



HAL
open science

ÉTUDE D'UN PROCÉDÉ D'ADSORPTION TSA (Temperature Swing Adsorption) À CHAUFFAGE ET REFROIDISSEMENT INDIRECTS

Marc Clausse

► **To cite this version:**

Marc Clausse. ÉTUDE D'UN PROCÉDÉ D'ADSORPTION TSA (Temperature Swing Adsorption) À CHAUFFAGE ET REFROIDISSEMENT INDIRECTS. Energie électrique. Conservatoire national des arts et métiers - CNAM, 2003. Français. NNT: . tel-00011559

HAL Id: tel-00011559

<https://theses.hal.science/tel-00011559>

Submitted on 8 Feb 2006

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

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

THÈSE

présentée devant

LE CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET MÉTIERS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR

par

Marc CLAUSSE

(Ingénieur INSA-Lyon)

ÉTUDE D'UN PROCÉDÉ D'ADSORPTION TSA (Temperature Swing Adsorption) À CHAUFFAGE ET REFROIDISSEMENT INDIRECTS

Soutenue le : 9 décembre 2003

Jury

Président

G. BARON **Professeur, Université Libre de Bruxelles**

Rapporteurs

G. GRÉVILLOT **Directeur de Recherche, Institut National Polytechnique de Lorraine**
P. LE CLOIREC **Professeur, École des Mines de Nantes**

Examineurs

F. MEUNIER **Professeur, Cnam (Directeur de thèse)**
J. BONJOUR **Maître de Conférences, Cnam (Co-encadrant)**

AVANT-PROPOS

Ce travail s'est déroulé au Conservatoire National des Arts et Métiers au sein du Laboratoire du Froid, dirigé par le Monsieur le Professeur Francis Meunier. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour avoir assuré la direction de ce travail. Ses précieux conseils et son appui m'ont été d'une grande utilité tout au long de ces trois années.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Jocelyn Bonjour, Maître de Conférences au Cnam, pour avoir accepté de co-encadrer ce travail. Sa disponibilité, ses conseils avisés, et l'intérêt constant qu'il a porté à cette étude m'ont été particulièrement précieux pour mener à bien ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Georges Grévillet, Directeur de Recherche au CNRS et à Monsieur Pierre Le Cloirec, Professeur à l'École des Mines de Nantes, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être rapporteurs de ce mémoire.

Je tiens à remercier Monsieur Gino Baron, Professeur à l'Université Libre de Bruxelles, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Que tous mes camarades de Laboratoire, chercheurs, techniciens, secrétaires trouvent ici l'expression de mon amicale sympathie. Ces remerciements s'adressent en particulier à Messieurs Cédric Fradin, Gérard Pelfrene, Ilandirayane Settouraman et Cyril Toubanc pour leur aide et leurs nombreux conseils techniques.

Je tiens également à remercier le personnel du LIMSI à Orsay, et en particulier Jean-Bertrand Chalfen, pour leur accueil et pour le temps qu'ils m'ont consacré.

Ce travail a pu être mené à bien en partie grâce à l'aide et au soutien permanent que m'a prodigués Annick. Qu'elle sache que je lui en suis très vivement reconnaissant. De même, je tiens à remercier Véronique Palabost pour son soutien et son amitié.

Enfin, nombreuses sont les personnes qui mériteraient des remerciements pour le soutien qu'elles m'ont procuré, en particulier au cours des derniers mois de préparation de ce mémoire. Elles comprendront qu'elles ne peuvent figurer dans cet avant-propos, mais toutes connaissent l'amitié que je leur porte.

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS.....	3
SOMMAIRE.....	5
NOMENCLATURE.....	11
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	15
CHAPITRE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	19
CHAPITRE 2 : APPROCHE EXPÉRIMENTALE.....	51
CHAPITRE 3 : APPROCHE NUMÉRIQUE.....	85
CHAPITRE 4 : PERSPECTIVES.....	133
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	149
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	153
ANNEXES.....	159

CHAPITRE 1

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1 Introduction	21
2 Adsorbants	21
2.1 CHARBON ACTIF	21
2.2 ZEOLITHES	22
2.3 AUTRES ADSORBANTS	22
3 Isothermes d'adsorption	23
3.1 ISOTHERMES D'ADSORPTION EN MONOCONSTITUANT	23
3.1.1 <i>Approche cinétique</i>	24
3.1.2 <i>Approche thermodynamique</i>	25
3.1.3 <i>Approche par la théorie du potentiel</i>	26
3.1.4 <i>Approche pratique</i>	26
3.1.5 <i>Adsorption hétérogène</i>	26
3.2 ISOTHERMES D'ADSORPTION EN MULTICONSTITUANTS	28
3.2.1 <i>Généralités</i>	28
3.2.2 <i>Théorie IAS</i>	28
3.3 APPLICATION A L'ÉTUDE	31
3.3.1 <i>Contexte de l'étude</i>	31
3.3.2 <i>Choix de l'isotherme</i>	32
3.3.3 <i>Résultats en monoconstituant</i>	33
3.3.4 <i>Résultats en multiconstituants</i>	34
4 Transferts de masse et de chaleur dans l'adsorbant.....	34
4.1 MECANISMES DE TRANSFERT DE MASSE	35
4.1.1 <i>Calcul du coefficient de dispersion axiale</i>	36
4.1.2 <i>Transfert de matière dans le film (transfert externe)</i>	37
4.1.3 <i>Transfert de matière dans l'adsorbant (transfert interne)</i>	37
4.1.4 <i>Approche pratique du transfert de matière dans un adsorbant</i>	41
4.2 TRANSFERT DE CHALEUR.....	42
5 Les procédés d'adsorption en cycle	43
5.1 PRESENTATION DES DIFFERENTS CYCLES D'ADSORPTION	43
5.2 ADSORPTION MODULEE EN PRESSION (AMP OU PSA)	45
5.3 ADSORPTION MODULEE EN TEMPERATURE (AMT OU TSA).....	46
5.3.1 <i>Le cycle TSA</i>	46
5.3.2 <i>Avantages et inconvénients du TSA</i>	48
5.3.3 <i>Améliorations du procédé TSA</i>	48
6 Conclusion	49

CHAPITRE 2

APPROCHE EXPÉRIMENTALE

1 Introduction	53
2 Installation expérimentale	54
2.1 ADSORBEUR	54
2.2 CIRCUITS FLUIDIQUES.....	55
2.3 APPAREILS D'ANALYSE ET DE MESURES	56
2.4 PRESENTATION DES DIFFERENTES PHASES DU PROCEDE	57
3 Comportement thermique de l'échangeur	58
3.1 PHASE DE CHAUFFAGE.....	58
3.2 PHASE DE REFROIDISSEMENT.....	59
3.2.1 <i>Étude en opération unitaire</i>	59
3.2.2 <i>Étude en cycle</i>	62
4 Étude en monoconstituant	63
4.1 RESULTATS POUR L'ETHANE	63
4.1.1 <i>Influence de la fraction molaire en entrée</i>	65
4.1.2 <i>Influence de la température de désorption</i>	65
4.2 RESULTATS POUR LE DIOXYDE DE CARBONE	66
4.2.1 <i>Adsorption</i>	66
4.2.2 <i>Désorption</i>	67
4.2.3 <i>Résultats en cycle</i>	67
4.3 ÉTUDE THERMODYNAMIQUE	68
4.3.1 <i>Cas d'un procédé TSA</i>	69
4.3.2 <i>Cas d'un procédé PSA</i>	73
5 Étude en multiconstituants	74
5.1 RESULTATS EN ADSORPTION.....	74
5.2 PROTOCOLES DE DESORPTION.....	77
5.3 RESULTATS EN CYCLE	79
5.4 BILAN ENERGETIQUE	81
6 Conclusion	82

CHAPITRE 3

APPROCHE NUMÉRIQUE

1 Introduction	87
2 Modélisation	87
2.1 ÉQUATIONS DU MODELE	87
2.2 DISCRETISATION	90
2.3 VALIDATION ET INFLUENCE DES PARAMETRES AJUSTABLES POUR L' ADSORPTION	90
2.4 VALIDATION POUR LA DESORPTION	93
3 Étude de la phase d'adsorption	94
3.1 COMPORTEMENT LOCAL D'UN ADSORBEUR ADIABATIQUE	95
3.2 ÉTUDE LOCALE D'UN ADSORBEUR A REFROIDISSEMENT INDIRECT ET COMPARAISON AVEC UN ADSORBEUR ADIABATIQUE	97
3.2.1 <i>Cas de référence</i>	98
3.2.2 <i>Influence de la température d'alimentation</i>	100
3.2.3 <i>Influence de la température initiale</i>	102
3.2.4 <i>Critère d'omission pour le pré-refroidissement</i>	103
4 Étude de la phase de désorption.....	107
4.1 COMPORTEMENT LOCAL D'UN ADSORBEUR ADIABATIQUE	107
4.2 ÉTUDE LOCALE D'UN ADSORBEUR A CHAUFFAGE INDIRECT ET COMPARAISON AVEC UN ADSORBEUR ADIABATIQUE	108
4.2.1 <i>Cas de référence</i>	108
4.2.2 <i>Influence de la température de désorption</i>	111
4.2.3 <i>Influence du débit de purge</i>	114
5 Étude en cycle.....	117
5.1 MONOCONSTITUANT	117
5.1.1 <i>Effet de la température de désorption</i>	118
5.1.2 <i>Effet du débit de purge au cours de la régénération</i>	119
5.2 MULTICONSTITUANTS	120
5.2.1 <i>Effet de la température de désorption</i>	122
5.2.2 <i>Influence du débit de pré-chauffage</i>	126
5.2.3 <i>Effet du débit de régénération</i>	127
6 Conclusion	130

CHAPITRE 4

PERSPECTIVES

1	Introduction	135
2	Gestion du procédé en multi-lits	135
2.1	PRESENTATION	135
2.2	FAISABILITE : APPROCHE EXPERIMENTALE	135
2.3	SIMULATION NUMERIQUE.....	138
2.3.1	<i>Discrétisation</i>	138
2.3.2	<i>Résultats</i>	139
3	Perspectives d'application au traitement des COV	140
3.1	ÉTUDE PRELIMINAIRE	140
3.1.1	<i>Isotherme d'adsorption</i>	140
3.1.2	<i>Désorption</i>	141
3.2	CONDUITE DE CYCLE.....	143
3.2.1	<i>Conditions opératoires et critères de fin de phase</i>	143
3.2.2	<i>Résultats</i>	145
4	Conclusion	147

NOMENCLATURE

Notations latines

A	aire d'adsorbant	m^2
\bar{A}	aire d'adsorbant par mole de composé adsorbé	m^2/mol
a	surface volumique	m^2/m^3
b	constante d'affinité	Pa^{-1}
C	concentration en phase gazeuse	mol/m^3
c_p	capacité thermique massique à pression constante	$J/kg.K$
\bar{c}_p	capacité thermique molaire à pression constante	$J/mol.K$
\bar{c}_v	capacité thermique molaire à volume constant	$J/mol.K$
D	diffusivité	m^2/s
D_{ax}	coefficient de dispersion axiale	m^2/s
D_e	diffusivité effective	m^2/s
D_m	diffusivité moléculaire	m^2/s
D_s	diffusivité de surface	m^2/s
d	diamètre	m
d_p	diamètre des billes d'adsorbant	m
E	énergie d'interaction entre l'adsorbant et la molécule adsorbée	J/mol
E_s	énergie d'activation de la diffusion de surface	J
f	fugacité	Pa
G	enthalpie libre	J
\bar{G}	enthalpie libre molaire	J/mol
g	accélération de la pesanteur	m^2/s
H	hauteur de la colonne	m
\bar{h}	enthalpie molaire	J/mol
h	coefficient d'échange thermique convectif	$W/m^2.K$
J	flux de matière	$mol/m^2.s$
KS	coefficient d'échange global	W/K
k	coefficient de cinétique	s^{-1}
k_b	constante de Boltzmann ($1,380.10^{-23}$)	J/K
k_f	coefficient de transfert de masse	m/s
\bar{M}	masse molaire	kg/mol
\dot{m}	débit masse	kg/s
n	concentration en phase adsorbée	mol/kg_{ads}

P	pression	Pa
\bar{Q}	énergie thermique molaire	J/mol
Q	énergie d'activation pour la désorption	J
\dot{Q}	flux thermique	W
R	constante des gaz parfait (8,314)	J/mol.K
r	rayon	m
S	entropie	J/K
\bar{s}	entropie molaire	J/mol.K
T	température	K
t	temps	s
U	énergie interne	J
u	vitesse interstitielle	m/s
\bar{u}	vitesse débitante	m/s
\bar{W}	énergie mécanique molaire	J/mol
x	fraction molaire en phase adsorbée	
y	fraction molaire en phase gazeuse	
z	coordonnée spatiale	m

Notations grecques

β	coefficient de dilatation volumique d'un gaz à pression constante	K^{-1}
γ	coefficient d'activité	
γ	rapport des capacités thermiques d'un gaz parfait	
δ	taux de compression	
Δ	variation	
$\Delta\bar{H}$	chaleur isostérique d'adsorption/désorption molaire	J/mol
η	rendement	
η_{ail}	rendement de la surface ailetée	
η_{th}	rendement thermodynamique	
ε	porosité	
θ	taux de recouvrement	
θ_c	facteur de Carnot	
λ	libre parcours moyen	m
λ	conductivité thermique	W/m.K

μ	potentiel chimique	J/mol
μ	viscosité dynamique	Pa.s
ν	viscosité cinématique	m ² /s
π	pression d'étalement	J/m ²
ρ	masse volumique	kg/m ³
Σ	surface d'échange thermique par mètre de colonne	m ² /m
σ	diamètre de collision	m
τ	tortuosité	

Nombres sans dimension

$(Bi)_m$	nombre de Biot massique	$\frac{k_f r_p}{D_e}$
Gr	nombre de Grashof	$\frac{g\beta d^3 \Delta T}{\nu^2}$
Kn	nombre de Knudsen	$\frac{\lambda}{d}$
Nu	nombre de Nusselt	$\frac{hd}{\lambda}$
Pe	nombre de Peclet	$\frac{2r \mu}{\rho D_{ax}}$
Pr	nombre de Prandtl	$\frac{\mu c_p}{\lambda}$
Re	nombre de Reynolds	$\frac{\rho u d}{\mu}$
Sc	nombre de Schmidt	$\frac{\mu}{\rho D_m}$
Sh	nombre de Sherwood	$\frac{k_f d}{D_m}$

Indices et exposants

a	phase adsorbée
ads	adsorbant
alim	alimentation
amb	ambient
atm	atmosphérique

b	pore
c	critique
des	désorption
e	eau
eff	effectif
ent	entrée
gaz	gaz
grain	grain d'adsorbant
i, j	composé i, j
init	initial
is	isentropique
k	knudsen
lit	lit
m	mélange
moy	moyenne
mur	paroi
plat	plateau
ref	état de référence
refroid	refroidissement
s	surface
sat	saturation
sol	solide
sor	sortie
t	total
t	paramètre isotherme de Toth et Langmuir-Freundlich
trans	transvasement
*	réduit
~	adimensionnel

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La séparation de mélanges gazeux est une opération de première importance dans l'industrie. En effet, elle couvre des domaines aussi larges que la production de gaz pur (azote, oxygène, etc.), la séparation d'isomère (propane-propylène) ou la dépollution d'effluents contaminés par des solvants. Trois types de procédés sont principalement utilisés : la distillation cryogénique, l'adsorption et les procédés membranaires. En terme de pureté du produit, la cryogénie et l'adsorption offrent de meilleures performances que les procédés membranaires. En terme de coût d'installation, les procédés cryogéniques et membranaires présentent des coûts d'investissement élevés par rapport aux procédés par adsorption (Mersmann *et al.*, 2000). Cependant, l'augmentation du coût d'investissement en fonction de la taille de l'installation est favorable au procédé cryogénique, si bien qu'il reste le procédé de prédilection pour les grosses installations de production de gaz ultra-pur. L'adsorption reste donc un procédé avantageux pour la production de gaz dans le cas d'installation de taille moyenne. De plus, l'adsorption est un des procédés les plus couramment utilisés pour la dépollution d'effluent gazeux, en particulier pour la capture des COV, Composés Organiques Volatils, (Le Cloirec, 1998).

Pour fonctionner, les procédés d'adsorption alternent des phases d'adsorption et de désorption, cette dernière permettant de régénérer l'adsorbant. Le mode de désorption permet de distinguer deux grandes familles de procédés d'adsorption pour le traitement d'effluents gazeux. La première est la famille des procédés d'adsorption modulée en pression (AMP ou PSA pour Pressure Swing Adsorption). Les procédés PSA sont principalement utilisés pour la production de gaz purs comme la production d'azote à partir de l'air. La deuxième famille est celle des procédés d'adsorption modulée en température (AMT ou TSA pour Temperature Swing Adsorption). Les procédés TSA sont quant à eux principalement utilisés pour la dépollution d'effluents gazeux, le chauffage permettant de désorber plus facilement que la variation de pression les composés fortement adsorbés comme les composés organiques volatils. Le procédé développé dans ce travail appartient à cette dernière famille.

Les procédés TSA souffrent de deux inconvénients majeurs : des temps de désorption longs à cause du temps nécessaire au chauffage de l'adsorbant et des consommations énergétiques importantes. Afin d'améliorer les performances des procédés TSA, des nouveaux moyens de chauffage (effet Joule, infra-rouge, etc.) ont été testés. Bien qu'aboutissant à un gain de performance, ces méthodes présentent le désavantage de faire appel à de l'énergie électrique, considérée comme une énergie noble, pour effectuer une opération de chauffage.

Le procédé TSA proposé dans ce travail utilise un adsorbant muni d'un échangeur interne. Cet échangeur interne permet de chauffer l'adsorbant par condensation de vapeur lors de la phase de désorption. Il permet également la circulation d'eau pour refroidir rapidement l'adsorbant après la phase de chauffage et pour limiter les augmentations de température dues à l'adsorption des composés. Notre objectif est ainsi de montrer la faisabilité d'un tel procédé à chauffage et refroidissement indirects et d'en comprendre le fonctionnement tout en le comparant avec un procédé TSA classique.

Pour ce faire, le chapitre 1 est consacré à une étude bibliographique présentant les différents procédés d'adsorption (en particulier TSA), et les phénomènes physiques les régissant.

Dans le deuxième chapitre, l'installation expérimentale est décrite. Ce dispositif permet l'obtention de courbes de perçage en phase d'adsorption et de désorption ainsi qu'un suivi des températures de l'adsorbant et la mesure de l'énergie calorifique nécessaire au chauffage. Des

expériences ont été réalisées avec un seul composé adsorbable et en mélange, ainsi qu'en opération unitaire et en cycle.

La modélisation numérique de ce procédé est présentée dans le chapitre 3. Cette modélisation a deux objectifs : étudier le comportement local de l'adsorbeur pour souligner les différences par rapport à un adsorbeur TSA à désorption par balayage de gaz chaud et d'effectuer une étude de sensibilité sur quelques paramètres comme la température de désorption ou les débits de purge. Le modèle a également été utilisé pour simuler la conduite de cycle sous différentes conditions opératoires.

Dans le dernier chapitre, deux perspectives sont présentées. L'une concerne une première approche de la gestion en multi-lits de cet adsorbeur, tandis que la seconde constitue une pré-étude pour l'application de cet adsorbeur à la capture de COV.

CHAPITRE 1

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1 Introduction	21
2 Adsorbants	21
2.1 CHARBON ACTIF	21
2.2 ZEOLITHES	22
2.3 AUTRES ADSORBANTS.....	22
3 Isothermes d'adsorption.....	23
3.1 ISOTHERMES D'ADSORPTION EN MONOCONSTITUANT	23
3.1.1 <i>Approche cinétique</i>	24
3.1.2 <i>Approche thermodynamique</i>	25
3.1.3 <i>Approche par la théorie du potentiel</i>	26
3.1.4 <i>Approche pratique</i>	26
3.1.5 <i>Adsorption hétérogène</i>	26
3.2 ISOTHERMES D'ADSORPTION EN MULTICONSTITUANTS	28
3.2.1 <i>Généralités</i>	28
3.2.2 <i>Théorie IAS</i>	28
3.3 APPLICATION A L'ETUDE	31
3.3.1 <i>Contexte de l'étude</i>	31
3.3.2 <i>Choix de l'isotherme</i>	32
3.3.3 <i>Résultats en monoconstituant</i>	33
3.3.4 <i>Résultats en multiconstituants</i>	34
4 Transferts de masse et de chaleur dans l'adsorbant	34
4.1 MECANISMES DE TRANSFERT DE MASSE.....	35
4.1.1 <i>Calcul du coefficient de dispersion axiale</i>	36
4.1.2 <i>Transfert de matière dans le film (transfert externe)</i>	37
4.1.3 <i>Transfert de matière dans l'adsorbant (transfert interne)</i>	37
4.1.4 <i>Approche pratique du transfert de matière dans un adsorbant</i>	41
4.2 TRANSFERT DE CHALEUR	42
5 Les procédés d'adsorption en cycle	43
5.1 PRESENTATION DES DIFFERENTS CYCLES D'ADSORPTION.....	43
5.2 ADSORPTION MODULEE EN PRESSION (AMP OU PSA).....	45
5.3 ADSORPTION MODULEE EN TEMPERATURE (AMT OU TSA)	46
5.3.1 <i>Le cycle TSA</i>	46
5.3.2 <i>Avantages et inconvénients du TSA</i>	48
5.3.3 <i>Améliorations du procédé TSA</i>	48
6 Conclusion.....	49

1 Introduction

Par le terme adsorption, on désigne la fixation de molécules d'un fluide (adsorbat) à la surface d'un solide (adsorbant). On distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption, où les forces liant l'adsorbat à l'adsorbant sont intermoléculaires (Van Der Waals) ou électrostatiques, et l'adsorption chimique ou chimisorption où il se produit une réaction chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant (force de covalence). La fixation de l'adsorbat sur l'adsorbant s'accompagne d'un dégagement de chaleur appelé chaleur d'adsorption. L'opération de libération de l'adsorbat, appelée désorption, est quant à elle endothermique.

Pour la séparation/purification des gaz, on utilise l'adsorption physique car, l'énergie de liaison étant plus faible, la désorption (ou régénération) de l'adsorbant est facilitée. Cela permet d'utiliser l'adsorbant de manière cyclique (une phase d'adsorption et une phase de désorption), on parle alors d'adsorption en cycle.

Ce chapitre présente brièvement les différents phénomènes nécessaires à l'étude de l'adsorption. Après une présentation générale sur les adsorbants, les équilibres d'adsorption permettant de décrire les variations des quantités adsorbées en fonction de différents paramètres (température, pression, nature du gaz, etc.) sont présentés. Dans une deuxième partie, les différents modes de transferts de masse et de chaleur entre la phase gazeuse et la phase adsorbée sont décrits. Enfin, les différentes opérations d'adsorption en cycle sont abordées avec une attention particulière pour l'Adsorption Modulée en Température (AMT ou TSA, Temperature Swing Adsorption) dont les avantages et inconvénients sont décrits. De nouveaux procédés AMT et en particulier celui qui est l'objet de cette étude, sont brièvement présentés.

Les informations générales relatives à ce chapitre proviennent des ouvrages de Ruthven (1984), Yang (1997), Do (1998) et Humphrey et Keller (2001), et de l'article de Dąbrowski (2001).

