.76 10^{-7}	9.18 10^{-8}	4.68 10^{-7}	5.88	28.90	**254.54**	**12.25**
573	**0**	4.12 10^{-7}	0	4.12 10^{-7}	8.61	38.63	**0.00**	**0.00**
573	**1.32**	4.12 10^{-7}	2.73 10^{-8}	4.40 10^{-7}	6.04	27.73	**43.13**	**2.08**
573	**2.34**	4.12 10^{-7}	5.10 10^{-8}	4.63 10^{-7}	4.92	23.16	**68.99**	**3.32**
573	**4.17**	4.12 10^{-7}	1.01 10^{-7}	5.13 10^{-7}	3.84	19.37	**107.70**	**5.18**

Annexe 5

résultats expérimentaux : D_c=f(C,T) pour le 3MP, l'iP, le 22DMB

3MP							
T (K)	C_{3MP}(mol m^{-3})	débit N_2 (m^3 s^{-1})	débit 3MP (m^3 s^{-1})	débit total (m^3 s^{-1})	μ_1 (s)	μ_2(s^2)	Dc(m^2 s^{-1})
373	**1.76**	2.68 10^{-7}	1.55 10^{-8}	2.84 10^{-7}	450.9	217114	**2.00 10^{-14}**
373	**3.13**	2.68 10^{-7}	2.89 10^{-8}	2.97 10^{-7}	331.1	118741	**1.90 10^{-14}**
373	**6.04**	2.68 10^{-7}	6.20 10^{-8}	3.30 10^{-7}	248.1	66653	**2.35 10^{-14}**
373	**7.83**	2.68 10^{-7}	8.63 10^{-8}	3.55 10^{-7}	201.4	44072	**2.54 10^{-14}**
423	**0**	2.94 10^{-6}	0	2.94 10^{-6}	6300.0	49982400	**4.55 10^{-14}**
423	**1.55**	3.04 10^{-7}	1.76 10^{-8}	3.22 10^{-7}	1294.9	1792695	**8.64 10^{-15}**
423	**2.76**	3.04 10^{-7}	3.28 10^{-8}	3.37 10^{-7}	431.6	199048	**2.21 10^{-14}**
423	**5.33**	3.04 10^{-7}	7.03 10^{-8}	3.75 10^{-7}	197.4	42159	**2.91 10^{-14}**
423	**6.91**	3.04 10^{-7}	9.78 10^{-8}	4.02 10^{-7}	168.7	30458	**3.93 10^{-14}**
473	**0**	1.65 10^{-6}	0	1.65 10^{-6}	2176.6	6137856	**9.77 10^{-16}**
473	**1.39**	3.40 10^{-7}	1.97 10^{-8}	3.60 10^{-7}	2728.4	8131712	**2.91 10^{-15}**
473	**2.47**	3.40 10^{-7}	3.67 10^{-8}	3.77 10^{-7}	1184.6	1506130	**8.98 10^{-15}**
473	**4.77**	3.40 10^{-7}	7.87 10^{-8}	4.19 10^{-7}	467.4	239921	**1.35 10^{-14}**
473	**6.18**	3.40 10^{-7}	1.09 10^{-7}	4.50 10^{-7}	294.3	95347	**1.91 10^{-14}**
523	**0**	3.76 10^{-7}	0	3.76 10^{-7}	1828.1	3540647	**1.04 10^{-14}**
523	**1.26**	3.76 10^{-7}	2.18 10^{-8}	3.98 10^{-7}	1198.3	1526530	**1.19 10^{-14}**
523	**2.23**	3.76 10^{-7}	4.05 10^{-8}	4.17 10^{-7}	880.6	839004	**1.03 10^{-14}**
523	**4.31**	3.76 10^{-7}	8.70 10^{-8}	4.63 10^{-7}	533.8	314086	**1.19 10^{-14}**
523	**5.59**	3.76 10^{-7}	1.21 10^{-7}	4.97 10^{-7}	425.7	198516	**1.59 10^{-14}**
573	**0**	4.12 10^{-7}	0	4.12 10^{-7}	509.9	277492	**2.35 10^{-14}**
573	**1.15**	4.12 10^{-7}	2.39 10^{-8}	4.36 10^{-7}	423.2	190327	**3.06 10^{-14}**
573	**2.04**	4.12 10^{-7}	4.44 10^{-8}	4.57 10^{-7}	366.2	145782	**2.06 10^{-14}**
573	**3.94**	4.12 10^{-7}	9.53 10^{-8}	5.08 10^{-7}	266.7	76320	**3.46 10^{-14}**
573	**5.10**	4.12 10^{-7}	1.33 10^{-7}	5.45 10^{-7}	238.8	61373	**3.57 10^{-14}**