2 Adsorbants

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de 100 m²/g et jusqu'à plus de 1000 m²/g) afin de maximiser la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse d'adsorbant). Selon la norme IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les pores sont classés selon leur diamètre (d), en macropores (d > 50 nm), mésopores (2 < d < 50 nm), et micropores (d < 2 nm). Il existe de nombreuses variétés d'adsorbant, tout matériau poreux pouvant être utilisé. Le choix se fera en fonction de l'adsorbat et/ou du type d'opération désirée.

2.1 Charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé industriellement. Il est caractérisé par une surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau. Il peut ainsi être utilisé pour des opérations de séparation/purification de gaz sans déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants. L'énergie de liaison adsorbat/adsorbant est généralement plus faible pour le charbon actif que pour les autres adsorbants, ce qui diminue la quantité d'énergie nécessaire pour la phase de régénération.

Le charbon actif présente une faible sélectivité (capacité à séparer deux composés) par rapport aux autres adsorbants du fait de sa large distribution de tailles de pores. Cependant cette grande distribution permet d'adsorber de nombreuses espèces chimiques en particuliers les composés organiques volatiles (COV).

2.2 Zéolithes

Les zéolithes sont des cristaux poreux d'aluminosilicates. La structure primaire consiste en un assemblage de tétraèdres de SiO_4 et d' AlO_4 . Ces éléments s'assemblent par la mise en commun d'atomes d'oxygène pour former une structure secondaire qui peut être sous forme de cubes, d'octaèdres, etc. La structure finale de la zéolithe consiste en un assemblage de ces unités secondaires en une structure cristalline régulière comme représenté sur la figure 1.1 pour la faujasite qui est la structure des zéolithes de type X et Y. La zéolithe de type X a un rapport Si/Al de 1 à 1,5 alors que pour la Y ce rapport est de 1,5 à 3,0.

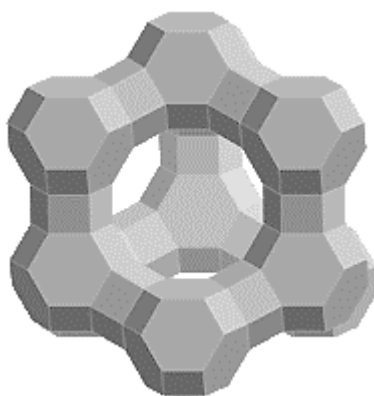


Figure 1.1 : Structure de la faujasite (zéolithe type X et Y)

Les atomes de Si ou Al sont positionnés sur les sommets et les atomes d'oxygène au milieu des arêtes. La taille de l'ouverture principale est fixée par une couronne d'atome d'oxygène (12 dans le cas de la faujasite). En plus des éléments Si, Al et O, on trouve des cations de type alcalin ou alcalino-terreux pour compenser la charge électrique des ions aluminium qui ont une charge égale à -1 chacun. Ces cations modifient la taille de l'ouverture en fonction de leur propre taille. Les zéolithes étant des réseaux cristallins bien définis, elles se comportent comme des tamis moléculaires, les molécules de taille supérieure à l'ouverture ne pouvant pénétrer.

Du fait de leur nature polaire, les zéolithes sont utilisées pour la séparation de composés eux-même polaires. On peut citer par exemple la production d'oxygène et d'azote à partir de l'air, l'azote étant préférentiellement adsorbé à l'oxygène. Les propriétés de tamis moléculaire sont également utilisées, par exemple pour la séparation des paraffines branchées et linéaires.

2.3 Autres adsorbants

En plus des deux types d'adsorbant présentés dans les paragraphes précédents, de nombreux autres adsorbants existent. On peut citer par exemple le gel de silice et l'alumine activée, utilisés principalement pour la déshumidification d'effluents gazeux du fait de leur grande affinité pour l'eau tout en ayant des énergies de liaison faibles permettant une régénération moins coûteuse en énergie par rapport aux zéolithes.

3 Isothermes d'adsorption

L'adsorption d'un constituant sur un adsorbant dépend de sa pression et dans le cas de l'adsorption multiconstituants, de la présence des autres composés. La relation d'équilibre entre la quantité de composant adsorbé et ces paramètres à température constante est appelée isotherme d'adsorption.

3.1 Isothermes d'adsorption en monoconstituant

Il existe cinq types d'isothermes d'adsorption selon la classification BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller). Les évolutions de la quantité adsorbée en fonction de la pression sont représentées pour les différents types d'isotherme sur la figure 1.2. L'isotherme de type I correspond à une isotherme de type Langmuir, c'est à dire à une adsorption monocouche. Elle est également appelée favorable car des quantités importantes peuvent être adsorbées à faible pression partielle. L'isotherme de type II illustre l'adsorption de type BET (Brunauer, Emmett, Teller) ou multicouches. L'isotherme de type III correspond à une adsorption dite défavorable, les quantités adsorbées sont faibles aux basses pressions partielles. L'augmentation aux fortes pressions est due à la condensation capillaire dans les mésopores. L'isotherme de type IV peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbant à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbant et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre molécules adsorbées. L'isotherme de type V traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbant et le solide étant faible. Les phénomènes d'hystérésis pouvant apparaître entre l'isotherme d'adsorption et celle de désorption ne sont pas représentés.

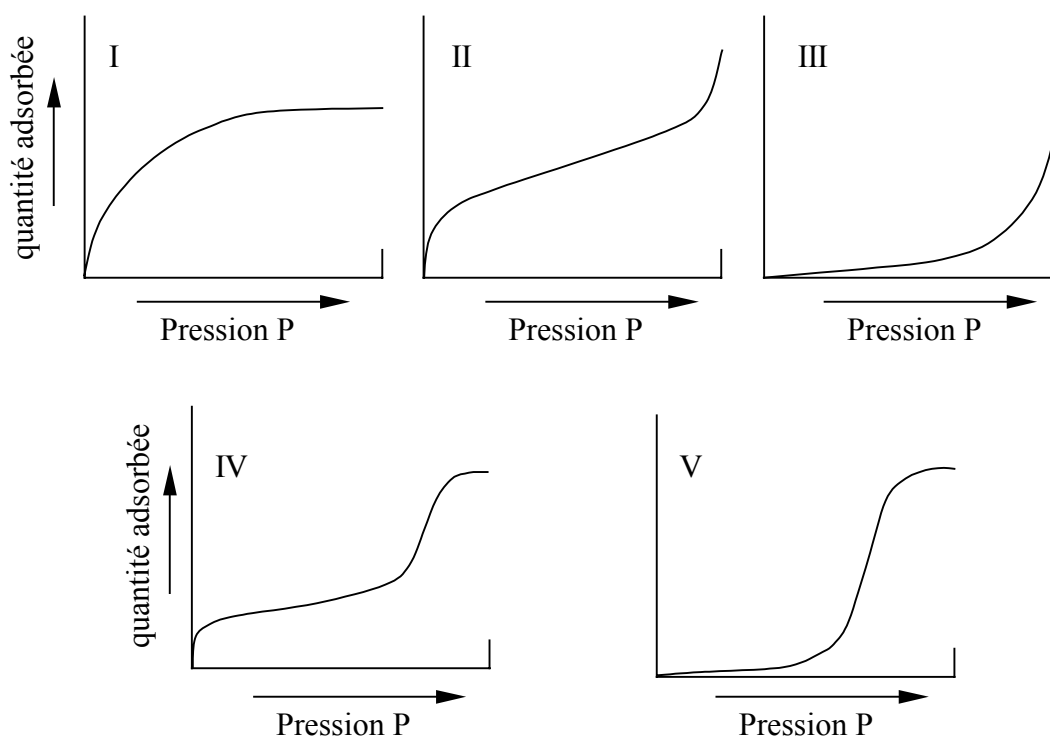


Figure 1.2 : Les cinq types d'isothermes d'adsorption selon la classification BDDT

La température a également une influence sur la quantité adsorbée. Cette quantité diminue avec l'augmentation de la température à pression relative constante. Le tracé d'isothermes à différentes températures permet de représenter cette dépendance (figure 1.3).

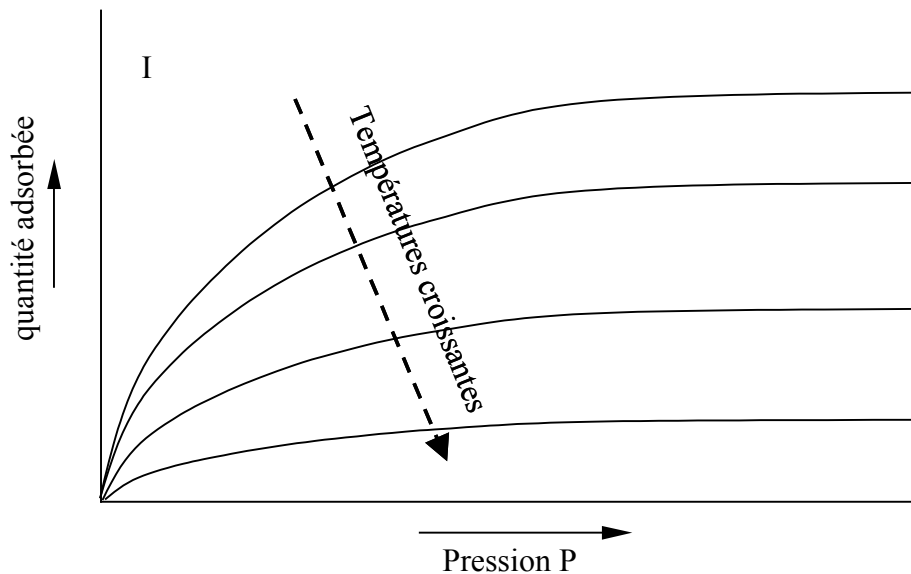


Figure 1.3 : Influence de la température sur les isothermes

Il existe différentes approches permettant d'obtenir les équations des isothermes.

3.1.1 Approche cinétique

L'approche cinétique fut proposée par Langmuir. Elle suppose que lorsque le système est à l'équilibre, le taux d'adsorption (qui est le taux de collision des molécules avec la surface du solide multiplié par le coefficient d'accommodation, représentant la probabilité que la molécule reste fixée sur la surface) est égal au taux de désorption. L'égalité de ces deux taux permet d'aboutir à l'équation de l'isotherme de Langmuir :

$$n = n_{\text{sat}} \frac{b(T)P}{1 + b(T)P} \quad (1.1)$$

avec

$$b(T) = b_{\infty} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (1.2)$$

où n est la quantité de composant adsorbée en mol/kg_{ads} et n_{sat} cette même quantité à saturation. Le paramètre b (Pa⁻¹) est appelé constante d'affinité. Les autres hypothèses permettant d'aboutir à cette équation sont :

- les molécules sont adsorbées sur des sites définis et localisés,
- chaque site ne peut contenir qu'une seule molécule,
- l'énergie d'adsorption est constante pour tous les sites,
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées,
- l'adsorption est monocouche.

3.1.2 Approche thermodynamique

L'approche de Gibbs permet de décrire les équilibres d'adsorption par la thermodynamique. Cette théorie est basée sur une analogie avec les équilibres thermodynamiques entre phases, la pression et le volume étant remplacés par la pression d'étalement (π) et l'aire de la surface (A) respectivement. Ceci aboutit à l'équation de Gibbs pour une surface plane :

$$-Ad\pi - SdT + \sum_{i=1}^n n_i d\mu_i = 0 \quad (1.3)$$

Pour un seul composant adsorbable, l'équation de l'isotherme d'adsorption de Gibbs s'écrit :

$$-Ad\pi + nd\mu = 0 \quad (1.4)$$

À l'équilibre le potentiel chimique de la phase adsorbée est égal à celui de la phase gazeuse. Si la phase gazeuse est supposée idéale, on aboutit alors à l'équation suivante :

$$\left(\frac{d\pi}{d \ln P} \right)_T = \frac{n}{A} RT \quad (1.5)$$

Cette équation permet de relier la quantité adsorbée, la pression partielle et la pression d'étalement du composé. En utilisant une équation d'état reliant la pression d'étalement et la quantité adsorbée, l'équation (1.3) peut être intégrée pour donner l'équation de l'isotherme. Ces équations d'état sont analogues à celles des gaz (gaz parfaits, réels, ou équation du Viriel, etc.) et permettent d'obtenir différentes isothermes prenant en compte diverses interactions entre les molécules adsorbées. Par exemple, on peut utiliser l'équation d'état de type Van der Waals suivante :

$$\left(\pi + \frac{a}{\sigma^2} \right) (\sigma - \sigma_0) = RT \quad (1.6)$$

On obtient alors l'isotherme de Hill de Boer :

$$bP = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-c\theta) \quad (1.7)$$

avec

$$b = b_{\infty} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right), \quad c = \frac{2a}{RT\sigma_0} = \frac{zw}{RT} \quad (1.8)$$

où $\theta = (n/n_{\text{sat}})$ est le taux de recouvrement, z le nombre de coordination et w l'énergie d'interaction entre molécules adsorbées ($w > 0$ correspond à une attraction et $w < 0$ à une répulsion). Cette équation permet de rendre compte des interactions entre molécules adsorbées et du phénomène d'adsorption mobile (déplacement des molécules d'adsorbat d'un site d'adsorption à l'autre). Cependant, comme la plupart des équations obtenues par l'approche thermodynamique, la quantité adsorbée apparaît implicitement dans l'équation et le calcul de sa valeur nécessite une résolution supplémentaire.

3.1.3 Approche par la théorie du potentiel

La représentation de l'adsorption par ce modèle est basée sur l'approche du remplissage de volume avec l'application de la théorie du potentiel de Polanyi. Avec cette approche, on considère que les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant sont déterminées par un champ de potentiel et que le volume d'adsorbat est uniquement fonction du potentiel de ce champ. Cette théorie a donné naissance aux isothermes de type Dubinin.

3.1.4 Approche pratique

Il est fréquent que les isothermes dérivées des approches théoriques ne rendent pas bien compte des résultats de l'expérience du fait de la complexité des adsorbants. C'est notamment le cas avec l'isotherme de Langmuir dont les hypothèses sont trop réductrices. De ce fait, de nombreuses isothermes basées sur des approches semi-empiriques et s'inspirant de la forme de l'isotherme de Langmuir ont été proposées. On trouve notamment les isothermes de Langmuir-Freundlich et Toth qui sont fréquemment utilisées. Leurs équations s'écrivent respectivement :

$$n = n_{\text{sat}} \frac{(bP)^{1/t}}{1 + (bP)^{1/t}} \quad (1.9)$$

$$n = n_{\text{sat}} \frac{bP}{(1 + (bP)^t)^{1/t}} \quad (1.10)$$

où t est un paramètre différent pour chaque équation.

3.1.5 Adsorption hétérogène

Dans la pratique, l'adsorption est un phénomène complexe du fait que la structure de l'adsorbant est complexe en particulier pour les charbons actifs. Cette complexité se traduit par une hétérogénéité des interactions adsorbat-adsorbant. Ainsi, il a été constaté que la chaleur d'adsorption diminue avec l'augmentation du taux de recouvrement du fait de l'existence de sites d'adsorption de hautes (remplis en premier) et de basses énergies. Le degré d'hétérogénéité peut être décrit en supposant que l'énergie d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant est régie par une fonction de distribution.

Deux méthodes existent pour décrire la topographie de la surface. Pour la première, il est supposé que les zones de différentes énergies sont aléatoirement réparties. Le taux de recouvrement total (sur toute la surface) θ est alors donné par l'expression suivante :

$$\theta = \int_D \theta_L(P, T, E, u, \theta) F(E) dE \quad (1.11)$$

où θ_L est l'isotherme locale (c'est à dire l'isotherme valable pour une surface où l'énergie entre la surface et l'adsorbat vaut E), u l'énergie d'interaction entre les molécules adsorbées et $F(E)$ la fonction de distribution de l'énergie, $F(E)dE$ étant la fraction des surfaces ayant une énergie entre E et $E+dE$. On peut constater dans l'équation (1.11) que θ_L dépend de θ du fait de l'interaction entre les différents sites de différentes énergies.

Pour la seconde méthode, le solide est composé de « patches » dans lesquels tous les sites d'énergie identiques sont regroupés. Il n'y a pas d'interactions entre les « patches » (figure 1.4). Le taux de recouvrement total est donné par :

$$\theta = \int_D \theta_L(P, T, E, u) F(E) dE \quad (1.12)$$

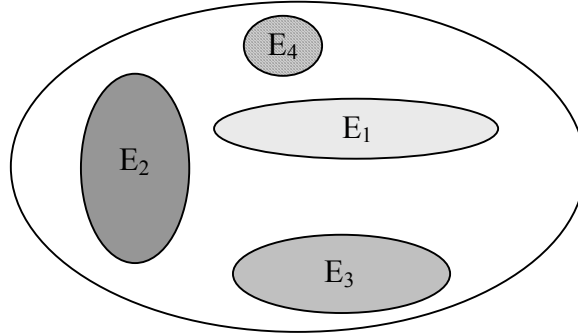


Figure 1.4 : Schéma de la topographie d'une surface composée où les sites d'énergie sont regroupés en « patches »

Si la distribution de l'énergie et l'isotherme locale sont connues, alors il est possible de trouver une expression de l'isotherme totale. Par exemple, on peut choisir comme isotherme locale une isotherme de type Langmuir (pas d'interactions entre molécule donc $u = 0$) :

$$\theta_L(E) = \frac{b(E)P}{1 + b(E)P} \text{ avec } b(E) = b_\infty \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (1.13)$$

De plus, si la distribution de l'énergie est supposée uniforme, c'est à dire qu'il existe une densité égale de sites dont l'énergie est comprise entre E_{\min} et E_{\max} , la fonction $F(E)$ se met sous la forme suivante :

$$F(E) = \begin{cases} (E_{\max} - E_{\min})^{-1} & \text{pour } E_{\min} < E < E_{\max} \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (1.14)$$

En substituant (1.13) et (1.14) dans (1.12) on obtient l'expression suivante :

$$\theta = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \frac{b_\infty \exp(E/RT) P}{1 + b_\infty \exp(E/RT) P} \frac{1}{E_{\max} - E_{\min}} dE \quad (1.15)$$

En intégrant cette équation, on obtient :

$$\theta = \frac{1}{2s} \ln \left(\frac{1 + \bar{b} e^s P}{1 + \bar{b} e^{-s} P} \right) \quad (1.16)$$

avec $s = \frac{E_{\max} - E_{\min}}{2RT}$, $\bar{b} = b_{\infty} \exp\left(\frac{\bar{E}}{RT}\right)$ et $\bar{E} = \frac{E_{\min} + E_{\max}}{2}$. L'équation (1.16) est connue comme l'équation d'isotherme UNILAN (UNIform energy distribution & LANgmuir local isotherm). Elle est souvent utilisée pour l'adsorption de composés sur du charbon actif.

3.2 Isothermes d'adsorption en multiconstituants

3.2.1 *Généralités*

Pour prédire les isothermes d'adsorption en multiconstituants, les mêmes approches que celles décrites dans le paragraphe précédent peuvent être utilisées. On trouve par exemple une équation de Langmuir dérivée de l'approche cinétique et une extension de la théorie du potentiel pour décrire l'adsorption de plusieurs composés. Ainsi, en appliquant l'approche cinétique de Langmuir on obtient l'équation de Langmuir étendue à l'adsorption de composés multiples :

$$n_i = n_{i,\text{sat}} \frac{b_i P_i}{1 + \sum_j b_j P_j} \quad (1.17)$$

Cependant les hypothèses permettant d'aboutir à cette relation étant les mêmes que pour un constituant seul (pas d'interactions entre les molécules adsorbées, etc.) il arrive souvent que les équilibres d'adsorption ne soient pas décrits correctement par cette équation. Ce modèle a été amélioré en utilisant les équations présentées dans le paragraphe 3.1.4. On obtient alors les équations étendues de Langmuir-Freundlich et de Toth qui permettent de prédire avec une exactitude accrue les équilibres d'adsorption.

Néanmoins, l'approche la plus couramment utilisée est la théorie de la solution idéale adsorbée (IAS) de Myers et Prausnitz (1965). Cette approche thermodynamique a été retenue pour cette étude et est présentée en détail dans le paragraphe suivant.

3.2.2 *Théorie IAS*

Cette théorie pose comme principe que la phase adsorbée peut être traitée comme une solution idéale constituée des composants adsorbés. Les équations pour l'énergie interne et l'enthalpie libre (ou fonction de Gibbs) de la phase adsorbée (indice a) sont :

$$dU_a = TdS_a - \pi dA + \sum_i \mu_{a,i} dn_{a,i} \quad (1.18)$$

$$dG_a = -S_a dT + Ad\pi + \sum_i \mu_{a,i} dn_{a,i} \quad (1.19)$$

à T et π constants on obtient :

$$G_a = \sum_i n_{a,i} \mu_{a,i} \text{ soit } \bar{G}_a = \sum_i x_i \mu_{a,i} \quad (1.20)$$

où \bar{G}_a est l'enthalpie libre molaire de la phase adsorbée. Par analogie avec l'expression du coefficient d'activité (γ) d'un mélange de fluides, on obtient l'équation suivante :

$$\Delta \bar{G}_a^m(T, \pi, x_1, \dots) = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i x_i \quad (1.21)$$

où \bar{G}_a^m est l'enthalpie libre molaire de mélange (exposant m) à T et π constants. D'autre part, \bar{G}_a^m peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta \bar{G}_a^m(T, \pi, x_1, \dots) = \bar{G}_a(T, \pi, x_1, \dots) - \sum_i x_i \bar{G}_{a,i}^0(T, \pi) \quad (1.22)$$

où $\bar{G}_{a,i}^0$ est l'enthalpie libre du composé i correspondant à l'adsorption de i en l'absence d'autre composant (indice 0), à la température T et à la pression d'étalement π du mélange.

En combinant (1.20), (1.21) et (1.22) on obtient :

$$\mu_{a,i}(T, \pi, x_1, \dots) = \bar{G}_{a,i}^0(T, \pi) + RT \ln \gamma_i x_i \quad (1.23)$$

$\bar{G}_{a,i}^0$ peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\bar{G}_{a,i}^0(T, \pi) = \bar{G}_i^{\text{ref}}(T) + RT \ln f_i^0(\pi) \quad (1.24)$$

où f_i^0 est la fugacité du composé i seul correspondant à la pression d'étalement π et \bar{G}_i^{ref} l'enthalpie libre du composé i à un état de référence en phase gazeuse. En combinant (1.23) et (1.24), on obtient une nouvelle expression du potentiel chimique du composé i dans la phase adsorbée :

$$\mu_{a,i}(T, \pi, x_1, \dots) = \bar{G}_i^{\text{ref}}(T) + RT \ln f_i^0(\pi) + RT \ln \gamma_i x_i \quad (1.25)$$

L'équation donnant le potentiel chimique du composé i en phase gazeuse est :

$$\mu_{g,i} = \bar{G}_i^0(T) + RT \ln f_i \quad (1.26)$$

À l'équilibre, les potentiels chimiques du composé i en phase gazeuse et en phase adsorbée sont égaux. En égalant les équations (1.25) et (1.26), on obtient :

$$f_i = f_i^0(\pi) \gamma_i x_i \quad (1.27)$$

En supposant que la phase gazeuse a un comportement de gaz parfait (les conditions opératoires généralement rencontrées dans les opérations d'adsorption permettent de vérifier cette hypothèse), on peut substituer la fugacité par la pression. On obtient alors :

$$P y_i = P_i^0(\pi) \gamma_i x_i \quad (1.28)$$

En plus de l'enthalpie libre de mélange, les autres fonctions thermodynamiques pour le traitement du mélange en phase adsorbée à π et T constants sont obtenues de la même façon que pour un mélange de fluide. On a ainsi :

$$\Delta \bar{h}_a^m(T, \pi, x_1, \dots) = -T^2 \left(\frac{\partial (\bar{G}_a^m / T)}{\partial T} \right)_{\pi, x_i} = -RT^2 \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{\pi, x_i} \quad (1.29)$$

$$\Delta \bar{A}^m(T, \pi, x_1, \dots) = \left(\frac{\partial \bar{G}_a^m}{\partial \pi} \right)_{T, x_i} = RT \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \pi} \right) \quad (1.30)$$

où $\Delta \bar{h}_a^m$ est l'enthalpie molaire de mélange et $\Delta \bar{A}^m$ la variation de surface spécifique par mole d'adsorbat due au mélange.

Dans le cas d'une solution idéale, les coefficients d'activité sont égaux à 1, l'équation (1.28) devient alors une équation analogue à la loi de Raoult pour les équilibres liquide-vapeur :

$$Py_i = P_i^0(\pi) x_i \quad (1.31)$$

où $P_i^0(\pi)$ est la pression en phase gazeuse à l'équilibre, pour l'adsorption du composant i pur, correspondant à la température et à la pression d'étalement de la solution. Les équations (1.29) et (1.30) se réduisent à :

$$\Delta \bar{H}^m = 0 \text{ et } \Delta \bar{A}^m = 0 \quad (1.32)$$

Donc, dans le cas de l'adsorption de solutions idéales, il ne se produit pas de changement d'enthalpie ou de surface lors du mélange à pression d'étalement et température constantes. En appliquant une formulation identique à l'équation (1.22) pour la surface spécifique molaire et en combinant avec (1.32), on obtient l'égalité suivante :

$$\bar{A} = \sum_i \bar{A}_i^0 x_i \quad (1.33)$$

soit

$$\frac{1}{n_t} = \sum_i \frac{x_i}{n_i^0} \quad (1.34)$$

où n_i^0 est la quantité adsorbée de composant i pur à la température T et à la pression d'étalement π , et n_t est la quantité adsorbée totale. La quantité adsorbée réelle du composé i s'exprime par :

$$n_i = x_i n_t \quad (1.35)$$

La détermination de la pression d'étalement se fait à partir des équations de l'isotherme de Gibbs (cf. (1.4) et (1.5)). En intégrant, on obtient l'équation suivante :

$$\frac{\pi A}{RT} = \int_0^{P_i^0} \frac{n_i^0(P)}{P} dP \quad (1.36)$$

où $n_i^0(P)$ est exprimé en utilisant une équation décrivant l'isotherme d'adsorption du composant i pur. N'importe quelle forme d'équation d'isotherme peut être utilisée, si bien que la formulation de la théorie IAS ne dépend pas du choix de cette équation. Cependant, ce choix a une influence sur la précision des résultats. Richter *et al.* (1989) ont montré que l'IAS donne des résultats corrects si l'équation d'isotherme choisie pour les composés purs a des comportements aux limites en adéquation avec la théorie (c'est à dire qu'elle se réduit à l'équation de Henry quand $P \rightarrow 0$ et possède une valeur finie quand $P \rightarrow \infty$). Par exemple, l'équation de Freundlich ($n = bP^{1/t}$) conduit à des erreurs importantes si elle est utilisée dans l'IAS du fait qu'elle ne se réduit pas à l'équation de Henry ($n = bP$) aux faibles pressions.

Les équations (1.31), (1.34) et (1.36) sont les équations principales de la théorie IAS. Si N est le nombre de composés adsorbables, il y a $2N+2$ inconnues ($\{x_i\}$, $\{P_i^0\}$, n_i et π). En ajoutant l'équation de bouclage $\sum_i x_i = 1$, on obtient $2N+2$ équations.

Cependant, en pratique, la résolution de ce système d'équations pose deux difficultés. L'inconnue de l'équation (1.36) étant P_i^0 , c'est donc la réciproque de cette fonction intégrale qui est nécessaire. De ce fait, la solution des P_i^0 doit être trouvée par itération. De plus, si le choix de l'équation décrivant l'isotherme du composé i pur ne permet une intégration analytique, l'intégrale de l'équation (1.36) devra être estimée numériquement.

Pour accélérer la résolution de ce système, O'Brien et Myers (1985) ont proposé une méthode de résolution appelée FastIAS, qu'ils ont ensuite modifiée (MFastIAS) pour encore améliorer le temps de calcul (O'Brien et Myers, 1988). Pour cette méthode, l'expression analytique de l'intégrale de l'équation (1.36) est nécessaire.

3.3 Application à l'étude

3.3.1 *Contexte de l'étude*

Pour cette thèse, l'adsorbant retenu est un charbon actif (AMBERSORB 600). Il se présente sous la forme de billes de faible diamètre et de dureté élevée, ce qui permet de minimiser les phénomènes d'attrition de l'adsorbant. Ses principales caractéristiques sont présentées dans le tableau 1.1

Tableau 1.1 : Propriétés de l'AMBERSORB 600

Forme et couleur	sphères noires
Distribution de taille de particules	20 à 40 mesh (U.S. sieve series)
Diamètre moyen (mm)	0,65 mm
Surface BET (m ² /g)	580
Masse volumique (g/cm ³)	0,54
Distribution des pores	
volume des micropores (cm ³ /g)	0,22
volume des mésopores (cm ³ /g)	0,17
volume des macropores (cm ³ /g)	0,21
Volume total des pores (cm ³ /g)	0,60

Les gaz retenus, sont le dioxyde de carbone (CO₂) et l'éthane (C₂H₆) présents seuls ou en mélange dans un flux d'azote (N₂), ce dernier étant un gaz vecteur ne s'adsorbant pas. L'éthane a été choisi pour simuler la présence d'un COV ou un produit de combustion, selon les applications envisagées, afin que la durée des expériences soit raisonnable. Le CO₂ a été retenu car il est souvent présent dans les effluents gazeux. Il peut donc se produire une adsorption compétitive entre le CO₂ et le composé à adsorber qui limite alors les performances du procédé de capture de COV. De plus, la capture du CO₂ peut être un moyen pour réduire les émissions de ce gaz dans l'atmosphère.

3.3.2 Choix de l'isotherme

Pour l'étude de l'adsorption du CO₂ et de l'éthane sur l'AMBERSORB 600, l'isotherme devait permettre d'obtenir une prédiction précise des résultats expérimentaux et pouvoir être utilisée dans l'algorithme de calcul des isothermes en mélange, présenté dans le paragraphe 3.2.1. Ainsi, l'isotherme de Langmuir satisfaisait aux conditions requises pour l'algorithme mais donnait lieu à de fortes déviations pour la prédiction des isothermes. Les isothermes de Langmuir-Freundlich et Toth donnaient de bonnes prédictions mais n'étaient pas compatibles avec l'algorithme.

L'isotherme de O'Brien et Myers (1984) a été finalement choisie. Ces auteurs ont utilisé la théorie de l'adsorption hétérogène avec les « patches » d'énergies identiques. L'isotherme de Langmuir est utilisée comme isotherme locale, et la distribution de l'énergie est assimilée à une loi normale. L'intégrale de l'équation (1.12) est évaluée en utilisant une série dont les termes mettent en jeu les dérivées d'ordre successif de $\theta_L(T, P, E)$ ($u = 0$ avec l'isotherme de Langmuir car cette isotherme suppose qu'il n'y a pas d'interactions entre molécules adsorbées). O'Brien et Myers (1984) ont montré qu'en ne prenant que les deux premiers termes de cette série, l'intégrale était estimée avec une erreur inférieure à 1,5 %. L'équation de l'isotherme totale s'écrit alors :

$$n = n_{\text{sat}} \left(\frac{bP}{1 + bP} + \frac{\sigma^2 bP(1 - bP)}{2(1 + bP)^3} \right) \quad (1.37)$$

où σ^2 représente la variance de la distribution de l'énergie. L'évolution des paramètres de l'équation en fonction de la température est donnée par les équations suivantes :

$$b = b_{\infty} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) = b_{\text{ref}} \exp\left[\frac{Q}{RT_{\text{ref}}}\left(\frac{T_{\text{ref}}}{T} - 1\right)\right] \quad (1.38)$$

$$n_{\text{sat}} = n_{\text{ref,sat}} \exp\left[\chi\left(1 - \frac{T}{T_{\text{ref}}}\right)\right] \quad (1.39)$$

$$\sigma^2 = \sigma_{\text{ref}}^2 + \alpha\left(\frac{T_{\text{ref}}}{T} - 1\right) \quad (1.40)$$

Cette équation possède trois paramètres principaux (b, n_{sat} et σ^2) comme les équations de Toth et Langmuir-Freundlich lorsque l'on cherche à décrire une seule isotherme. Si l'on veut

décrire un ensemble d'isothermes dont les paramètres sont reliés entre eux par des équations dépendant de la température, on obtient alors six paramètres $\left(b_{\text{ref}}, n_{\text{ref,sat}}, \sigma_{\text{ref}}^2, \frac{Q}{RT_{\text{ref}}}, \chi \text{ et } \alpha \right)$ si la température de référence T_{ref} est choisie parmi les valeurs des températures expérimentales ou sept paramètres si T_{ref} est également utilisée comme paramètre.

3.3.3 Résultats en monoconstituant

Les valeurs des paramètres pour le CO_2 et le C_2H_6 sont reportées dans le tableau 1.2. Ces valeurs ont été obtenues à partir des mesures expérimentales et en utilisant une minimisation des écarts entre valeur expérimentale et valeur numérique sur l'ensemble des isothermes par la méthode des moindres carrés. Les valeurs expérimentales ont été fournies par le LIMSI-CNRS (Orsay, UPR-CNRS 3251).

Tableau 1.2 : Paramètres du CO_2 et du C_2H_6 pour l'isotherme d'O'Brien

	$n_{\text{ref,sat}}$ (mol/kg _{ads})	b_{ref} (Pa ⁻¹)	σ_{ref}^2	T_{ref} (K)	α	Q/RT_{ref}	χ
CO_2	3,565	$2,16 \cdot 10^{-5}$	0,717	283	3,071	6,499	2,627
C_2H_6	2,094	$1,11 \cdot 10^{-4}$	1,652	303	6,632	11,269	0

Les isothermes expérimentales et leur prédiction sont reportées sur les figures 1.5 et 1.6 pour le CO_2 et le C_2H_6 respectivement. On constate que dans les deux cas une bonne prédiction est obtenue, l'écart maximum entre valeurs expérimentales et valeurs numériques étant toujours inférieur à 10% et l'écart moyen étant de l'ordre de 5%.

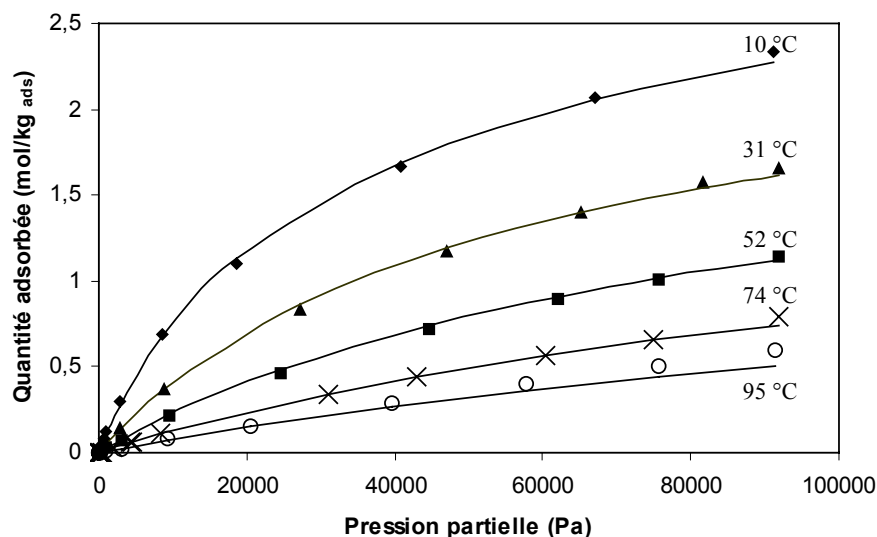


Figure 1.5 : Isothermes du CO_2 (O'Brien-Myers)

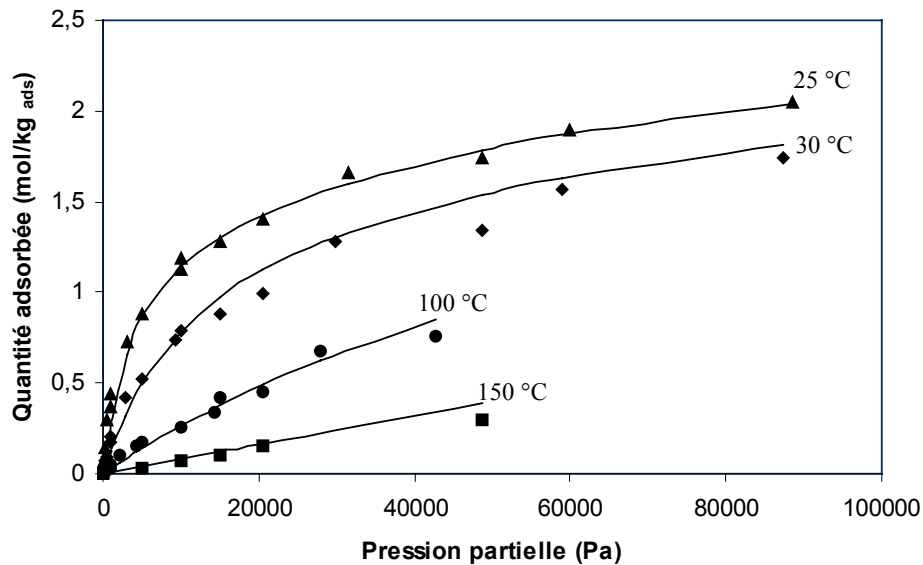


Figure 1.6 : Isothermes du C_2H_6 (O'Brien-Myers)

3.3.4 Résultats en multiconstituants

Pour l'équation d'O'Brien-Myers retenue pour décrire les isothermes des corps purs, l'expression analytique de l'intégrale de l'équation (1.36) s'écrit :

$$\pi_i^* = \frac{\pi_i A}{RT} = n_{\text{sat},i} \left(\ln(1 + b_i P_i^0) + \frac{\sigma_i^2 b_i P_i^0}{2(1 + b_i P_i^0)^2} \right) \quad (1.41)$$

L'algorithme MFastIAS a été utilisé pour calculer les isothermes d'adsorption en mélange. Les résultats obtenus pour un mélange pour lequel la fraction molaire d'éthane vaut 0,01 et celle du CO_2 varie de 0 à 0,99, le complément à 1 étant celle de l'azote, sont reportés sur la figure 1.7. On peut noter l'influence de la présence du CO_2 sur la quantité adsorbée d'éthane, celle-ci diminuant de 0,65 mol/kg_{ads} à 10 °C en absence de CO_2 , à 0,1 mol/kg_{ads} pour fraction molaire de CO_2 valant 0,99.

4 Transferts de masse et de chaleur dans l'adsorbent

Les procédés de séparation par adsorption sont conduits au moyen de colonnes remplies d'adsorbant appelées adsorbent. Comme dans la majorité des cas, l'adsorbant n'est pas mis en mouvement, on parle de lit fixe. Le flux gazeux à traiter s'écoule dans le lit sous certaines conditions de température, pression et vitesse. La connaissance des équations d'équilibre d'adsorption est donc insuffisante pour déterminer le comportement de l'adsorbent et en conséquence pour contrôler et/ou prédire les résultats de la séparation. Un modèle mathématique complet est ainsi nécessaire pour prendre en compte l'ensemble des phénomènes mis en jeu. Le modèle mathématique présenté ci-après est monodimensionnel (les effets radiaux ne sont pas étudiés).

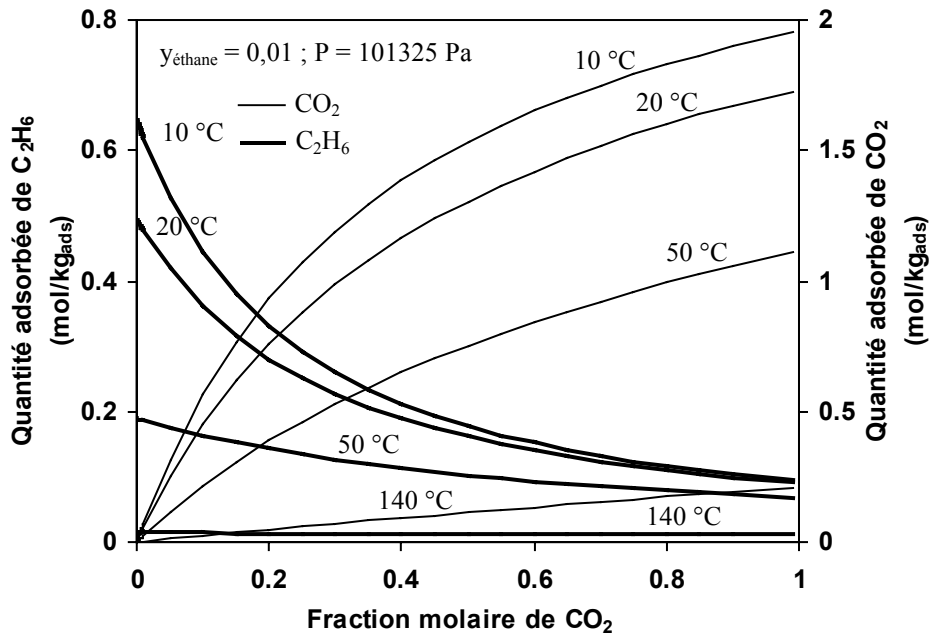


Figure 1.7 : Isothermes de co-adsorption du CO₂ et du C₂H₆

4.1 Mécanismes de transfert de masse

Le transfert de matière depuis la phase gazeuse du lit jusqu'à la phase adsorbée est soumis aux différentes résistances rencontrées par les molécules lors de ce passage. Ces résistances sont de différentes natures (figure 1.8) :

1. la résistance au transfert à travers la couche limite entourant le grain d'adsorbant (transfert externe),
2. la résistance due à la diffusion des molécules dans les pores des grains (transfert interne macroporeux et microporeux),
3. la résistance à l'adsorption au niveau de la surface du solide appelée aussi cinétique d'adsorption intrinsèque.

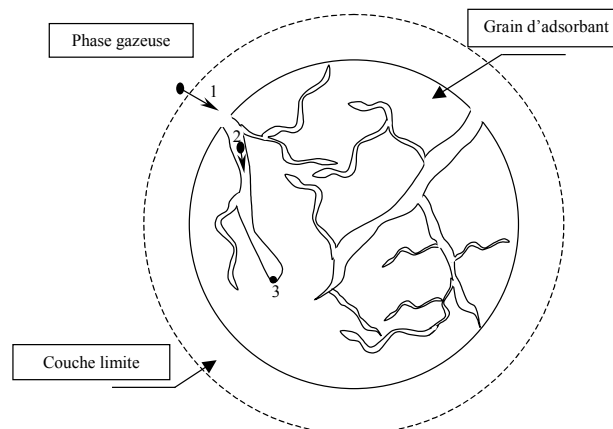


Figure 1.8 : Les différentes résistances au transfert de matière depuis la phase gazeuse jusqu'à la phase adsorbée

La cinétique d'adsorption intrinsèque est très rapide pour les systèmes d'adsorption physique, et, par conséquent, il est généralement bien admis que la cinétique d'adsorption globale est uniquement limitée par les processus de transport.

Pour décrire le transfert de matière depuis la phase gazeuse du lit jusqu'à la phase adsorbée, un système d'équations faisant intervenir le bilan de matière dans le lit, le bilan de matière dans les grains d'adsorbant et l'isotherme d'adsorption est donc requis (Yang, 1997).

L'isotherme d'adsorption est donnée par une relation de la forme suivante :

$$n_i = n_i(T_b, C_i^b) \quad (1.42)$$

où T_b est la température à l'intérieur du pore et C_i^b la concentration en phase gazeuse à l'intérieur du pore.

Le bilan de matière pour un grain d'adsorbant sphérique s'écrit :

$$D_{e,i} \left(\frac{\partial^2 C_i^b}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i^b}{\partial r} \right) = \rho_{\text{grain}} \frac{\partial n_i}{\partial t} \quad (1.43)$$

où $D_{e,i}$ est la diffusivité effective dans le grain. Dans l'équation (1.43) l'accumulation d'adsorbat dans la phase gazeuse à l'intérieur du grain est négligée. Le bilan matière pour le lit se met sous la forme suivante :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial u C_i}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{ax,i} \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} k_{f,i} a (C_i - C_{f_b,i}) \quad (1.44)$$

où C_i est la concentration en phase gazeuse du composé i (mol/m^3), $C_{f_b,i}$ cette même concentration à la surface du grain, u la vitesse interstitielle de l'écoulement (m/s), D_{ax} le coefficient de dispersion axiale (m^2/s), $k_{f,i}$ le coefficient de transfert de masse dans la couche limite et a , la surface extérieure totale de grain par unité de volume. Les équations (1.43) et (1.44) sont couplées par une équation de continuité à la surface du grain :

$$D_{e,i} \left(\frac{\partial C_i^b}{\partial r} \right) = k_{f,i} (C_i - C_{f_b,i}) \quad (1.45)$$

La détermination directe des coefficients $k_{f,i}$, $D_{ax,i}$ et $D_{e,i}$ est complexe car ils dépendent de l'écoulement et de la structure des pores. Il existe cependant des corrélations permettant d'estimer leur valeur.

4.1.1 Calcul du coefficient de dispersion axiale

Le coefficient de dispersion axiale est exprimé en fonction du nombre de Peclet ($Pe = 2r_b \mu / \rho D_{ax}$) :

$$\frac{1}{Pe} = \frac{1}{(Pe)_m} + \frac{1}{(Pe)_t} \quad (1.46)$$

où $(Pe)_m$ est le nombre de Peclet de la contribution du gradient de concentration et $(Pe)_t$ la contribution due aux turbulences de l'écoulement. Une corrélation dépendant du nombre de Reynolds particulaire ($Re_p = \rho u d_p / \mu$) et du nombre de Schmidt ($Sc = \mu / \rho D_m$ où D_m est la diffusivité moléculaire qui sera définie au paragraphe 4.1.3) permet d'obtenir la valeur du Peclet total :

$$\frac{1}{Pe} = \frac{0,3}{Re_p Sc} + \frac{0,5}{1 + 3,8 / (Re_p Sc)} \quad (1.47)$$

pour

$$0,008 \leq Re \leq 400 \text{ et } 0,28 \leq Sc \leq 2,2$$

4.1.2 Transfert de matière dans le film (transfert externe)

Le coefficient $k_{f,i}$ qui représente le coefficient de transfert de masse à travers le film entourant le grain, peut être évalué à partir de la corrélation de Ranz-Marshall (Yang, 1997) :

$$\frac{k_f d_b}{D_m} = 2,0 + 0,6 \left(\frac{\mu}{\rho D_m} \right)^{1/3} \left(\frac{\rho u d_b}{\mu} \right)^{1/2}$$

soit

$$Sh = 2,0 + 0,6 Sc^{1/3} Re_p^{1/2} \quad (1.48)$$

où Sh est le nombre de Sherwood, Sc est le nombre de Schmidt et Re le nombre de Reynolds. Une correction de cette corrélation a été donnée par Wakao et Funazkri (1978) cités par Yang (1997) car la corrélation de Ranz-Marshall ne prenait pas en compte la dispersion axiale dans le lit. Cette corrélation se met sous la forme :

$$Sh = 2,1 + 1,1 Sc^{1/3} Re_p^{0,6} \quad (1.49)$$

Elle impose l'utilisation de la corrélation suivante pour le calcul de la dispersion axiale :

$$\frac{\varepsilon_{lit} D_{ax}}{D_m} = 20 + 0,5 Sc Re \quad (1.50)$$

4.1.3 Transfert de matière dans l'adsorbant (transfert interne)

Le transfert de matière interne des adsorbants homogènes (charbons actifs, gels de silice, etc.) est principalement contrôlé par le transfert dans les macropores (transfert macroporeux). Aussi, seul ce mode de transfert est présenté ici. Dans le cas des adsorbants hétérogènes (zéolithes, tamis moléculaires carbonés, ...) il faut en revanche prendre également en compte le transfert microporeux (Sun et Meunier, 2003 ; Yang, 1997).