iP							
T (K)	C_{3MP}(mol m^{-3})	débit N_2 (m^3 s^{-1})	débit 3MP (m^3 s^{-1})	débit total (m^3 s^{-1})	μ_1 (s)	μ_2(s^2)	Dc(m^2 s^{-1})
373	**6.76**	$2.68\ 10^{-7}$	$7.14\ 10^{-8}$	$3.40\ 10^{-7}$	203.1	44431	**$2.87\ 10^{-14}$**
373	**7.11**	$2.68\ 10^{-7}$	$7.61\ 10^{-8}$	$3.45\ 10^{-7}$	222.8	52650	**$3.83\ 10^{-14}$**
373	**9.66**	$2.68\ 10^{-7}$	$1.15\ 10^{-7}$	$3.84\ 10^{-7}$	168.1	29990	**$4.41\ 10^{-14}$**
373	**11.92**	$1.39\ 10^{-7}$	$8.19\ 10^{-8}$	$2.21\ 10^{-7}$	263.4	72848	**$3.65\ 10^{-14}$**
373	**14.17**	$1.39\ 10^{-7}$	$1.10\ 10^{-7}$	$2.49\ 10^{-7}$	177.6	33624	**$2.76\ 10^{-14}$**
423	**0**	$2.94\ 10^{-6}$	0	$2.94\ 10^{-6}$	2122.6	5808258	**$1.13\ 10^{-15}$**
423	**5.43**	$3.04\ 10^{-7}$	$7.20\ 10^{-8}$	$3.76\ 10^{-7}$	361.2	141732	**$1.88\ 10^{-14}$**
423	**6.27**	$3.04\ 10^{-7}$	$8.63\ 10^{-8}$	$3.91\ 10^{-7}$	292.1	91526	**$2.77\ 10^{-14}$**
423	**8.63**	$3.04\ 10^{-7}$	$1.33\ 10^{-7}$	$4.37\ 10^{-7}$	155.6	25819	**$4.57\ 10^{-14}$**
423	**10.73**	$1.58\ 10^{-7}$	$9.60\ 10^{-8}$	$2.54\ 10^{-7}$	222.9	52385	**$3.85\ 10^{-14}$**
423	**13.75**	$1.58\ 10^{-7}$	$1.48\ 10^{-7}$	$3.07\ 10^{-7}$	143.1	20930	**$2.18\ 10^{-13}$**
473	**0**	$1.65\ 10^{-6}$	0	$1.65\ 10^{-6}$	769.1	697734	**$5.08\ 10^{-15}$**
473	**0**	$3.40\ 10^{-7}$	0	$3.40\ 10^{-7}$	3679.2	14255469	**$5.52\ 10^{-15}$**
473	**5.53**	$3.40\ 10^{-7}$	$9.48\ 10^{-8}$	$4.35\ 10^{-7}$	502.0	273514	**$1.56\ 10^{-14}$**
473	**7.62**	$1.77\ 10^{-7}$	$7.58\ 10^{-8}$	$2.53\ 10^{-7}$	723.0	556992	**$1.65\ 10^{-14}$**
473	**9.47**	$1.77\ 10^{-7}$	$1.05\ 10^{-7}$	$2.82\ 10^{-7}$	334.8	120852	**$2.16\ 10^{-14}$**
523	**0**	$3.75\ 10^{-7}$	0	$3.75\ 10^{-7}$	952.2	965566	**$1.56\ 10^{-14}$**
523	**0**	$5.56\ 10^{-7}$	0	$5.56\ 10^{-7}$	642.1	445253	**$1.47\ 10^{-14}$**
523	**0**	$7.37\ 10^{-7}$	0	$7.37\ 10^{-7}$	487.5	260265	**$1.49\ 10^{-14}$**
523	**0**	$1.10\ 10^{-6}$	0	$1.10\ 10^{-6}$	328.2	121288	**$1.58\ 10^{-14}$**
523	**0**	$1.46\ 10^{-6}$	0	$1.46\ 10^{-6}$	250.1	72229	**$1.67\ 10^{-14}$**
523	**4.13**	$3.75\ 10^{-7}$	$8.23\ 10^{-8}$	$4.58\ 10^{-7}$	458.1	223632	**$2.69\ 10^{-14}$**
523	**6.89**	$1.95\ 10^{-7}$	$8.34\ 10^{-8}$	$2.78\ 10^{-7}$	495.0	260136	**$3.23\ 10^{-14}$**
523	**8.56**	$1.95\ 10^{-7}$	$1.16\ 10^{-7}$	$3.10\ 10^{-7}$	356.4	134496	**$4.12\ 10^{-14}$**
573	**0**	$4.11\ 10^{-7}$	0	$4.11\ 10^{-7}$	344.6	125847	**$3.96\ 10^{-14}$**
573	**0**	$6.09\ 10^{-7}$	0	$6.09\ 10^{-7}$	230.7	57011	**$4.49\ 10^{-14}$**
573	**0**	$8.08\ 10^{-7}$	0	$8.08\ 10^{-7}$	175.5	33379	**$4.48\ 10^{-14}$**
573	**0**	$2.13\ 10^{-7}$	0	$2.13\ 10^{-7}$	653.6	457200	**$4.34\ 10^{-14}$**
573	**0**	$3.72\ 10^{-7}$	0	$3.72\ 10^{-7}$	378.6	151875	**$4.94\ 10^{-14}$**
573	**3.82**	$4.11\ 10^{-7}$	$9.17\ 10^{-8}$	$5.03\ 10^{-7}$	204.8	44856	**$4.85\ 10^{-14}$**
573	**6.37**	$2.13\ 10^{-7}$	$9.31\ 10^{-8}$	$3.06\ 10^{-7}$	282.7	84784	**$5.73\ 10^{-14}$**
573	**7.92**	$2.13\ 10^{-7}$	$1.29\ 10^{-7}$	$3.43\ 10^{-7}$	221.8	52027	**$6.53\ 10^{-14}$**