Il existe quatre modes de transport de molécules à l'intérieur des macropores d'un adsorbant : la diffusion de Knudsen, l'écoulement de Poiseuille, la diffusion moléculaire et la diffusion de surface (figure 1.9). Les trois premiers modes sont ceux pouvant intervenir lors de l'écoulement d'un fluide à l'intérieur d'un capillaire auquel il sera fait référence pour leur définition. La diffusion de surface est quant à elle liée au phénomène d'adsorption.

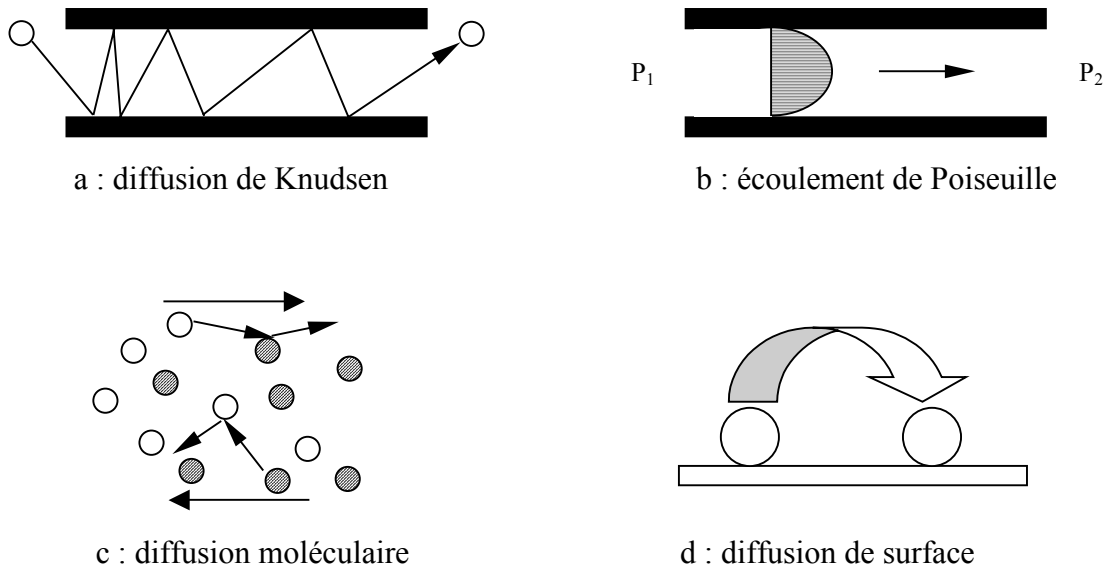


Figure 1.9 : Les quatre modes de transport de molécules à l'intérieur d'un milieu poreux

- Diffusion de Knudsen

Dans ce mode de diffusion le libre parcours moyen des molécules est largement supérieur au diamètre du capillaire. Les collisions molécules-parois sont alors prépondérantes par rapport aux collisions molécules-molécules. Le déplacement des molécules est alors dû aux collisions successives avec les parois. Le libre parcours moyen est donné par :

$$\lambda = \frac{k_B}{\pi\sqrt{2}d^2} \frac{T}{P} \quad (1.51)$$

où k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 1,380 \cdot 10^{-23}$ J/K) et d le diamètre de la sphère moléculaire. Le nombre de Knudsen ($Kn = \lambda/d_{\text{capillaire}}$) permet de connaître le régime d'écoulement. Si $Kn \gg 1$ l'écoulement est de type Knudsen, si $Kn \ll 1$ l'écoulement est de type Poiseuille. Dans le cas de l'oxygène ($d = 0,36$ nm) aux conditions normales de température et de pression, le libre parcours moyen vaut 50 nm ce qui est l'ordre de grandeur de la taille des macropores. En effet, la diffusion de Knudsen est le mécanisme de diffusion prépondérant à l'intérieur des adsorbants.

Le flux de matière dû à la diffusion de Knudsen se met sous la forme :

$$J_k = -D_k \frac{dC}{dz} \quad (1.52)$$

où D_k est la diffusivité de Knudsen dont la valeur est donnée par l'équation :

$$D_k = \frac{2r}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (1.53)$$

où r est le rayon du capillaire et \bar{M} la masse molaire du composant.

• Écoulement de Poiseuille

L'écoulement de Poiseuille est le régime d'écoulement dominant pour des nombres de Knudsen faibles. Cet écoulement dépend du gradient de pression entre la sortie et l'entrée du capillaire. Dans les capillaires le régime d'écoulement est alors laminaire. Cette contribution est généralement faible et est négligée par rapport aux contributions des autres modes de diffusion.

• Diffusion moléculaire

Ce mode de transport est dû à la collision entre molécules de composés différents. Ces collisions résultent en un échange de quantité de mouvement entre les composés. La diffusivité moléculaire est donnée par l'équation de Chapman-Enskog pour un mélange binaire de gaz (notés 1 et 2) :

$$D_m = D_{12} = 1,883 \cdot 10^{-2} \frac{T^{3/2} (1/\bar{M}_1 + 1/\bar{M}_2)^{1/2}}{P \sigma_{12}^2 \Omega_{12}} \quad (1.54)$$

où D_m est la diffusivité moléculaire (m^2/s), \bar{M}_1 et \bar{M}_2 les masses molaires (g/mol) et P la pression totale (Pa). Le diamètre de collision σ_{12} (Å) est donné par la relation suivante :

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2} \quad (1.55)$$

Le paramètre Ω_{12} peut être trouvé soit dans des tables en fonction de T^* (Cussler, 1997) soit en utilisant la relation suivante :

$$\Omega_{12} = \frac{1,06036}{(T^*)^{0,15610}} + \frac{0,19300}{\exp(0,47635 T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996 T^*)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411 T^*)} \quad (1.56)$$

avec $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon_{12}}$ et $\epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_{11} \epsilon_{22}}$. Les valeurs des paramètres σ_{ii} et ϵ_{ii} sont données dans des tables (Cussler, 1997). Pour les gaz utilisés dans cette étude les valeurs de ces paramètres sont reportées dans le tableau 1.3.

Tableau 1.3 : Valeurs des paramètres σ_{ii} et ϵ_{ii} pour l'azote, le dioxyde de carbone et l'éthane (Cussler, 1997)

Composé	σ_{ii} (Å)	ϵ_{ii}/k_B (K)
N ₂	3,798	71,4
CO ₂	3,941	195,2
C ₂ H ₆	4,443	215,7

Pour des mélanges de gaz avec plus de deux composants le coefficient de diffusion moléculaire pour le composé i est donné par l'équation suivante :

$$D_{m,i} = \frac{1-y_i}{\sum_{j \neq i} \frac{y_j}{D_{ij}}} \quad (1.57)$$

Dans le cas de l'étude de la diffusion pour les problèmes d'adsorption, les diffusivités moléculaire et de Knudsen sont combinées et la relation de Bosanquet est couramment utilisée pour regrouper les deux effets :

$$D_i = \frac{1}{\frac{1}{D_{m,i}} + \frac{1}{D_{k,i}}} \quad (1.58)$$

L'équation (1.58) donne la diffusivité pour un pore cylindrique unique. Il est beaucoup plus difficile d'accéder à cette valeur pour un adsorbant constitué de multiples pores interconnectés entre eux et dont les géométries sont différentes. De nombreuses méthodes ont été proposées comme par exemple le modèle avec une répartition parallèle de pores ou le modèle « dusty-gas ». Une méthode simple consiste à prendre en compte la géométrie de l'adsorbant en introduisant un coefficient de tortuosité τ , la diffusivité effective $D_{e,i}$ étant alors donnée par l'équation suivante :

$$D_{e,i} = \frac{\varepsilon_{\text{grain}} D_i}{\tau} \quad (1.59)$$

où $\varepsilon_{\text{grain}}$ est la porosité du grain d'adsorbant. Des ordres de grandeur de tortuosité pour différents adsorbants sont donnés dans le tableau 1.4.

Tableau 1.4 : Ordre de grandeur du facteur de tortuosité pour différents adsorbants (Yang, 1997)

Adsorbant	τ
Alumine	2-6
Gel de silice	2-6
Charbon actif	5-65
Macropores dans les zéolithes	1,4-4,5

- Diffusion de surface

La diffusion de surface est due à la différence de concentration dans la phase adsorbée. Les molécules adsorbées peuvent se déplacer entre sites voisins par « saut » (*hopping theory*). En effet une molécule adsorbée peut soit désorber si son énergie est supérieure à l'énergie de désorption ou se déplacer sur un site adjacent si son énergie est supérieure à l'énergie requise pour le phénomène de diffusion de surface, cette dernière étant inférieure à l'énergie de désorption. Par analogie à une loi de Fick, une diffusivité de surface peut être définie par :

$$J_s = -D_s \rho_{\text{grain}} \frac{\partial n_i}{\partial r} \quad (1.60)$$

où J_s est le flux dû à la diffusion de surface (mol/m^3). Le coefficient de diffusion de surface dépend de la température :

$$D_s = D_{s0} \exp\left(\frac{-E_s}{RT}\right) \quad (1.61)$$

où E_s est l'énergie d'activation pour la diffusion de surface. Les relations permettant d'évaluer le coefficient de diffusivité de surface D_s sont complexes et dépendent notamment du taux de recouvrement comme par exemple dans le modèle HIO (Higashi, Ito et Oishi). Une évaluation peut être trouvée par le biais d'abaques dont certains sont rapportés par Yang (1997). Sladek *et al.* (1974), cités par Huang et Fair (1988) ont proposé des estimations permettant une évaluation de D_s . L'énergie d'activation E_s est estimée à 45 % de la chaleur d'adsorption. Le coefficient D_{s0} peut être calculé grâce à l'expression suivante :

$$D_{s0} = \frac{1,61 \cdot 10^{-6}}{\tau_s} \quad (1.62)$$

où τ_s est la tortuosité de surface qui est en générale prise égale à la tortuosité du grain en absence d'une meilleure estimation. Il est à noter qu'il est possible de combiner D_s avec la diffusivité effective définie précédemment pour donner une valeur de diffusivité effective corrigée.

4.1.4 Approche pratique du transfert de matière dans un adsorbent

Dans les paragraphes précédents, les différents phénomènes existant lors du transfert de matière entre la phase gazeuse et la phase adsorbée ont été présentés. La prise en compte de leurs différents effets est complexe du fait de leur nombre et de la complexité géométrique des grains d'adsorbant. Aussi existe-t-il des approches pratiques permettant d'aboutir à des modèles simplifiés.

Une première étape consiste à comparer les contributions des transferts de masse internes et externes par le biais du nombre de Biot massique $(Bi)_m$. Ce nombre est égal à (Butt, 1980 cité par Yang, 1997) :

$$(Bi)_m = \frac{k_f r_b}{D_e} = \frac{0,357}{2\varepsilon_{lit}} \frac{D_{ij}}{D_e} Re^{0,641} Sc^{1/3} \quad \text{avec } 3 \leq Re \leq 2000 \quad (1.63)$$

Si ce nombre est largement supérieur à 1, la résistance due au transfert de matière externe est négligeable devant celle due au transfert interne. On parle alors de transfert de matière contrôlé par la diffusion interne. En général, pour les procédés d'adsorption, cette condition est vérifiée, le nombre de Biot massique étant habituellement compris entre 5 et 500.

Pour simplifier le système d'équations régissant les transferts de masse (eq. 1.43, 1.44 et 1.45) une approche possible consiste à éliminer le bilan de matière à l'intérieur du grain (eq. 1.43) en utilisant une expression reliant la quantité adsorbée à la concentration en composé dans la phase gazeuse du lit. Cette équation remplace alors l'équation (1.45) et se substitue au dernier terme de l'équation (1.44). Dans la théorie LDF (Linear Driving Force) cette équation prend la forme suivante (Yang, 1997) :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = k(n_{i,\text{sat}} - n_i) \text{ avec } k = \frac{15D_e}{r_b^2} \quad (1.64)$$

L'équation (1.64) est obtenue en négligeant, à partir de la dérivée seconde, les termes de la solution en série obtenue par Glueckauf (1955, cité par Yang, 1997). Cette théorie est largement employée pour la modélisation numérique des colonnes d'adsorption, aussi a-t-elle été retenue pour cette étude. Comme nous le verrons plus en détail dans le chapitre sur la modélisation numérique, le paramètre k est souvent employé comme paramètre ajustable.

4.2 Transfert de chaleur

L'étude des transferts de chaleur dans un adsorbent cylindrique impose de prendre en compte les transferts entre le gaz, le solide et les parois. Pour les bilans présentés dans ce paragraphe, les propriétés thermiques sont considérées comme constantes et les échanges de chaleur par rayonnement sont négligés par rapport aux autres modes d'échange de chaleur.

- bilan énergétique du solide

Comme pour l'étude du transfert de masse, il existe une résistance externe et une résistance interne au transfert de chaleur dans le grain. Cependant, la résistance interne de grain est négligée devant la résistance externe et la température du grain (T_{grain}) est supposée uniforme. Les échanges de chaleur par conduction entre les grains d'adsorbant et la paroi sont également négligés, la surface de contact étant minime. Le bilan énergétique pour le solide dépend donc des échanges thermiques avec le gaz et de l'énergie dégagée lors de l'adsorption. Il se met donc sous la forme :

$$\frac{\partial T_{\text{grain}}}{\partial t} = h_{\text{grain}} \frac{a_{\text{grain}}}{\rho_{\text{grain}} c_{p,\text{grain}}} (T_{\text{gaz}} - T_{\text{grain}}) + \frac{1}{c_{p,\text{grain}}} \sum_i \Delta \bar{H}_i \frac{\partial n_i}{\partial t} \quad (1.65)$$

où a_{grain} est la surface de grain par volume de colonne et h_{grain} le coefficient d'échange entre le gaz et le solide ($\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$). Sa valeur peut être calculée en utilisant la corrélation suivante (Ruthven, 1984) :

$$\text{Nu} = 2 + 1,1 \text{Re}^{0,6} \text{Pr}^{1/3} \quad (1.66)$$

Cependant, la valeur trouvée ne sera qu'une estimation, ces corrélations étant valables pour une particule isolée entourée de fluide et non pour un lit de particules. La chaleur isostérique d'adsorption ou de désorption du composant i (J/mol) est généralement évaluée par une équation de type Van't Hoff :

$$\Delta \bar{H}_i = RT^2 \left[\frac{\partial \ln P_i}{\partial T} \right]_n \quad (1.67)$$

Bien qu'elle dépende du taux de recouvrement, la chaleur isostérique est souvent considérée comme constante et sa valeur déterminée à partir de mesures expérimentales.

• bilan énergétique du gaz

Le bilan énergétique du gaz comporte des termes de transport, diffusion et d'échanges avec la paroi et le solide :

$$\varepsilon_{lit} \bar{c}_{v,gaz} \frac{\partial CT_{gaz}}{\partial t} = -\varepsilon_{lit} \bar{c}_{p,gaz} \frac{\partial u CT_{gaz}}{\partial z} + \lambda_{gaz} \frac{\partial^2 T_{gaz}}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon_{lit}) h_{grain} a_{grain} (T_{gaz} - T_{grain}) - a_{mur} h_{mur} (T_{gaz} - T_{mur}) \quad (1.68)$$

où h_{mur} est le coefficient d'échange convectif entre le gaz et la paroi. Il peut être calculé par la corrélation suivante (Peters *et al.*, 1988 cités par Delage, 2000) :

$$Nu = 1,94 Re^{0,5} Pr^{1/3} \quad (1.69)$$

• bilan énergétique de la paroi

Le bilan énergétique à la paroi se met sous la forme :

$$\rho_{mur} c_{p,mur} \frac{\partial T_{mur}}{\partial t} = a_{mur} h_{mur} (T_{gaz} - T_{mur}) - a_{mur,amb} h_{amb} (T_{mur} - T_{amb}) \quad (1.70)$$

où h_{amb} est le coefficient d'échange convectif entre la paroi et le milieu ambiant. Il peut être calculé par la corrélation suivante (Kato *et al.*, 1968 cités par Delage 2000) :

$$Nu = 0,683 Gr^{0,25} \frac{Pr^{0,5}}{(0,861 + Pr)^{0,25}} \text{ pour } Gr \leq 10^9 \quad (1.71)$$

Le nombre de Grashof (Gr) est donné par l'expression suivante :

$$Gr = \frac{g \beta d_{colonne}^3 \Delta T}{\nu^2} \quad (1.72)$$

5 Les procédés d'adsorption en cycle

5.1 Présentation des différents cycles d'adsorption

Les adsorbants sont généralement utilisés de manière cyclique : à une phase d'adsorption succède une phase de désorption, permettant de réutiliser le lit pour une nouvelle phase d'adsorption. Ces procédés sont alors définis par leur mode de régénération. Il existe quatre méthodes :

- l'Adsorption Modulée en Température (AMT ou TSA, Temperature Swing Adsorption). La régénération est effectuée par chauffage du lit, classiquement par la circulation d'un gaz de purge pré-chauffé. Dans ce cas, à l'action du chauffage s'ajoute une réduction de la pression partielle de l'adsorbat.
- l'Adsorption Modulée en Pression (AMP ou PSA, Pressure Swing Adsorption). La régénération est effectuée par diminution de la pression totale dans le lit.

- l'utilisation d'une purge inerte froide. La désorption est due à la réduction de la pression partielle du composé adsorbé.
- l'Adsorption Modulée en Concentration (AMC ou DPA, DisPlacement Adsorption). Un composé s'adsorbant plus fortement que l'adsorbat est utilisé. La désorption est alors due à la réduction de la pression partielle et à l'adsorption compétitive.

Les trois premiers modes sont représentés qualitativement sur la figure 1.10.

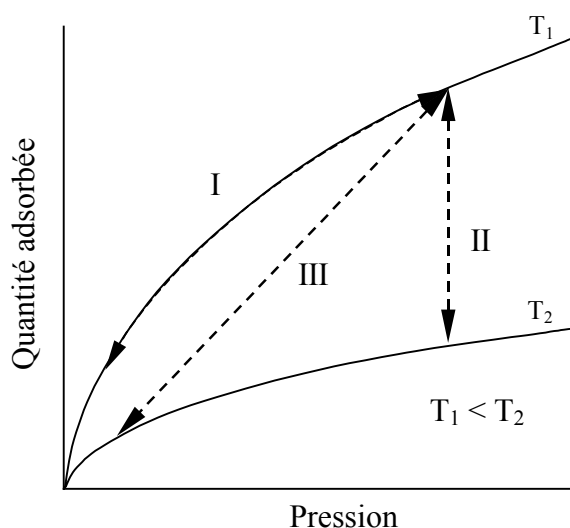


Figure 1.10 : Représentation d'isothermes montrant différents modes de régénération :
(I) PSA ou purge inerte, (II) TSA et (III) TSA par gaz chaud

Les procédés TSA et PSA sont les plus couramment rencontrés pour la séparation ou la purification de gaz. La régénération par purge inerte froide conduit à des temps de régénération trop longs et/ou à une dilution importante de l'adsorbat, tandis que le cycle DPA impose des traitements supplémentaires (distillation par exemple) du fait de l'utilisation d'un composé adsorbable comme désorbant.

Pour évaluer les performances des procédés par adsorption quatre paramètres sont couramment utilisés :

- la pureté du produit qui reflète la sélectivité du procédé,
- le taux de récupération du produit qui mesure la quantité totale du composé purifié divisée par la quantité injectée dans l'alimentation,
- la productivité de l'adsorbeur, qui est la quantité de composé purifié produite (ou le débit d'alimentation traité) par unité de masse d'adsorbant et par unité de temps,
- l'enrichissement, qui est la fraction molaire moyenne en sortie d'un composé lors de la phase de désorption divisée par sa fraction molaire en entrée.

5.2 Adsorption modulée en pression (AMP ou PSA)

Dans ce paragraphe, l'adsorption modulée en pression est brièvement introduite. Une étude complète peut par exemple être trouvée dans l'ouvrage de Yang (1997).

L'adsorption modulée en pression est fréquemment utilisée pour la séparation fractionnée de mélanges de gaz. Le procédé PSA utilise à la fois les modifications de la pression totale et de la composition de la phase gazeuse pour effectuer les opérations d'adsorption et de désorption. La pression d'alimentation des procédés PSA est généralement égale ou supérieure à la pression atmosphérique. La pression de régénération peut, quant à elle, être inférieure à la pression atmosphérique, le procédé étant alors nommé Adsorption Modulée sous Vide (AMV ou VSA, Vacuum Swing Adsorption). La figure 1.11 montre les différentes étapes du cycle PSA de Skarstrom à deux adsorbeurs. Lors des phases de production (étape 2 pour l'adsorbeur 1 et étape 4 pour l'adsorber 2), une partie du produit alimente le lit en phase de régénération (ce débit de purge est à contre courant par rapport à la phase d'adsorption) permettant ainsi de réduire la composition en phase gaz du produit en cours de désorption et donc de faciliter celle-ci.

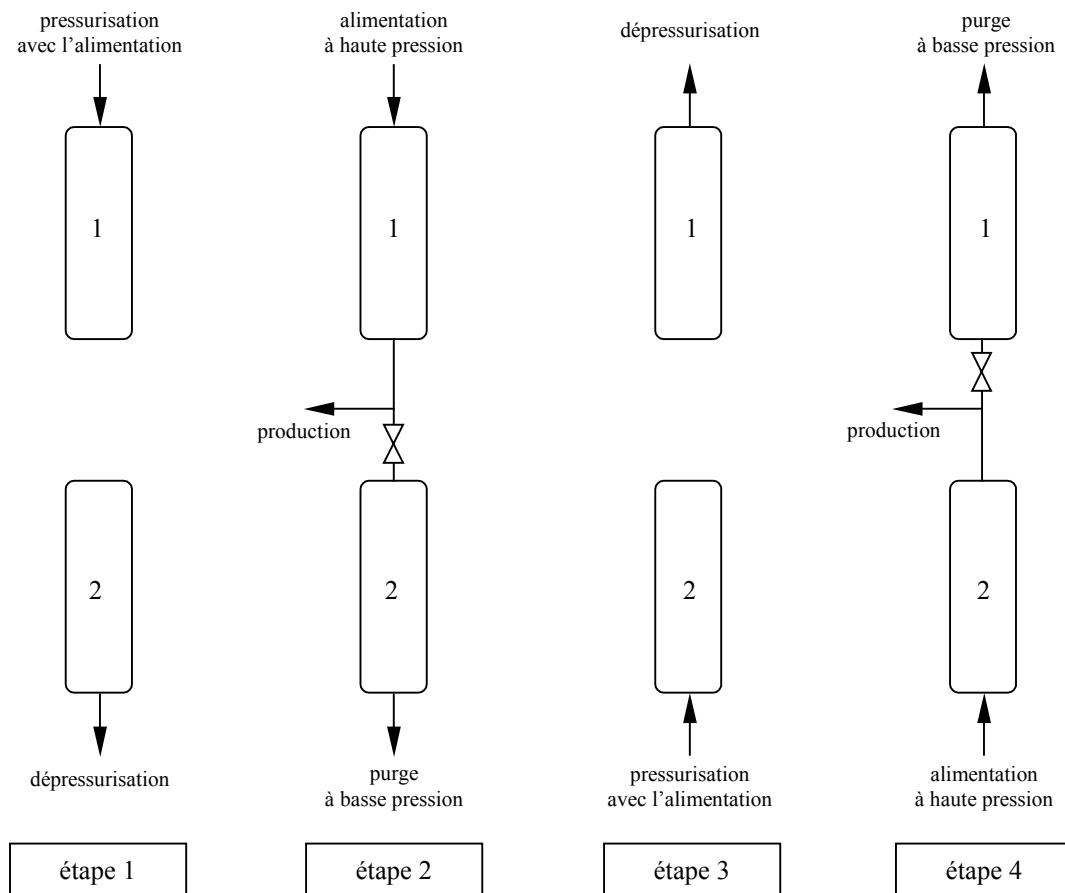


Figure 1.11 : Cycle PSA de Skarstrom pour la purification de gaz

Depuis le brevet de Skarstrom, les procédés PSA ont subi de nombreuses évolutions et sont aujourd'hui les plus couramment utilisés pour les opérations de séparations de gaz, notamment pour la séparation des gaz de l'air ou la séparation de mélanges hydrogène/CO₂. Ainsi, comme application industrielle des procédés PSA, on peut citer pour exemple, la génération d'azote à partir d'air d'après le brevet de Sircar et Zondlo (1977) cités par Yang

(1997). Le procédé utilise un cycle VSA avec deux adsorbeurs remplis de zéolithe. La pureté de l'azote en production est comprise entre 98 et 99,7%, la concentration résiduaire en oxygène étant inférieure à 10 ppm. Le taux de récupération de l'azote est de 50% et l'étape de désorption génère un flux d'oxygène avec une pureté de 90%. Ce procédé est compétitif avec la distillation cryogénique pour des débits de production d'azote compris entre 280 et 850 m³/h.

Cependant, du fait de leur mode de désorption (variation de la pression) les procédés PSA/VSA ne permettent pas le traitement d'effluents comportant des composés fortement adsorbables comme les COV. En effet, ces composés possèdent une très forte affinité avec l'adsorbant (les isothermes sont quasiment de type irréversible), ce qui rend leur désorption par variation de pression très difficile.

5.3 Adsorption modulée en température (AMT ou TSA)

Ce paragraphe propose une présentation générale de l'adsorption modulée en température. Les différentes étapes du cycle TSA, ainsi que les avantages et inconvénients d'un tel cycle sont décrits. Cependant, l'étude locale du comportement de l'adsorbant durant les phases d'adsorption et de désorption n'est pas abordée dans ce paragraphe et sera abordée dans le chapitre 3. Les nouveaux adsorbants récemment développés pour améliorer les performances du cycle TSA, et en particulier celui faisant l'objet de cette étude, sont également traités. Une étude complète du fonctionnement des procédés TSA peut être trouvée dans l'ouvrage de Ruthven (1984).

5.3.1 *Le cycle TSA*

L'adsorption modulée en température est le procédé le plus ancien d'adsorption en cycle. Elle comporte deux phases principales : la phase d'adsorption et la phase de régénération qui correspond au chauffage de l'adsorbant. Une phase dite de pré-refroidissement est couramment ajoutée après la phase de régénération. Durant celle-ci, l'adsorbant est refroidi afin que sa température soit à nouveau proche de celle désirée pour l'adsorption.

La figure 1.12 représente ces différentes phases dans le cas du traitement d'un effluent comportant un composé adsorbable (A) présent dans un gaz inerte (G). Cet exemple a été choisi car il illustre l'utilisation principale des procédés TSA : la purification de gaz comportant un composé non-adsorbable (air) pollué par un composé fortement adsorbable en faible concentration (vapeur de solvant, etc.).

Durant la phase d'adsorption, le gaz inerte (G) est récupéré avec une pureté élevée. La phase de régénération est opérée à contre-courant de la phase d'adsorption afin de garantir que l'entrée de l'adsorbant (qui est la sortie au cours de l'adsorption) est parfaitement régénérée, évitant ainsi toute pollution de l'effluent lors du passage à l'étape d'adsorption suivante. Pour le chauffage du lit, deux méthodes par chauffage direct (contact direct entre le fluide caloporteur et l'adsorbant) sont principalement utilisées. La première consiste à chauffer le lit par balayage d'un gaz chaud appelé gaz de purge (figure 1.12). Le débit de gaz de purge doit être important afin de permettre un chauffage rapide de la colonne ce qui peut conduire à une dilution importante des composés désorbés. La deuxième méthode emploie de la vapeur d'eau surchauffée comme moyen de chauffage. Le débit de purge à mettre en œuvre est plus faible que pour la purge par gaz du fait de la plus grande capacité calorifique de la vapeur. Cependant, les produits désorbés ne doivent pas être miscibles avec l'eau sinon leur éventuelle récupération devient plus complexe et coûteuse. De même, l'adsorbant devra être

séché avant la phase d'adsorption pour éviter une adsorption compétitive entre l'eau résiduaire et les produits à traiter, ce qui aurait pour conséquence de diminuer les performances de la phase d'adsorption. Il est également possible d'utiliser un mode de chauffage indirect. Dans ce cas, le fluide caloporteur n'est pas en contact avec l'adsorbant, l'échange de chaleur se faisant alors par l'intermédiaire d'un échangeur.

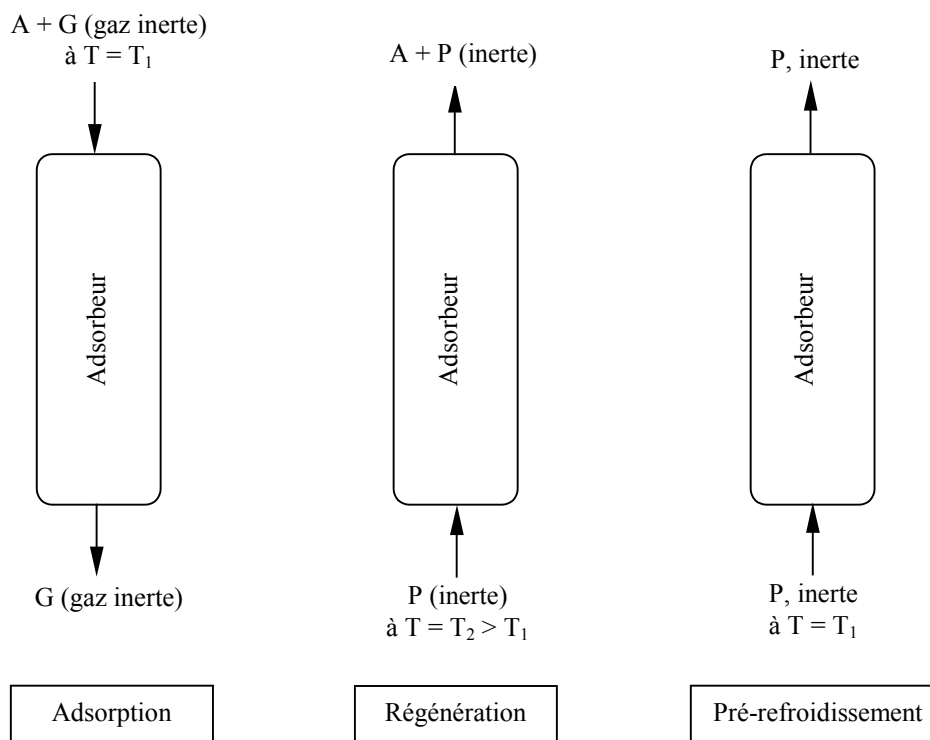


Figure 1.12 : Les différentes phases du cycle TSA

Dans un système à deux lits, les temps d'adsorption et de désorption (régénération et pré-refroidissement) doivent être égaux ce qui réduit la flexibilité. Cette contrainte peut éventuellement réduire l'efficacité avec laquelle la capacité de l'adsorbant est utilisée et donc aboutir à des longueurs de lit inutilisées (LUB, Length of Unused Bed) importantes. Une utilisation plus efficace peut être obtenue en utilisant des procédés multi-lits. Par exemple, un troisième lit, appelé lit de garde, peut être intercalé entre celui en phase d'adsorption et celui en phase de régénération. Lorsque la concentration en sortie du lit en phase d'adsorption atteint pratiquement sa valeur en entrée, les lits sont permutés : le lit de garde devient l'adsorbant principal, celui-ci passant en phase de régénération. Le lit précédemment en phase de régénération devient le lit de garde. En utilisant un tel système, le LUB est toujours contenu dans le lit de garde et l'adsorbant principal est toujours saturé à quasiment 100 % de sa capacité quand la régénération débute permettant ainsi une meilleure utilisation de l'énergie de désorption. Cependant, ce procédé peut ne pas être rentable du fait du coût supplémentaire engendré par le troisième lit.

Comme application industrielle d'un procédé TSA, on peut citer par exemple un procédé de récupération de solvants (heptane et isopropanol) dans une usine de fabrication de produits adhésifs décrit dans l'ouvrage de Le Cloirec (1998). L'installation comporte 4 adsorbants contenant chacun 15,5 t de charbon actif. Le débit traité est de 100 000 Nm³/h. La concentration moyenne en hydrocarbures en entrée est de 11,1 g/Nm³, celle en sortie est inférieure à 100 mg de carbone par Nm³. La régénération est effectuée par circulation de

vapeur d'eau (120-130 °C), le temps de cette phase étant de 97 min (pré-refroidissement inclus). La consommation de vapeur d'eau est de 3,6 kg par kg de solvant récupéré. La productivité de l'installation prenant en compte la masse totale d'adsorbant est de 0,016 kg d'heptane par kg d'adsorbant et par heure.

5.3.2 *Avantages et inconvénients du TSA*

L'avantage principal du procédé TSA est de pouvoir désorber plus facilement que les procédés PSA, des espèces fortement adsorbées, une variation de température étant plus efficace qu'une variation de pression pour changer l'état d'équilibre thermodynamique. Pour cette raison, les procédés TSA sont utilisés, par exemple, pour la capture des composés organiques volatiles présents dans de nombreux effluents.

Cependant, les temps importants nécessaires pour chauffer et refroidir l'adsorbant, empêchent l'utilisation du TSA en cycle rapide contrairement au PSA, conduisant à une moins bonne utilisation de la capacité de l'adsorbant. Aussi, les adsorbants pour cycles TSA sont de taille importante ce qui a un impact sur le coût d'installation. De plus, les pertes thermiques doivent être minimales pour une utilisation efficace de l'énergie. Du fait du temps de chauffage important, la phase de régénération est considérée comme la phase limitante.

Néanmoins, contrairement aux procédés PSA qui utilisent de l'énergie mécanique, les procédés TSA, peuvent utiliser de la chaleur résiduaire ce qui réduit alors leur coût de fonctionnement.

5.3.3 *Améliorations du procédé TSA*

De nombreuses solutions pour améliorer les performances des procédés TSA ont été développées récemment. Ces nouveaux procédés ont principalement pour objectif de réduire les temps de régénération.

Le Cloirec (1998) cite la régénération par infra-rouge, effet joule direct, induction électromagnétique et micro-ondes comme alternatives au chauffage par balayage de gaz chaud ou de vapeur d'eau pour le traitement des COV par adsorption. Si ces modes sont compétitifs (coût du kg de solvant récupéré) pour certains d'entre eux par rapport aux modes classiques, ils sont surtout adaptés au cas des tissus de carbone activé utilisés comme filtre, leurs performances dans le cas de colonnes garnies de grains d'adsorbant étant moindres. De plus, ils présentent le désavantage d'utiliser de l'énergie électrique.

Salden *et al.* (1998) ont proposé un procédé VTSA (Vacuum Temperature Swing Adsorption) à chauffage indirect utilisant un lit de garde. La phase de régénération est décomposée en deux étapes : une première de chauffage pendant laquelle les entrées et sorties sont fermées. Une fois la température de régénération atteinte, un faible débit de purge est introduit pour faciliter la sortie des produits désorbés. À ce débit s'ajoute l'action d'une pompe à vide. Ce procédé permet donc une phase de désorption plus rapide du fait du chauffage simultané de la colonne sur toute sa hauteur et de l'emploi d'une pompe à vide. L'adsorption d'isopropanol sur du charbon actif a été utilisée comme exemple. Par le biais de ce procédé VTSA, la température de régénération est alors seulement de 60 °C (associée à un vide compris entre 100 et 150 mbar), ce qui permet de faciliter la phase de condensation pour la récupération du solvant.

Bonnissel *et al.* (1998) ont développé l'utilisation des modules thermoélectriques à effet Pelletier couplés à un adsorbant composite à forte conductivité thermique. Cette installation permet un chauffage in-situ de l'adsorbant sur l'ensemble de la colonne, permettant d'atteindre rapidement la température de régénération et donc de raccourcir le temps de cette phase. De plus, lors de la phase d'adsorption, les modules sont utilisés en mode refroidissement qui permet de limiter les élévations de température dues à l'adsorption des composés.

Ko *et al.* (2001) ont étudié l'impact d'un refroidissement indirect par l'intermédiaire d'un chemisage de l'adsorbent où de l'eau est en circulation (l'eau est purgée pendant la phase de régénération). Le refroidissement permet de limiter l'échauffement du lit lors de la phase d'adsorption et de refroidir plus rapidement le lit lors de la phase de pré-refroidissement. L'augmentation de la quantité adsorbée par rapport à un adsorbent non-refroidi est de 20,3 % dans le cas d'un cycle sans pré-refroidissement et de 6,3 % pour un cycle avec pré-refroidissement. Pour ce procédé, la régénération est effectuée classiquement par un balayage de gaz chaud.

Cependant, ces nouveaux procédés utilisent pour la plupart de l'énergie électrique éliminant ainsi l'un des avantages du cycle TSA (utilisation de chaleur résiduaire peu coûteuse) et n'apportent parfois que des améliorations pour l'une des phases (adsorption ou régénération).

Pour ces raisons, ce travail porte sur l'étude d'un adsorbent muni d'un échangeur interne. Cet échangeur permet la circulation d'eau pendant la phase d'adsorption pour limiter les augmentations de température et pendant la phase de refroidissement pour en diminuer la durée. Pendant la phase de régénération, de la vapeur d'eau circule dans l'échangeur. Cette circulation permet de chauffer l'ensemble de la colonne sans contact direct entre l'adsorbant et la vapeur. Cet adsorbent doit donc permettre d'améliorer les performances de chaque phase du cycle TSA sans recourir à l'utilisation d'énergie électrique ou mécanique. Le fonctionnement de ce procédé sera présenté plus en détail dans le chapitre suivant.

6 Conclusion

Cette synthèse bibliographique nous a permis tout d'abord d'identifier les différents mécanismes dont la compréhension est nécessaire à l'étude de l'adsorption.

Différentes relations permettant de connaître la quantité adsorbée à saturation en fonction de la température et de la pression ont été présentées. Dans le cas de l'adsorption monoconstituant, de nombreuses théories de différents degrés de complexité (adsorption multicouche, interactions entre molécules adsorbées, adsorption hétérogène) ont été présentées. Au final, le choix de la relation dépendra du type d'isotherme selon la classification BDDT et de sa capacité à prédire les mesures expérimentales avec une erreur minimale. Dans le cas de l'adsorption multiconstituants la théorie IAS (Ideal Adsorbed Solution) a été principalement présentée et retenue pour cette étude du fait de son utilisation très répandue. Cette théorie permet d'obtenir une prédiction des équilibres en multiconstituants à partir des données d'équilibre en constituant pur. Si cette théorie ne dépend pas directement du type d'équation d'isotherme choisi, certaines de ces isothermes sont compatibles avec des algorithmes permettant d'accélérer les calculs (MFASTIAS par exemple). De ce fait, pour l'étude de l'adsorption du CO₂, du C₂H₆ et de leurs mélanges sur de l'AMBERSORB 600, l'équation de O'Brien-Myers a été retenue. Les valeurs obtenues par

cette équation ont été comparées à des valeurs expérimentales, et l'erreur maximale est toujours inférieure à 10 %.

Les équations permettant de décrire les différents modes de transfert de matière et d'énergie ont ensuite été présentées. Les phénomènes mis en jeu sont complexes et leur détermination n'est pas toujours aisée. En effet, pour les transferts de matière, les équations ont été principalement construites pour décrire le transfert de matière d'un gaz s'écoulant dans un capillaire qui possède une géométrie bien définie. Dans le cas d'un grain de charbon actif, la détermination des modes de transfert dominants et de leurs coefficients de diffusion est difficile du fait de la géométrie complexe de l'adsorbant (variation du diamètre et de la longueur des pores, interconnexion entre eux, disposition « aléatoire » dans l'espace, etc.). De ce fait, l'utilisation de modèles simplifiés comme le modèle LDF est répandue. Ensuite, les bilans d'énergie entre les phases solides et gaz, et une paroi ont été établis. La détermination des paramètres intervenant dans ces équations et en particulier les valeurs des coefficients d'échange convectif est également complexe, les corrélations proposées s'appliquant à un grain isolé entouré de fluide. L'utilisation pratique de ces différentes équations sera abordée plus en détail dans le chapitre sur la modélisation numérique d'une colonne d'adsorption.

Les différentes possibilités de conduite d'adsorption en cycle ont été introduites, en particulier l'Adsorption Modulée en Température (AMT ou TSA). Les avantages et inconvénients de ce cycle ont été abordés. De cette étude préliminaire, il apparaît que les performances de ce cycle sont limitées par les temps de chauffage et de refroidissement de l'adsorbent. Différents nouveaux procédés TSA permettant d'améliorer ces performances ont été recensés. Néanmoins, ils utilisent de l'énergie électrique ou n'augmentent les performances que d'une seule opération (par exemple la phase d'adsorption), ce qui limite les avantages obtenus. Un nouveau type d'adsorbent, objet de cette étude, a été présenté brièvement. Il est muni d'un échangeur interne permettant la circulation d'un fluide froid (eau) durant les phases d'adsorption et pré-refroidissement, et d'un fluide chaud (vapeur d'eau) pendant la phase de régénération. Les performances de ce procédé seront étudiées expérimentalement ainsi qu'à l'aide d'un modèle numérique. Elles seront comparées à celles d'un procédé TSA classique à désorption par balayage de gaz chaud.

CHAPITRE 2

APPROCHE EXPÉRIMENTALE

1 Introduction	53
2 Installation expérimentale	54
2.1 ADSORBEUR.....	54
2.2 CIRCUITS FLUIDIQUES	55
2.3 APPAREILS D'ANALYSE ET DE MESURES.....	56
2.4 PRESENTATION DES DIFFERENTES PHASES DU PROCEDE	57
3 Comportement thermique de l'échangeur.....	58
3.1 PHASE DE CHAUFFAGE	58
3.2 PHASE DE REFROIDISSEMENT	59
3.2.1 <i>Étude en opération unitaire</i>	59
3.2.2 <i>Étude en cycle</i>	62
4 Étude en monoconstituant.....	63
4.1 RESULTATS POUR L'ETHANE	63
4.1.1 <i>Influence de la fraction molaire en entrée</i>	65
4.1.2 <i>Influence de la température de désorption</i>	65
4.2 RESULTATS POUR LE DIOXYDE DE CARBONE	66
4.2.1 <i>Adsorption</i>	66
4.2.2 <i>Désorption</i>	67
4.2.3 <i>Résultats en cycle</i>	67
4.3 ÉTUDE THERMODYNAMIQUE.....	68
4.3.1 <i>Cas d'un procédé TSA</i>	69
4.3.2 <i>Cas d'un procédé PSA</i>	73
5 Étude en multiconstituants.....	74
5.1 RESULTATS EN ADSORPTION	74
5.2 PROTOCOLES DE DESORPTION	77
5.3 RESULTATS EN CYCLE.....	79
5.4 BILAN ENERGETIQUE	81
6 Conclusion.....	82

1 Introduction

La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des différents éléments du dispositif expérimental, des appareils de mesures et de l'acquisition des données, ainsi qu'à la présentation des différentes phases du procédé TSA étudié.

Dans la deuxième partie les performances thermiques de l'échangeur sont étudiées lors du chauffage et du refroidissement. Pour la phase de refroidissement, l'influence du débit d'eau circulant dans l'échangeur sur les performances du procédé est abordée.

Les résultats expérimentaux en monoconstituant sont présentés et commentés dans la troisième partie. Ces résultats concernent des expériences en opération unitaire (adsorption et désorption) et des expériences en cycle. L'éthane et le dioxyde de carbone ont été choisis comme composés adsorbables, le gaz vecteur étant de l'azote non adsorbé par l'AMBERSORB 600. L'éthane simule la présence d'un COV (Composé Organique Volatil). Il a été préféré à des COV modèles plus couramment utilisés tels que le benzène ou le toluène car l'emploi de ces derniers aurait conduit à des durées d'expérience beaucoup trop longues. Le dioxyde de carbone a, quant à lui, été retenu du fait de sa présence fréquente dans les effluents à traiter (produit de combustion, etc.). De plus, l'adsorption est un des procédés pouvant séparer et enrichir le CO₂ présent dans un flux gazeux pour permettre sa séquestration qui est une des voies envisagées pour la diminution des émissions de gaz à effet de serre (Reichle *et al.*, 1999). Enfin, les performances énergétiques du procédé sont comparées à celles qui seraient obtenues pour un système thermodynamique modèle, afin d'évaluer l'efficacité.

Dans la quatrième partie, les résultats en multiconstituants sont présentés et commentés en opération unitaire et en cycle. Différents protocoles de désorption ont également été testés.

En plus des paramètres introduits au paragraphe 5.1 du chapitre 1, les grandeurs suivantes seront utilisées pour la comparaison des expériences entre elles :

- le temps de perçage à X% ($t_{X\%}$) qui représente le temps pour lequel la fraction molaire du composant en sortie est égale à X% de celle en entrée. Pour l'étude de l'adsorption en opération unitaire, $t_{50\%}$ est principalement utilisé car il permet d'avoir une estimation des quantités adsorbées. Pour les cycles, X est fixé arbitrairement (par exemple 1% ou 0,5%) et permet de fixer le temps de fin de cette phase.
- la masse désorbée cumulée qui représente la quantité de polluant désorbé lors du pré-chauffage et de la régénération. L'obtention de 90% de sa valeur finale peut permettre de fixer la durée de la phase de régénération, le temps correspondant étant alors appelé $t_{r90\%}$.
- la concentration moyenne. Cette valeur correspond à la quantité de composant désorbée durant le pré-chauffage et/ou la régénération divisée par la quantité totale de gaz sorti.
- la consommation énergétique donnée en g de vapeur d'eau condensée ou en Joule ($\Delta H_{\text{vap}} = 2250 \text{ kJ/kg}$)

Certains des résultats exposés ici ont fait l'objet d'une présentation à une conférence (Clause *et al.*, 2002) ou d'une publication dans un journal (Clause *et al.*, 2003a).