22DMB							
T (K)	C_{3MP}(mol m^{-3})	débit N_2 (m^3 s^{-1})	débit 3MP (m^3 s^{-1})	débit total (m^3 s^{-1})	μ_1 (s)	μ_2(s^2)	Dc(m^2 s^{-1})
373	**2.35**	2.68 10^{-7}	2.08 10^{-8}	2.89 10^{-7}	201.2	42858	**4.56 10^{-14}**
373	**6.40**	2.68 10^{-7}	6.54 10^{-8}	3.34 10^{-7}	152.8	24790	**4.59 10^{-14}**
423	**2.07**	3.04 10^{-7}	2.36 10^{-8}	3.28 10^{-7}	137.6	21402	**1.72 10^{-14}**
423	**5.64**	3.04 10^{-7}	7.42 10^{-8}	3.79 10^{-7}	93.4	9228	**4.60 10^{-14}**
473	**0**	5.04 10^{-7}	0	5.04 10^{-7}	3601.8	20721240	**2.54 10^{-16}**
473	**0**	1.65 10^{-6}	0	1.65 10^{-6}	913.8	1429200	**8.29 10^{-16}**
473	**1.85**	3.40 10^{-7}	2.64 10^{-8}	3.67 10^{-7}	711.0	772488	**1.36 10^{-15}**
473	**4.92**	3.40 10^{-7}	8.04 10^{-8}	4.21 10^{-7}	177.4	52218	**3.25 10^{-15}**
523	**0**	3.76 10^{-7}	0	3.76 10^{-7}	1407.0	2492927	**1.66 10^{-15}**
523	**1.77**	3.76 10^{-7}	3.10 10^{-8}	4.07 10^{-7}	775.5	789865	**2.21 10^{-15}**
523	**4.56**	3.76 10^{-7}	9.18 10^{-8}	4.68 10^{-7}	352.6	175608	**3.32 10^{-15}**
573	**0**	4.12 10^{-7}	0	4.12 10^{-7}	516.4	345121	**5.14 10^{-15}**
573	**1.32**	4.12 10^{-7}	2.73 10^{-8}	4.40 10^{-7}	362.5	164801	**5.41 10^{-15}**
573	**2.34**	4.12 10^{-7}	5.10 10^{-8}	4.63 10^{-7}	295.3	105833	**7.78 10^{-15}**
573	**4.17**	4.12 10^{-7}	1.01 10^{-7}	5.13 10^{-7}	230.4	68843	**6.71 10^{-15}**