2 Installation expérimentale

L'installation expérimentale a été initialement conçue pour l'étude d'un procédé de chauffage et de refroidissement par changement de phase du fluide caloporteur (Mativet, 1997). Elle a ensuite subi diverses modifications pour l'adapter à la séparation de gaz par adsorption (Bonjour *et al.*, 2002). Cette installation expérimentale était initialement située au LIMSI-CNRS (Orsay, UPR-CNRS 3251). Elle a été déménagée au Laboratoire du Froid du Cnam durant la thèse. Ce déménagement a nécessité un démontage complet de tous les éléments, une étude de l'implantation et divers travaux comme par exemple la mise en place de la conduite vapeur entre l'adsorbeur et le générateur celui-ci étant situé dans une autre pièce que le reste de l'installation. Un schéma simplifié de l'installation est présenté sur la figure 2.1.

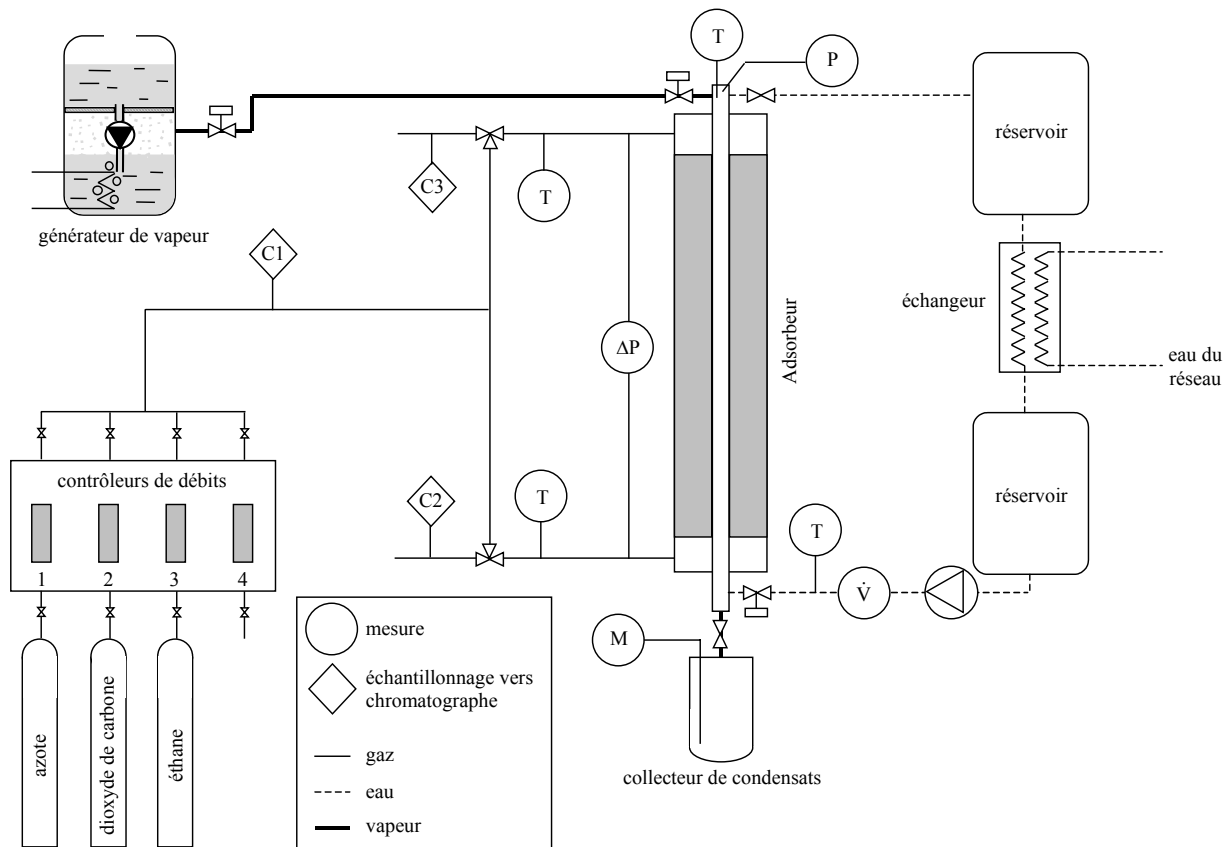


Figure 2.1 : Schéma simplifié de l'installation expérimentale

2.1 Adsorbeur

L'adsorbeur est une colonne de 1 m de hauteur (figure 2.2). Cette colonne est constituée de deux tubes concentriques en acier. Le diamètre interne du tube externe est de 72 mm et le diamètre externe du tube interne est de 19 mm. La surface externe du tube externe est recouverte d'isolant afin de limiter les déperditions thermiques lors des phases de chauffage. Le tube interne est équipé de 12 ailettes en acier réparties selon la géométrie visible sur le schéma en coupe de la figure 2.3. A l'intérieur du tube interne, de l'eau ou de la vapeur d'eau peuvent être mises en circulation selon les besoins (chauffage ou refroidissement). L'espace

annulaire formé par ces deux tubes (volume = 3,8 dm³) est rempli d'adsorbant (AMBERSORB 600). La masse d'adsorbant est de 1,96 kg.

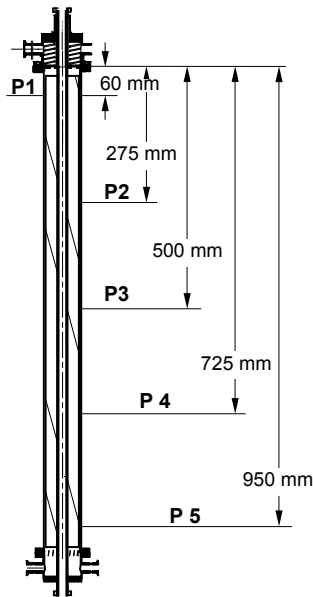


Figure 2.2 : Schéma de l'adsorbeur avec emplacement des thermocouples

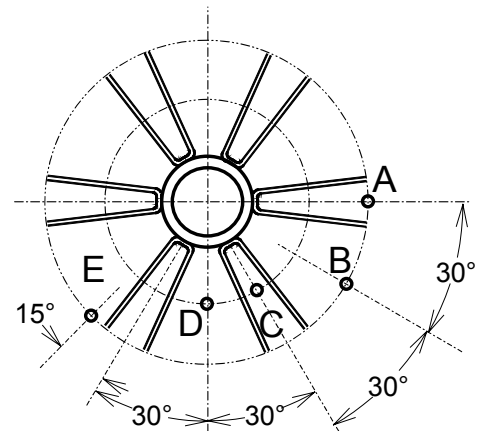


Figure 2.3 : Vue en coupe du plan P3 de la colonne

La colonne est équipée de thermocouples répartis axialement sur les emplacements P1 à P5. Sur chacun de ces plans, les thermocouples sont également répartis radialement en différentes positions notées de A à E. Sur les plans 2 et 4, seules les positions C et D sont équipées. De plus, différents thermocouples sont placés le long du tube interne et en différents emplacements au centre et au bord sur des ailettes.

Un collecteur de condensats est fixé en bas de la colonne. Il mesure la masse de vapeur condensée ce qui permet ainsi de connaître l'énergie consommée lors de la phase de chauffage. La masse de vapeur condensée est mesurée par le biais d'une sonde de mesure de niveau Endress+Hauser.

2.2 Circuits fluidiques

vapeur

La vapeur est obtenue au moyen d'un générateur de vapeur de marque Fulton type 15E. La vapeur est produite grâce à des thermoplongeurs. La puissance calorifique est de 15 kW et la production de vapeur est de 23 kg/h en régime continu. La chaudière contient 45 litres d'eau et le réservoir d'alimentation 60 litres. La vapeur saturante peut être fournie dans une plage de 2 à 11 bar (120 à 180 °C). Un pressostat permet de modifier la pression de fonctionnement.

eau

Le circuit d'eau est composé de deux réservoirs, d'une pompe et d'un échangeur. Le réservoir situé en haut sert de séparateur liquide/vapeur. En effet, lorsque l'eau est mise en circulation dans l'échangeur après la phase de chauffage, elle est partiellement vaporisée, le séparateur permettant d'alimenter l'échangeur en liquide uniquement. L'échangeur eau/eau permet de refroidir l'eau qui a été chauffée lors de son passage dans l'adsorbeur. Au LIMSI,

l'eau de refroidissement était initialement issue d'un groupe refroidisseur de liquide permettant d'en fixer la température (typiquement 20 °C). Une telle installation n'étant pas disponible au Cnam, c'est l'eau du réseau qui est utilisée comme refroidissement. La température n'est donc plus parfaitement fixée mais varie entre 10 et 12 °C. Le deuxième réservoir sert à maintenir un niveau d'eau suffisant pour le pompage.

gaz

Les gaz utilisés pour les expériences ont été fournis par l'Air Liquide. L'azote est de l'alphagaz 1 avec moins de 5,5 ppm d'impureté, le CO₂ est de type N45 avec moins de 25 ppm d'impureté et l'éthane est de type N45 avec moins de 50 ppm d'impureté.

Les contrôleurs de débit sont des MKS 1179A associés à un contrôleur MKS 247. Les quatre contrôleurs utilisés ont des débits maximums de 20000 ; 5000 ; 500 et 50 Ncm³/min pour de l'azote. Des facteurs de correction fournis par le constructeur sont appliqués pour l'éthane et le dioxyde de carbone (0,50 et 0,70 respectivement). La précision est de $\pm 1\%$ de la pleine échelle et la cohérence de $\pm 0,2\%$.

2.3 Appareils d'analyse et de mesures

Analyse des gaz

Les gaz échantillonnés sont analysés à l'aide d'un chromatographe Hewlett-Packard (HP5890 series II). Une colonne remplie Haysep D de Supelco de diamètre interne égal à 0,75 mm et de longueur égale à 2 m est utilisée. Le détecteur est un TCD. L'utilisation de l'azote comme gaz vecteur pour le chromatographe et pour le mélange traité dans le l'adsorbent permet d'éliminer son pic ce qui facilite le traitement des données. Les résultats du chromatographe sont traités avec l'intégrateur HP 3396 series III relié à un PC. Cet ordinateur dispose d'un programme de saisie et de mise en forme des données permettant une exploitation des résultats avec EXCEL. L'analyse des gaz se fait durant l'expérience à intervalle fixe. Ils sont échantillonnés au moyen d'une vanne quatre voies dont les temps d'ouverture et de fermeture sont fixés par un contrôleur programmable. Le déclenchement de l'analyse par le chromatographe est asservi à l'ouverture de la vanne. Les détails des conditions opératoires sont fournis en annexe A.1.

Mesure des pressions

Deux capteurs de pression sont implantés sur l'installation. Le premier mesure la pression d'entrée de la vapeur dans le tube interne lors des phases de chauffage. C'est un capteur à pression absolue à membrane de marque Endress+Hauser, type CERABAR PMC 133. Son échelle est 0-16 bar, sa précision de 0,5 % de la pleine échelle et sa reproductibilité meilleure que 0,1 % de la pleine échelle. Le deuxième est un capteur de pression différentielle, permettant de mesurer la perte de charge dans le lit. C'est un capteur à membrane de marque EFFA, série OP 63T4. Sa gamme est 0-1 bar avec une précision de 0,2 %.

Mesure des températures

Toutes les mesures de températures sont faites avec des thermocouples de type K (Chromel-Alumel). La précision sur la mesure de température est de l'ordre de ± 1 K avec une cohérence des mesures entre elles meilleure que $\pm 0,3$ K. L'ensemble : thermocouples, capteurs de pression et sonde de niveau du collecteur de condensats est relié à une baie

d'acquisition HP 75000 serie B. Les valeurs sont ensuite envoyées vers un PC où un programme informatique effectue les différentes conversions. Les différents capteurs sont échantillonnés toutes les six secondes.

2.4 Présentation des différentes phases du procédé

Pour la conduite du procédé en cycle, on peut distinguer différentes étapes (figure 2.4).

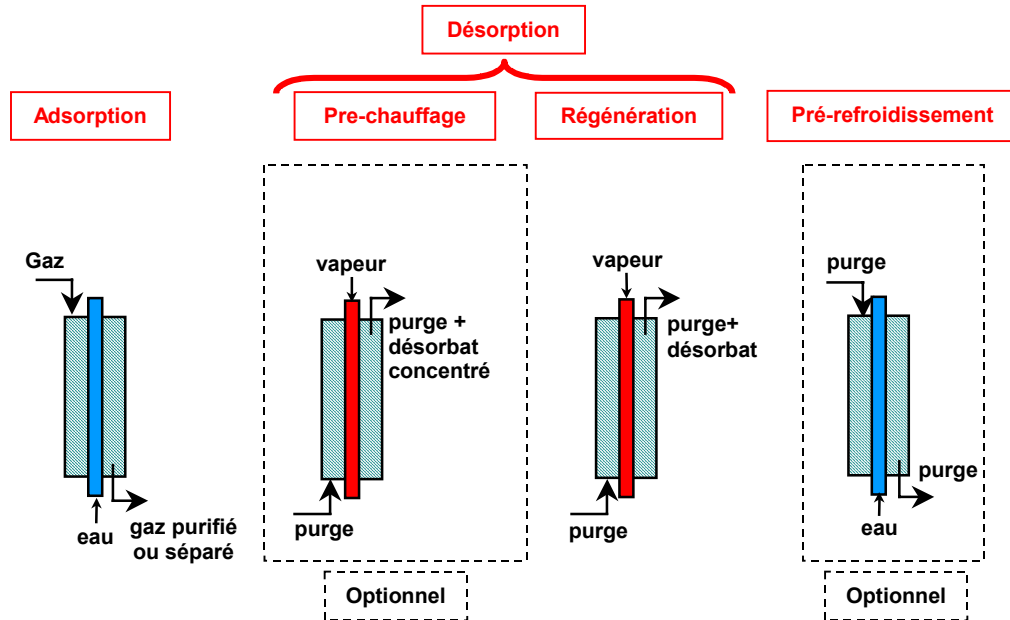


Figure 2.4 : les différentes phases du procédé TSA indirect

l'adsorption

Durant cette phase la colonne est alimentée par le flux gazeux que l'on souhaite purifier ou séparer. En sortie, le gaz purifié ou le composé le moins adsorbé (pour les opérations de séparation) est récupéré. De l'eau est en circulation dans l'échangeur. Elle permet un refroidissement de la colonne et donc de limiter l'augmentation de la température due à l'adsorption des composés.

le pré-chauffage

Durant cette étape, de la vapeur circule dans l'échangeur afin de chauffer la colonne. Une purge est mise en circulation à contre sens par rapport à l'alimentation durant la phase d'adsorption. Le débit de purge est faible par rapport aux procédés TSA à régénération par gaz chaud car sa fonction est uniquement d'assurer un débit minimum et non de chauffer la colonne. Ce faible débit permet d'obtenir une sortie fortement concentrée en composés désorbés. Ce fonctionnement à débit réduit est optionnel.

la régénération

Cette étape est généralement déclenchée lorsque le débit en sortie de la phase de pré-chauffage devient faible. Le débit de purge est alors augmenté afin de faciliter la fin de la désorption. Le chauffage est maintenu. En sortie, on obtient un flux moins concentré en composés désorbés que pour la phase de pré-chauffage du fait de l'augmentation du débit de purge et de la moindre quantité de produits désorbés. Cette étape et celle de pré-chauffage sont regroupées sous le terme désorption.

le pré-refroidissement

Une fois la désorption terminée, l'eau est mise en circulation dans l'échangeur afin de refroidir le lit. Comme pour les TSA classiques, une purge circule dans le lit, mais avec un débit plus faible, sa fonction étant alors d'éviter la mise en dépression du lit du fait du refroidissement, et non de refroidir le lit. Comme il sera montré plus en avant, cette phase peut être optionnelle.

3 Comportement thermique de l'échangeur

3.1 Phase de chauffage

Lors de la phase de chauffage, la vapeur se condense dans le tube interne. L'étude en phase de chauffage a été principalement réalisée avant ce travail (Bonjour *et al.*, 2000 et Bonjour *et al.*, 2002). L'utilisation de la condensation de vapeur conduit à de grands coefficients d'échanges thermiques (entre 4000 et 7000 W/m².K, Mativet, 1997, Mativet *et al.*, 1999), ce facteur ne limite donc pas le chauffage de la colonne. Ce résultat est illustré par l'évolution des températures de l'échangeur durant l'admission de la vapeur (figure 2.5 et 2.6). La température de paroi atteint quasiment instantanément sa température finale sur toute la hauteur de la colonne (figure 2.5). Les oscillations visibles sur la courbe représentent les petites variations dues à la régulation du générateur de vapeur. Les températures d'ailette (figure 2.6) atteignent également rapidement des valeurs élevées (environ 120 °C pour les deux à t = 2 min). Un gradient de température existe entre le tube interne et l'ailette chauffée par conduction. Cependant, pour un temps supérieur à 10 min, ce gradient reste inférieur à 10 K si bien que son impact sur le chauffage du lit sera minime.

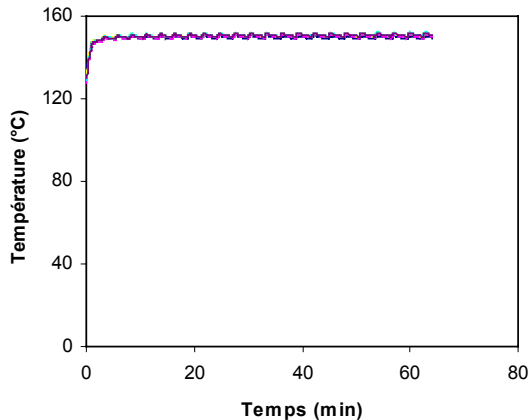


Figure 2.5 : Évolution des températures de paroi axiales en fonction du temps

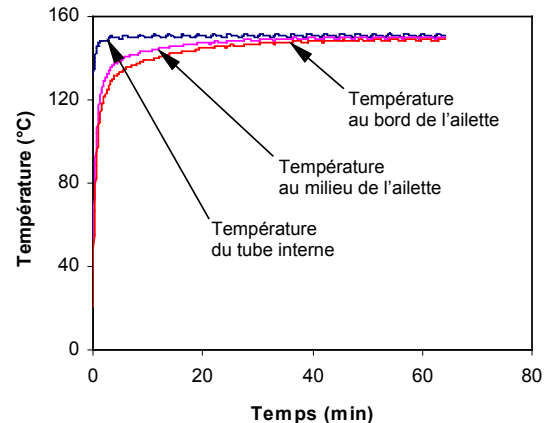


Figure 2.6 : Évolution de la température de paroi et des températures d'ailette en fonction du temps

Les figures 2.7 et 2.8 représentent, respectivement, les évolutions axiales et radiales des températures au sein du lit. Comme pour l'échangeur, le gradient axial de température est presque nul (figure 2.7). Le chauffage du lit se fait donc de manière homogène sur l'ensemble de la colonne. Ainsi, à t = 10 min, la différence entre la température la plus haute T_{D5} et la plus basse T_{D2} est inférieure à 10 K. Par rapport à la température de l'échangeur au même instant (figure 2.5) la différence est par contre de plus de 20 K. Ceci est confirmé par l'évolution des températures radiales (figure 2.8). Seule la température au point C suit une courbe de chauffe proche de celle de l'échangeur. Pour les autres les écarts sont notables, la

différence de température pouvant être supérieure à 50 K (comme entre T_C et T_B à $t = 10$ min).

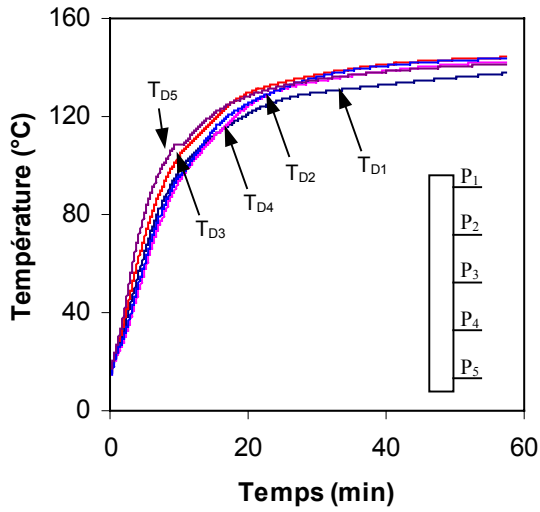


Figure 2.7 : Évolution des températures axiales en fonction du temps (T_D)

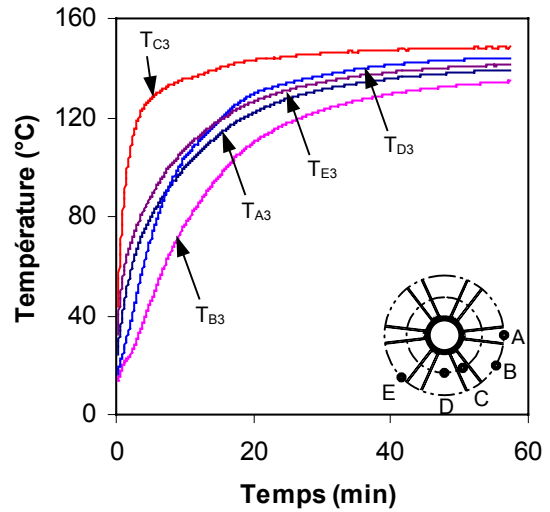


Figure 2.8 : Évolution des températures radiales en fonction du temps (plan 3)

Le calcul du coefficient de transfert de chaleur à l'intérieur du lit a été réalisé par identification (Bonjour *et al.*, 2000). À partir d'une étude d'expérimentale portant sur le transfert de chaleur par convection d'une paroi chauffée vers un gaz circulant à travers un milieu poreux, un modèle a été développé et validé. Grâce à ce modèle, Bonjour *et al.* (2000) ont proposé les corrélations suivantes pour la détermination du coefficient d'échange lors de la phase de chauffage :

$$Nu_{D_h} = 19,42 Re_{d_p}^{0,55} Pr_{eff}^{-0,35} \text{ pour } Re < 5 \quad (2.1)$$

et

$$Nu_{D_h} = 15 Re_{d_p}^{0,125} Pr_{eff}^{-0,8} \text{ pour } Re > 5 \quad (2.2)$$

où Pr_{eff} est le nombre de Prandtl calculé avec la conductivité effective du lit ($\lambda_{eff} = 0,3 \text{ W/m.K}$). La limite $Re = 5$ correspond à la transition entre le régime Darcy et le régime Forchheimer. Ces expressions permettent de prédire les nombres de Nusselt avec une précision de l'ordre de $\pm 10 \%$ pour le régime de Forchheimer et de $\pm 20 \%$ pour le régime de Darcy.

3.2 Phase de refroidissement

Le refroidissement de l'adsorbent peut avoir une influence notable sur les performances du procédé comme montré par l'étude de Ko *et al.* (2001). En effet, le refroidissement permet de limiter l'impact du dégagement de chaleur lors de l'adsorption et de refroidir rapidement le lit après la phase de désorption. Ces deux aspects sont abordés dans le cas de notre procédé dans cette partie.

3.2.1 Étude en opération unitaire

La figure 2.9 représente les courbes réduites de perçage (évolution temporelle de la fraction molaire d'éthane en sortie divisée par la fraction molaire en entrée) obtenues pour

trois débits d'eau de refroidissement (50 ; 100 et 360 L/h) et en absence de débit d'eau (désigné par "0 L/h"). Les débits des gaz sont de 13,5 NL/min pour l'azote et de 1,5 NL/min pour l'éthane, soit une fraction molaire en éthane de 10%.

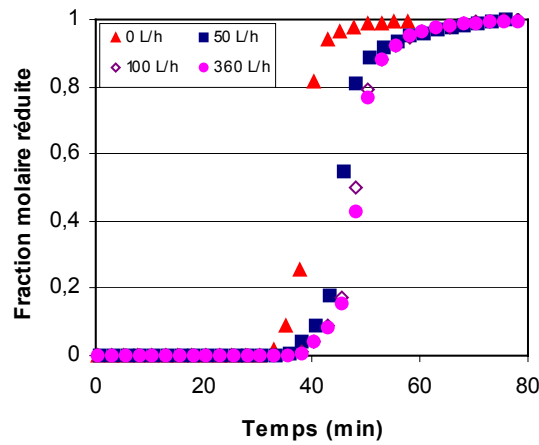


Figure 2.9 : Courbes de perçage en opération unitaire

En absence de débit d'eau, le temps de perçage à 50% est notablement plus faible que lorsqu'un refroidissement est réalisé (38 min sans refroidissement pour 48 min à 360 L/h). Pour un débit de 50 L/h, on constate un léger décalage du temps de perçage par rapport au cas à 100 et 360 L/h, probablement dû au régime d'écoulement dans le tube interne. En effet, la zone de transition laminaire/turbulent correspond à un débit de 80 L/h. Un débit de 50 L/h implique un régime d'écoulement laminaire et par conséquent un coefficient d'échange thermique inférieur à ceux existant pour les régimes d'écoulement turbulent. Le temps de perçage étant approximativement proportionnel à la capacité de la colonne, il apparaît que la colonne permet de traiter 26% de polluant supplémentaire lorsqu'elle est refroidie (360 L/h).

Cette augmentation de capacité est liée à la répartition de température au sein du lit. En effet, l'adsorption étant exothermique, la capture du polluant génère des ondes thermiques se propageant dans le lit (figures 2.10 et 2.11). En absence de refroidissement (figure 2.10), la température augmente au moment de l'adsorption. Elle redescend ensuite à cause des pertes thermiques vers l'extérieur et de la présence des masses métalliques environnantes qui agissent alors comme puits de chaleur. Les ondes thermiques sont relativement rapprochées et la température finale du lit est égale à celle du gaz entrant dans la colonne. Au contraire, avec un débit d'eau de 360 L/h (figure 2.11), le gaz entrant est refroidi et la chaleur d'adsorption est évacuée par l'eau. Le comportement observé est identique au cas sans débit de refroidissement mais la température du lit diminue au-delà de la température d'entrée de gaz pour retrouver une valeur proche de la température initiale. Pour des temps supérieurs à 70 min, le lit est à nouveau à sa température initiale (à l'exception de la tranche 1 qui est influencée par la température d'entrée du gaz d'alimentation) alors que dans le cas sans refroidissement plus de la moitié du lit est encore à une température supérieure à 30 °C.

Comme dans le cas du chauffage, un gradient radial de température notable subsiste au sein du lit, en dépit de la présence d'ailettes. Par exemple, au moment du passage du front de température à mi-hauteur de la colonne (figure 2.12), la température à la position D est de 41 °C tandis qu'elle n'est que de 30 °C à la position C. Cette inhomogénéité de température a naturellement des conséquences négatives en terme de capacité d'adsorption.

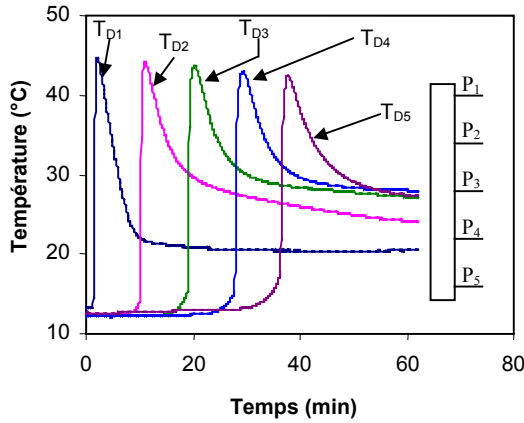


Figure 2.10 : Ondes thermiques à débit d'eau nul

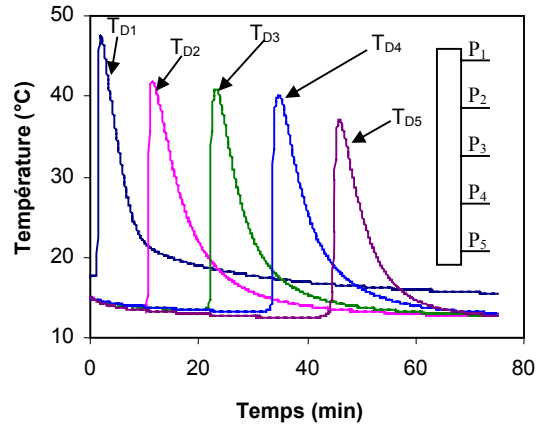


Figure 2.11 : Ondes thermiques à débit d'eau égal à 360 L/h

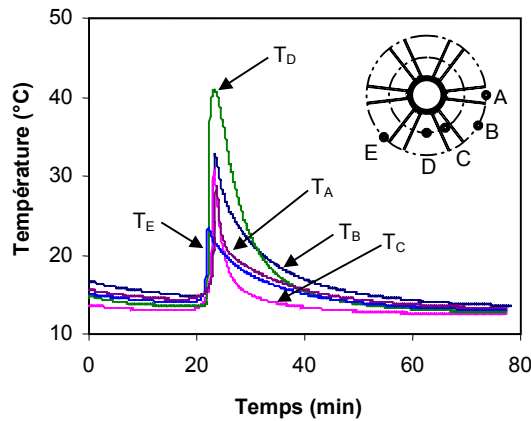


Figure 2.12 : Répartition radiale des températures à mi-hauteur de colonne

À partir des mesures des températures en régime permanent (fin de perçage donc sans adsorption) d'eau et de gaz à l'entrée et à la sortie de la colonne, le coefficient de transfert thermique eau/gaz a été évalué, par analogie avec un échangeur thermique, en posant :

$$\dot{Q} = (\dot{m}c_p)_e \Delta T_e = (\dot{m}c_p)_g \Delta T_g = KS\Delta T_{lm} \quad (2.3)$$

Compte tenu des incertitudes, il apparaît que le coefficient d'échange ainsi identifié est pratiquement indépendant du débit d'eau de refroidissement ($KS \approx 0,35 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) car le transfert de chaleur du côté gaz est beaucoup plus limitant (environ $0,5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$) que du côté eau (quelques centaines à quelques milliers de $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$). C'est pourquoi le temps de perçage est indépendant du débit d'eau dès lors qu'un refroidissement est réalisé avec un régime turbulent d'écoulement (figure 2.9).

Ainsi, ces résultats montrent que pour des expériences de perçage dans un lit initialement froid, assurer un refroidissement par eau est bénéfique par rapport à une opération d'adsorption dans une colonne adiabatique, et qu'un faible débit d'eau est suffisant pour un gain appréciable de capacité d'adsorption.

3.2.2 Étude en cycle

Lors de la mise en œuvre du procédé, des phases de chauffage (désorption) et de refroidissement (adsorption) sont alternées. Aussi, il est nécessaire d'étudier les courbes de perçage de l'adsorbeur initialement à haute température. Les conditions opératoires pour les débits de gaz et d'eau sont identiques à celles utilisées lors de l'adsorption en opération unitaire. L'adsorbeur a été auparavant chauffé à une température moyenne de 135 °C (température usuelle en fin de désorption avec de la vapeur à 150 °C, cf. figure 2.8) avant de procéder à l'adsorption, afin d'obtenir des conditions initiales de température identiques dans tous les cas. Les courbes de perçage sont tracées sur la figure 2.13 en échelle semi-logarithmique.

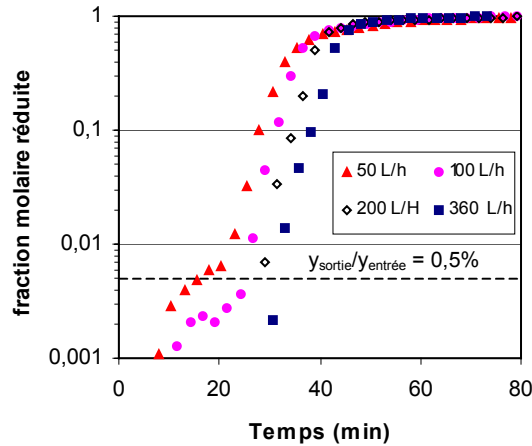


Figure 2.13 : Courbes de perçage en adsorption en cycle (échelle semi-logarithmique)

Lors de la conduite de cycles TSA, on interrompt généralement la phase d'adsorption lorsque la concentration en sortie est égale à une fraction donnée de celle d'entrée. Pour une valeur de 0,5% de cette fraction, différentes grandeurs caractéristiques sont reportées dans le tableau 2.1. En cas de débit d'eau nul, le perçage est quasi-immédiat (< 2 min).

Tableau 2.1 : Grandeurs caractéristiques lors d'un perçage à 0,5% de la concentration d'entrée (10% en éthane)

Adsorption						Désorption	
débit d'eau	temps de perçage (à 0,5%)	quantité adsorbée	taux de remplissage	T _{métal}	T _{ads}	énergie de chauffage	consommation spécifique
L/h	min	g	%	°C	°C	kJ	MJ/kg (éthane)
50	15	30	31	33	56	702	23,4
100	25	50	52	22	37	830	16,6
200	29	58	60	16	25	898	15,5
360	32	64	67	13	20	938	14,6

Le taux de remplissage est le rapport entre la quantité adsorbée et la quantité adsorbable à saturation de l'adsorbant et à la température de source froide (12 °C). À 50 L/h le taux de remplissage est seulement de 31% (soit une colonne utilisée à un peu moins d'un tiers de sa capacité). Le taux de remplissage augmente avec le débit d'eau et, pour un débit de 360 L/h, on obtient un taux de remplissage de 67%.

Pour les conditions opératoires retenues (débit de gaz, fraction molaire en éthane, etc.), le débit d'eau a une influence notable sur la quantité adsorbée lors d'opérations en cycle (figure 2.14) contrairement au cas de l'adsorption en opération unitaire. En effet, un débit d'eau élevé permet de vaincre rapidement l'inertie thermique des parties métalliques de l'échangeur, grâce à un fort coefficient d'échange eau/paroi. Ainsi, pour un débit de 360 L/h, les performances sont proches de celles obtenues en opération unitaire. Ce débit peut être considéré comme optimal pour les conditions expérimentales retenues. En effet, la température moyenne du métal à la fin de la phase d'adsorption ($T_{\text{métal}}$) étant proche de la température de source froide, seul le refroidissement de l'adsorbant demeure insuffisant. Comme celui-ci est limité par le coefficient de transfert de chaleur du gaz, une augmentation du débit d'eau ne résulterait pas en une diminution notable de la température de l'adsorbant en fin d'adsorption (T_{ads}) et la quantité de polluant adsorbée ne serait que peu augmentée.

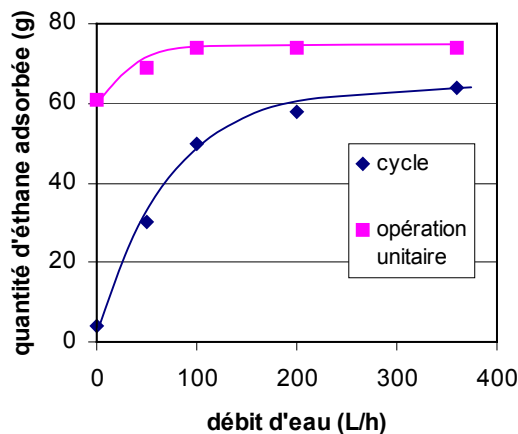


Figure 2.14 : Comparaison des quantités d'éthane adsorbées en cycle et en opération unitaire (concentration en sortie égale à 0,5% de celle d'entrée)

L'énergie de chauffage représente l'énergie nécessaire pour chauffer la colonne de son état en fin d'adsorption jusqu'aux conditions de fin de désorption, (température moyenne de l'adsorbant de 135 °C et température des parties métalliques de 140 °C), en prenant en compte les pertes vers l'ambiance (environ 33% de l'énergie consommée) et l'énergie nécessaire à la désorption de l'éthane (1500 J/g). L'énergie de chauffage augmente avec le débit d'eau car la température de la colonne avant la phase de désorption est d'autant plus faible que le débit est élevé. Pour un débit de 50 L/h, la consommation énergétique est de 25% inférieure à celle obtenue pour 360 L/h. Cependant, la consommation spécifique (quantité de chaleur utilisée pour désorber 1 g d'éthane) diminue lorsque le débit d'eau augmente (tableau 2.1), la quantité d'éthane traitée augmentant plus rapidement que la consommation énergétique.

4 Étude en monoconstituant

4.1 résultats pour l'éthane

L'étude portant sur la capture de l'éthane a débuté avant ce travail de doctorat. Elle a fait l'objet d'une publication (Bonjour *et al.*, 2002). Pour tous les résultats présentés dans ce paragraphe, la température de l'eau circulant dans l'échangeur est égale à 25 °C.

La figure 2.15 représente les courbes de perçage pour des fractions molaires d'éthane en entrée égales à 1% et 10% avec un débit total de 20 NL/min. Les $t_{50\%}$ sont égaux à 96 et 34 min pour 1 et 10% respectivement. Sur la figure 2.15, la limite de détection du chromatographe est représentée (50 ppm environ). Il apparaît donc que la pureté de l'azote en

sortie est égale à au moins 99,995% pendant 22 min pour une alimentation à 10% et 63 min pour une à 1%.

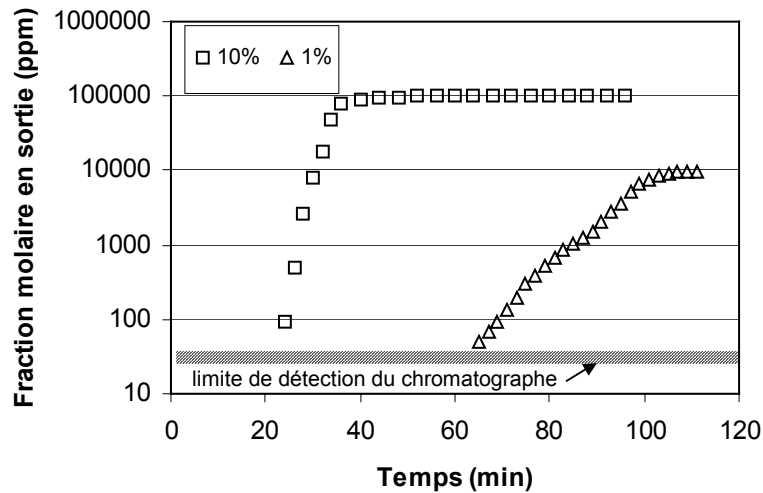


Figure 2.15 : Courbes de perçage de l'éthane

Les principaux résultats des expériences en cycle sont résumés dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Principaux résultats des expériences en cycle

paramètre	unité	expérience N°		
		1	2	3
température de régénération	°C	150	150	135
fraction molaire en entrée	%	10	1	1
durées caractéristiques du cycle				
pré-chauffage		10	10	10
régénération	min	20	20	20
pré-refroidissement		10	10	10
adsorption		15	45	45
débits				
pré-chauffage (N ₂)		0,2	0,2	0,2
régénération (N ₂)	NL/min	2	2	2
pré-refroidissement (N ₂)		2	2	2
adsorption (N ₂ + C ₂ H ₆)		18+2	19,8+0,2	19,8+0,2
concentration moyenne durant la désorption	%	42,9	17,6	17,6
taux de récupération (N ₂)	%	81,3	93,5	93,5
masse d'éthane cyclée	g/cycle	40,2	12,05	12,05
consommation énergétique	kJ/cycle	838	900	705,8
consommation de vapeur	g/cycle	373	400	315
consommation énergétique (total)		838	900	705,8
pertes thermiques		299	315	215
chauffage charbon actif		151	173	143
chauffage tube interne		70	78	66
chauffage tube externe	kJ/cycle	134	160	132
chauffage ailettes		135	151	127
chauffage azote		5	5	4,8
chaleur de désorption		44	18	18

Ces résultats ont été obtenus en moyennant des valeurs issues de plusieurs cycles successifs après l'obtention du régime stationnaire cyclique. Les consommations énergétiques pour l'adsorbant et les parties métalliques ont été calculées à partir des relevés de leurs températures initiales et finales, les masses et les c_v étant connus. Les pertes thermiques sont déduites en soustrayant ces consommations à l'énergie consommée totale.

4.1.1 Influence de la fraction molaire en entrée

Les expériences 1 et 2 permettent d'étudier l'influence de la fraction molaire en entrée. La pureté de l'azote récupéré en sortie lors de la phase d'adsorption a été évaluée à 99,995% dans les deux cas, la limite de détection du chromatographe étant de 50 ppm. Les phases d'adsorption ont une durée de 15 min pour une fraction molaire d'éthane en entrée de 10% et de 45 min pour une de 1%, les temps de pré-chauffage, de régénération et de pré-refroidissement étant les mêmes.

La consommation énergétique est quasiment identique pour les expériences 1 et 2 (838 et 900 kJ/cycle, respectivement). En prenant en compte les quantités d'éthane adsorbées, la consommation spécifique est de 33,2 kg de vapeur/kg d'éthane pour l'alimentation à 1% et de 9,3 kg/kg pour celle à 10%. La valeur pour 10% est dans l'ordre de grandeur des résultats relevés par LeVan et Schweiger (1989) dans leur article sur la régénération par chauffage direct à la vapeur (0,77 à 20 kg/kg), mais la valeur pour 1% est supérieure. L'énergie utilisée pour le chauffage de l'adsorbant (151-173 kJ), du tube externe de l'adsorbent (134-160 kJ) et la chaleur de désorption (18 kJ pour une charge à 1% et 44 kJ pour celle à 10%) serait également utilisée dans le cas d'un procédé à chauffage direct. En revanche, l'énergie nécessaire au chauffage du tube interne et des ailettes (32% de l'énergie totale) représente le surplus de consommation due au choix du chauffage indirect. La faible part de chaleur utilisée directement pour la désorption a déjà été constatée par Schweiger et LeVan (1993) dans le cas de la régénération de charbons actifs par circulation directe de vapeur. Ces auteurs ont montré que seulement 26% de l'énergie était utilisée pour la désorption. Cette part est de 2% pour l'expérience n°2 et de 5,3% pour l'expérience n°1 ce qui est dans les deux cas nettement inférieur à 26%. Néanmoins, les valeurs mentionnées par Schweiger et LeVan (1993) proviennent d'installations industrielles. Le passage à un adsorbent de taille industrielle permettrait de réduire l'importance des pertes thermiques ce qui conduirait à une diminution de l'énergie consommée et donc à une augmentation de la part d'énergie destinée à la désorption (Basmadjian *et al.*, 1975b).

4.1.2 Influence de la température de désorption

L'utilisation d'une température de 135 °C n'a que peu d'influence sur les performances de la phase de régénération. En effet, la concentration moyenne en éthane est identique pour les deux cas avec une valeur de 17,6% (expérience n°2 pour 150 °C et expérience n°3 pour 135 °C).

Cette diminution de la température de régénération de 150 °C à 135 °C réduit la consommation énergétique de 21% (de 900 à 706 kJ). Ce gain est principalement dû à la diminution des pertes thermiques (-34%) du fait que pour une température de 135 °C le gradient de température à travers l'isolation est inférieur à celui présent pour une température de 150 °C. L'énergie utilisée pour le chauffage des parties métalliques chute également, de 13% environ.

4.2 résultats pour le dioxyde de carbone

4.2.1 Adsorption

Des essais de perçage ont été réalisés pour des fractions molaires de CO_2 en entrée égales à 10%, 1% et 0,035% (cf. annexe A.2) La température de l'eau de refroidissement est égale à 25 °C pour toutes les expériences. Le tableau 2.3 présente les temps de perçage pour ces différentes expériences ainsi que ceux pour l'éthane pour rappel. À fraction molaire et débit égaux, les temps de perçage du CO_2 sont plus courts que ceux de l'éthane. Les temps de perçage du CO_2 ne varient pas beaucoup en fonction de la fraction molaire en entrée comparativement à l'éthane. En effet, pour une diminution de l'alimentation de 10 à 1%, le temps de perçage de l'éthane est multiplié par 2,8 alors qu'il ne l'est que par 1,5 pour le CO_2 . Ces différences s'expliquent par le fait que les isothermes d'adsorption du CO_2 sur l'AMBERSORB 600 sont moins favorables que celles de l'éthane. Pour chaque cas, les temps de production d'azote à 99,995% de pureté sont égaux à environ 0,6 fois le temps de perçage correspondant.

Tableau 2.3 : Temps caractéristiques obtenus lors des différentes expériences

expérience	temps de perçage (min)	temps de production d'azote pur à 99,995% (min)
1% C_2H_6 – 20 NL/min	96	63
10% C_2H_6 – 20 NL/min	34	22
1% CO_2 – 20 NL/min	19	13
10% CO_2 – 20 NL/min	13	8
0,035% CO_2 – 20 NL/min	20	12
0,035% CO_2 – 10 NL/min	43	30

Une expérience de reproductibilité a été menée pour une alimentation à 10% CO_2 et 20 NL/min. Les courbes de perçage sont reportées sur la figure 2.16. Une bonne reproductibilité est obtenue tant pour les temps de perçage que pour l'évolution des fractions molaires en sortie.

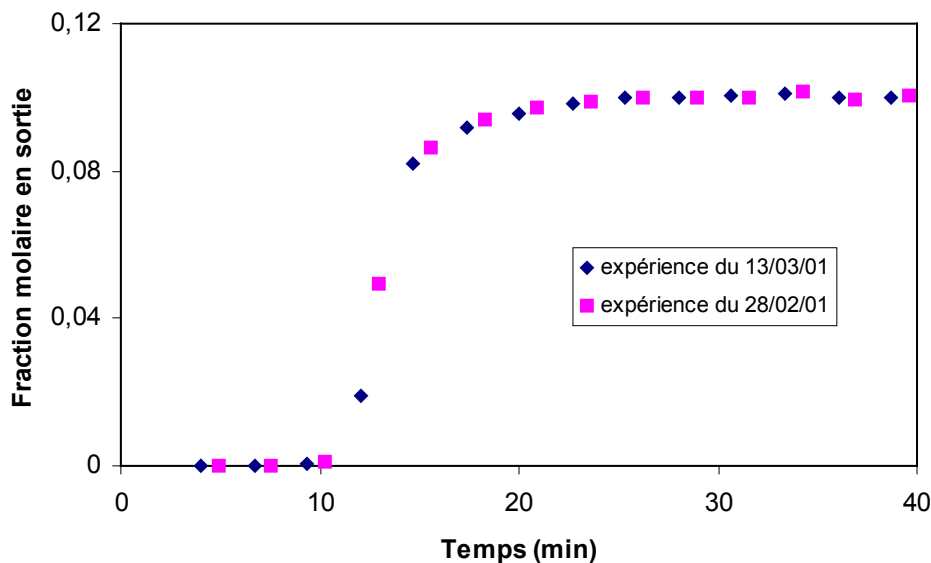


Figure 2.16 : Expérience de reproductibilité (10% CO_2 – 20 NL/min)

4.2.2 Désorption

L'étude de la phase de désorption a porté sur un lit initialement saturé avec un mélange à 350 ppm de CO₂. La température de régénération est de 150 °C, le débit de purge pendant le pré-chauffage de 0,2 NL/min (durée = 10 min) et celui en phase de régénération de 1 NL/min. Dans un souci de réduction de la consommation énergétique du procédé, deux protocoles ont été testés. Pour le premier, le chauffage a été maintenu durant toute la phase de désorption, pour le deuxième il a été arrêté après le pré-chauffage. Les évolutions des fractions molaires en fonction du temps sont montrées en annexe A.2. La figure 2.17 montre les évolutions des températures et des masses désorbées cumulées en fonction du temps pour ces deux protocoles.

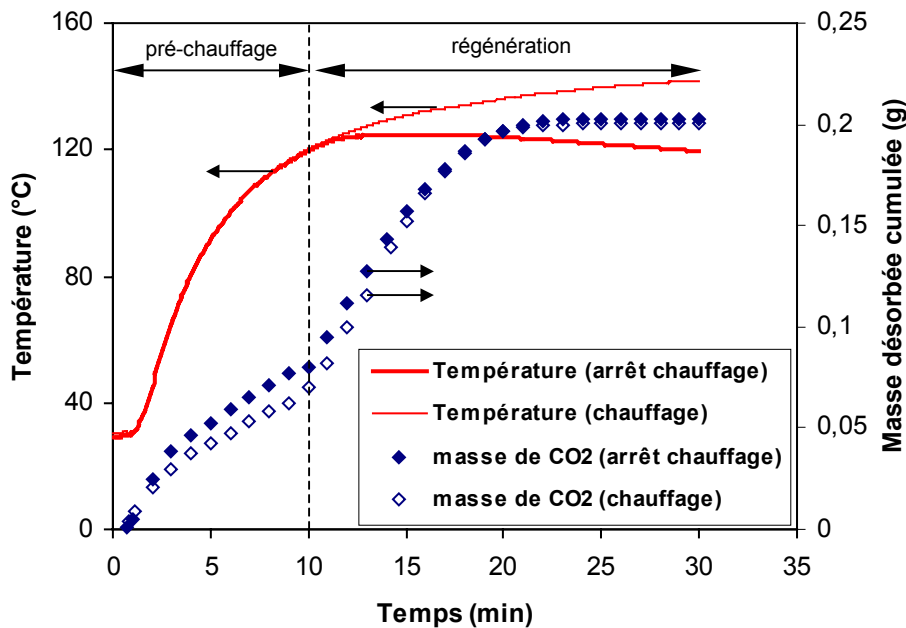


Figure 2.17 : Influence du protocole de chauffage sur les températures et les masses désorbées

Si le chauffage est arrêté à la fin du pré-chauffage, la température diminue lentement pour atteindre en fin de régénération un écart de 5 K par rapport à sa valeur en fin de pré-chauffage (125 °C). L'écart par rapport à la température obtenue en fin de régénération avec le chauffage continu est de 20 K. L'inertie du lit est donc suffisamment importante pour que la diminution de température reste limitée. Les évolutions des masses désorbées sont identiques si bien que le mode de chauffage n'a pas d'influence sur les performances de la phase de désorption. En effet, l'écart est seulement de 10 K lorsque 90% du CO₂ est désorbé ($t = 18$ min). Comme les isothermes du CO₂ sont très proches pour ces températures (120-130 °C), cet écart n'a que peu d'influence sur la masse adsorbée à l'équilibre.

4.2.3 Résultats en cycle

Ces deux protocoles ont été testés en cycle. Les durées des phases du cycle sont identiques pour les deux à savoir : 15 min d'adsorption, 10 min de pré-chauffage, 20 min de régénération et 10 min de pré-refroidissement. Le débit total lors de la phase d'adsorption est de 10 NL/min avec une fraction molaire de CO₂ en entrée égale à 350 ppm. La température de

désorption est égale à 150 °C et les débits de purge sont de 0,2 NL/min pour le pré-chauffage et 1 NL/min pour la régénération.

La figure 2.18 représente l'évolution de la fraction molaire du CO₂ en sortie pour les deux types de cycle (chauffage continu ou chauffage arrêté après le pré-chauffage). Lors de la première désorption, les fractions molaires sont supérieures à celles des cycles suivants. En effet, les quantités adsorbées sont plus importantes, la colonne étant initialement à la température de l'eau de refroidissement lors de la première adsorption ce qui n'est plus le cas par la suite (figure 2.19). Dans les deux cas, le régime permanent est atteint dès le troisième cycle ce qui est usuel pour les procédés TSA (Yang, 1997). De plus, les résultats sont identiques pour les deux types de cycle, ce qui prouve que le choix du protocole de régénération n'a pas d'impact sur le comportement du cycle dans ce cas. La fraction molaire maximale lors de la phase de désorption est de 0,4% avec une concentration moyenne de 0,28% ce qui conduit à un enrichissement de 8.

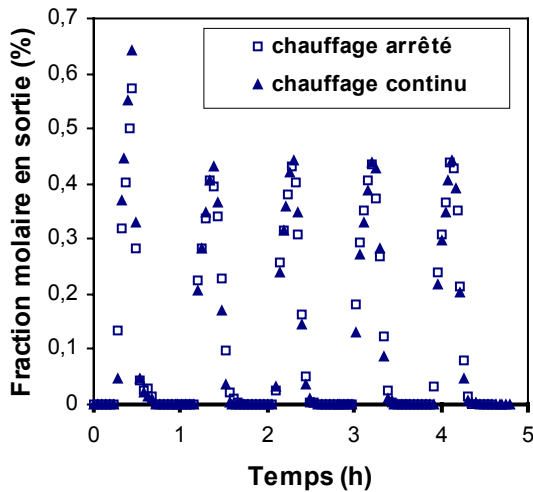


Figure 2.18 : Évolution de la fraction molaire de CO₂ en sortie lors des cycles

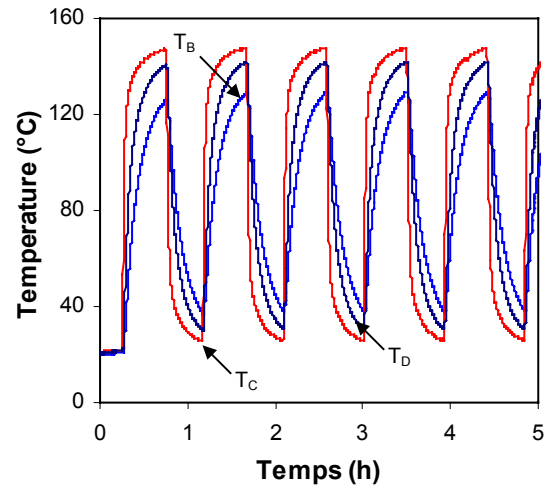


Figure 2.19 : Évolution des températures radiales lors du cycle avec chauffage continu

La masse de vapeur consommée pour le cycle à chauffage continu est de 0,309 kg/cycle et elle n'est que de 0,233 kg/cycle pour celui à chauffage interrompu ce qui représente une économie de 25% environ pour des performances identiques. L'énergie consommée en cycle est également inférieure à celle en opération unitaire (0,309 kg/cycle et 0,433 kg pour une désorption seule avec chauffage continu). En effet, en cycle, lors du début de la phase de désorption, les températures des différentes parties de l'adsorbent sont plus élevées que celles lors du début de la désorption en opération unitaire. L'énergie requise pour le chauffage de ces différentes parties est donc moindre ce qui se traduit par une consommation de vapeur plus faible bien que les phases de désorption aient les mêmes durées. Ceci est vérifiable pour l'adsorbant sur la figure 2.19. En effet, les températures en fin d'adsorption à partir du deuxième cycle sont supérieures à celles relevées pour la première adsorption.

4.3 Étude thermodynamique

Dans ce paragraphe, on se propose de comparer les consommations énergétiques des procédés TSA à celles d'un système thermodynamique équivalent.

4.3.1 Cas d'un procédé TSA

La figure 2.20 représente un système thermodynamique permettant de séparer un flux (1) composé d'un mélange gazeux (A+B) en un flux (2) comportant A et B, avec A concentré, et un flux (3) ne comportant que B. Les pressions et températures en entrée et en sortie sont égales (P_0 et T_0). Ce système fonctionne entre deux sources de température T_0 et T_1 avec $T_0 < T_1$. T_0 est la température du milieu ambiant et T_1 est la température de la source chaude du système représentant l'apport de chaleur nécessaire aux procédés TSA.

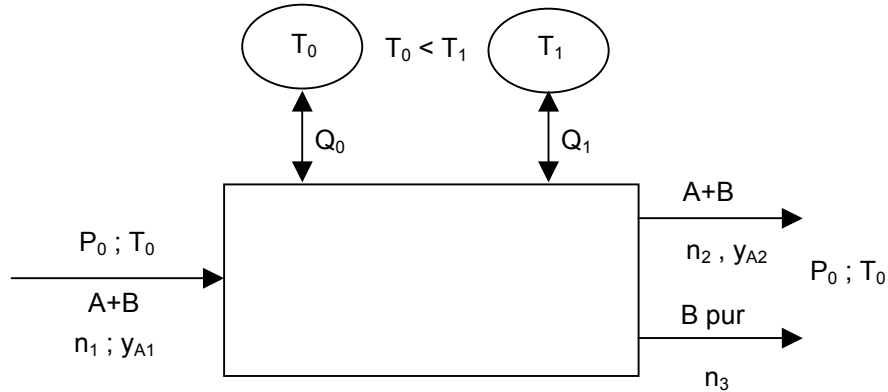


Figure 2.20 : Schéma d'un système thermodynamique permettant la séparation d'une mole d'un mélange bi-constituant

Pour le passage de l'état initial (1) à l'état final (2 et 3), le premier principe appliqué à ce système se met sous la forme :

$$Q_0 + Q_1 + \sum_{\text{ent,sor}} (n\bar{h})_{\text{ent,sor}} = 0 \quad (2.4)$$

En prenant comme hypothèse que les gaz se comportent comme des gaz parfaits idéaux, le bilan des enthalpies de ce système est nul $\left(\sum_{\text{ent,sor}} (n\bar{h})_{\text{ent,sor}} = 0 \right)$, les températures finales et initiales étant identiques.

Le deuxième principe s'écrit :

$$\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_1}{T_1} + \sum_{\text{ent,sor}} (n\bar{s})_{\text{ent,sor}} + \Delta S_{\text{irr}} = 0 \quad (2.5)$$

Pour exprimer les entropies molaires des gaz parfaits idéaux on a :

$$d\bar{s} = \bar{c}_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \quad (2.6)$$

soit

$$\bar{s}_{i,\text{ent}} - \bar{s}_{i,\text{sor}} = \bar{c}_p \ln \frac{T_{\text{ent}}}{T_{\text{sor}}} - R \ln \frac{P_{i,\text{ent}}}{P_{i,\text{sor}}} \quad (2.7)$$

comme pour le système étudié $T_e = T_s = T_0$ et que $P_{i,\text{ent-sor}} = y_{i,\text{ent-sor}}P$ on obtient :

$$\bar{s}_{i,\text{ent}} - \bar{s}_{i,\text{sor}} = -R \ln \frac{y_{i,\text{ent}}}{y_{i,\text{sor}}} \quad (2.8)$$

En combinant les équations (2.6) et (2.7), en utilisant la relation (2.8), et en cherchant à caractériser la limite du fonctionnement réversible de ce système ($\Delta S_{\text{irr}} = 0$), on obtient l'expression suivante (le détail des calculs est présenté en annexe A.3) :

$$\bar{Q}_1 = \frac{Q_1}{n_1} = \frac{-RT_0 F(y_{A1}, y_{A2})}{\left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right)} = \frac{-RT_0 F(y_{A1}, y_{A2})}{\theta_c} \quad (2.9)$$

où θ_c est le facteur de Carnot et avec,

$$F(y_{A1}, y_{A2}) = y_{A1} \ln \left(\frac{y_{A1}}{y_{A2}} \right) + (1 - y_{A2}) \frac{y_{A1}}{y_{A2}} \ln \left(\frac{1}{1 - y_{A2}} \right) + (1 - y_{A1}) \ln(1 - y_{A1}) \quad (2.10)$$

Pour un mélange de gaz parfaits, l'énergie nécessaire à la séparation réversible est donc indépendante de la nature des gaz et ne dépend que des conditions opératoires : température et fractions molaires.

La figure 2.21 représente l'évolution de la quantité de chaleur \bar{Q}_1 (chaleur consommée par mole traitée), en fonction de la fraction molaire entrée (y_{A1}) et de celle en sortie (y_{A2}) pour une température ambiante T_0 égale à 20 °C et une température de source chaude T_1 de 150 °C.

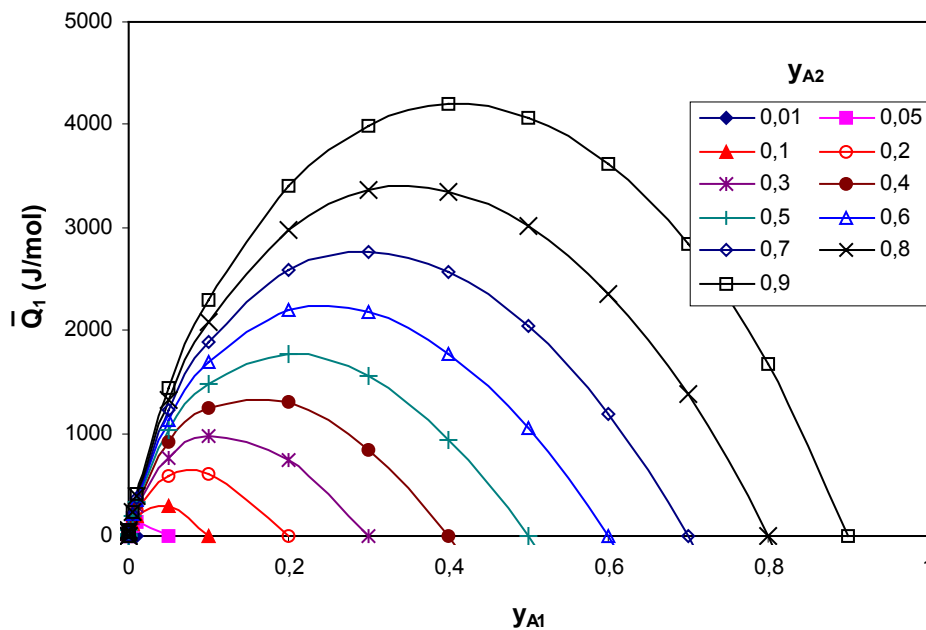


Figure 2.21 : Énergie molaire en fonction des fractions molaires du composé A en entrée et sortie.

Pour une fraction molaire en entrée (y_{A1}) donnée, l'énergie nécessaire pour la séparation croît avec la fraction molaire demandée en sortie. À fraction molaire en sortie (y_{A2}) donnée, l'énergie est nulle pour une fraction molaire en entrée nulle ou égale à celle sortie. Dans le premier cas, A est absent de l'alimentation. Il n'y a donc pas de séparation possible, et

l'énergie consommée est nulle. Dans le deuxième cas ($y_{A1} = y_{A2}$), la fraction molaire de A dans l'alimentation est déjà à la valeur désirée en sortie. L'opération de séparation n'est donc pas utile et la consommation est également nulle. Entre ces deux valeurs « limites » nulles, la consommation énergétique molaire passe par un maximum.

Pour expliquer la présence de ce maximum, on calcule la différence entre l'entropie totale en sortie et l'entropie totale en entrée :

$$\Delta S = \left(\sum_i n_i \bar{s}_i \right)_{\text{sor}} - \left(\sum_j n_j \bar{s}_j \right)_{\text{ent}} \quad (2.11)$$

Pour calculer les entropies molaires, définies à une constante près, on utilise l'équation suivante (l'hypothèse gaz parfait idéal est toujours prise en compte) :

$$\bar{s}_i = \bar{s}_{\text{ref}} + \bar{c}_p \ln \frac{T_i}{T_{\text{ref}}} - R \ln \frac{P_i}{P_{\text{ref}}} \quad (2.12)$$

L'entropie molaire de référence \bar{s}_{ref} est prise égale à 10 J/mol.K à $P_{\text{ref}} = P_0$ et $T_{\text{ref}} = T_0$. L'entrée et la sortie de notre système étant à la température T_0 et à la pression P_0 , l'équation (2.12) peut se simplifier sous la forme suivante :

$$\bar{s}_i = \bar{s}_{\text{ref}} - R \ln y_i \quad (2.13)$$

Les valeurs des n_i sont déduites à partir des différentes fractions molaires en entrée et en sortie et en prenant $n_1 = 1$ mol. Les variations de la consommation énergétique \bar{Q}_1 et de ΔS en fonction de y_{A1} sont reportées sur la figure 2.22 pour $y_{A2} = 0,8$. La valeur $y_{A2} = 0,8$ a été choisie comme exemple, les résultats restant valables pour les autres valeurs de y_{A2} .

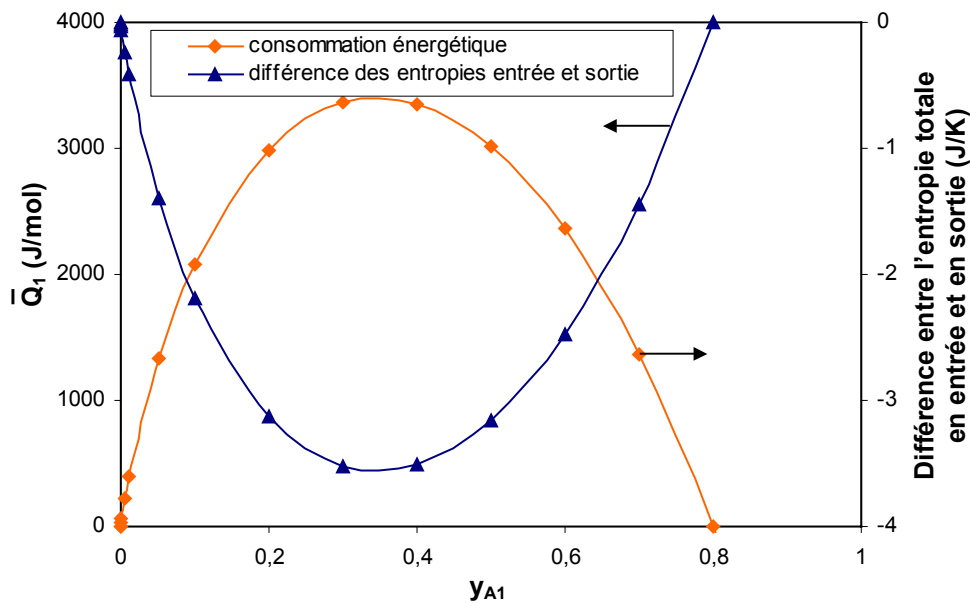


Figure 2.22 : Évolutions de la consommation molaire et de $\Delta S_{\text{ent,sor}}$ en fonction de y_{A1} pour $y_{A2} = 0,8$

La différence d'entropie entre la sortie et l'entrée est nulle ou négative. Les valeurs nulles correspondent aux valeurs de y_{A1} (0 et 0,8) pour lesquelles la consommation énergétique est également nulle. Comme vu précédemment, il n'y a pas d'opération de séparation pour ces valeurs et le flux est donc inchangé entre l'entrée et la sortie ce qui explique la valeur nulle de la différence d'entropie. Les valeurs négatives de ΔS s'expliquent par le fait que ce procédé effectue une opération de séparation qui résulte en une augmentation de l'ordonnement (au contraire d'une opération de mélange génère une augmentation du désordre). L'entropie totale en sortie est donc inférieure à celle en entrée. La diminution maximale d'entropie a lieu pour la valeur de y_{A1} correspondant à la consommation énergétique maximale. Pour ce point, le ré-ordonnement est maximal et nécessite donc la plus grande consommation énergétique. L'expression analytique de ce maximum est obtenue en dérivant l'équation (2.9) par rapport à y_{A1} :

$$\frac{\partial \bar{Q}_1}{\partial y_{A1}} = 0 = \frac{\partial F(y_{A1}; y_{A2})}{\partial y_{A1}} \quad (2.14)$$

On trouve l'expression suivante permettant de connaître le y_{A1} conduisant à une consommation maximale pour un y_{A2} donné :

$$\frac{y_{A1}}{1-y_{A1}} = \frac{y_{A2}}{1-y_{A2}} (1-y_{A2})^{1/y_{A2}} \quad (2.15)$$

Les valeurs d'énergies théoriques (dédites de l'équation (2.9) et converties en kJ/kg) et expérimentales ainsi que le rendement théorique ou thermodynamique η_{th} (rapport de ces deux valeurs) sont reportés dans le tableau 2.4 pour les différents cycles présentés précédemment. Dans tous les cas, la valeur expérimentale de l'énergie consommée est largement supérieure à l'énergie théorique ce qui conduit à des valeurs de rendement très faibles. Ces faibles rendements sont la conséquence directe du fait que la majorité de l'énergie consommée sert au chauffage de l'adsorbant et surtout des parties métalliques. De plus, les pertes thermiques représentent pratiquement 1/3 de cette énergie consommée.

Tableau 2.4 : Comparaison des énergies théoriques et expérimentales pour différents cycles ($T_{des} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$)

	C ₂ H ₆		CO ₂
y_{ent}	0,01	0,1	$3,5 \cdot 10^{-4}$
$y_{sor,moy}$	0,176	0,429	$2,4 \cdot 10^{-3}$
Q_1 (kJ/kg)	799	449	436
Q_{exp} (kJ/kg)	$74,7 \cdot 10^3$	$20,8 \cdot 10^3$	$* 4,71 \cdot 10^3$
η_{th}	0,01	0,02	$9 \cdot 10^{-5}$

* arrêt du chauffage après le pré-chauffage

En ne considérant que l'énergie requise pour le chauffage de l'adsorbant et la désorption (ce qui représente le cas idéal pour un cycle TSA, l'énergie de désorption ne pouvant être fournie sans chauffer l'adsorbant) les rendements augmentent sensiblement mais leur valeur reste faible (0,09 pour le cycle à 10% d'éthane).

4.3.2 Cas d'un procédé PSA

Dans le cas d'un système où la séparation se produit uniquement à partir d'énergie mécanique, il ne reste plus qu'une source de chaleur à T_0 , la source à T_1 étant remplacée par un apport d'énergie mécanique W . En utilisant la même méthode que précédemment on obtient l'expression suivante pour le travail molaire par rapport au débit total en entrée :

$$\bar{W} = \frac{W}{n_1} = -RT_0 F(y_{A1}; y_{A2}) \quad (2.16)$$

L'expression de $F(y_{A1}; y_{A2})$ est identique au cas précédent et est donnée par l'équation (2.10). Les évolutions de \bar{W} en fonction des fractions molaires en entrée et sortie sont représentées sur la figure 2.23. On trouve le même type d'évolution que pour \bar{Q}_1 avec cependant des valeurs moindres d'énergie requise à fractions molaires en entrée et sortie constantes.

De (2.9) et (2.16) on peut déduire que $\bar{W} = \bar{Q}_1 \theta_c$. La valeur $\bar{Q}_1 \theta_c$ représente l'exergie nécessaire au fonctionnement réversible du système. L'énergie mécanique étant de l'exergie pure sa valeur est strictement égale à l'exergie requise. La chaleur étant quant à elle une forme d'énergie dégradée, une quantité supérieure est nécessaire pour obtenir l'exergie requise, le rapport entre les deux étant le facteur de Carnot.

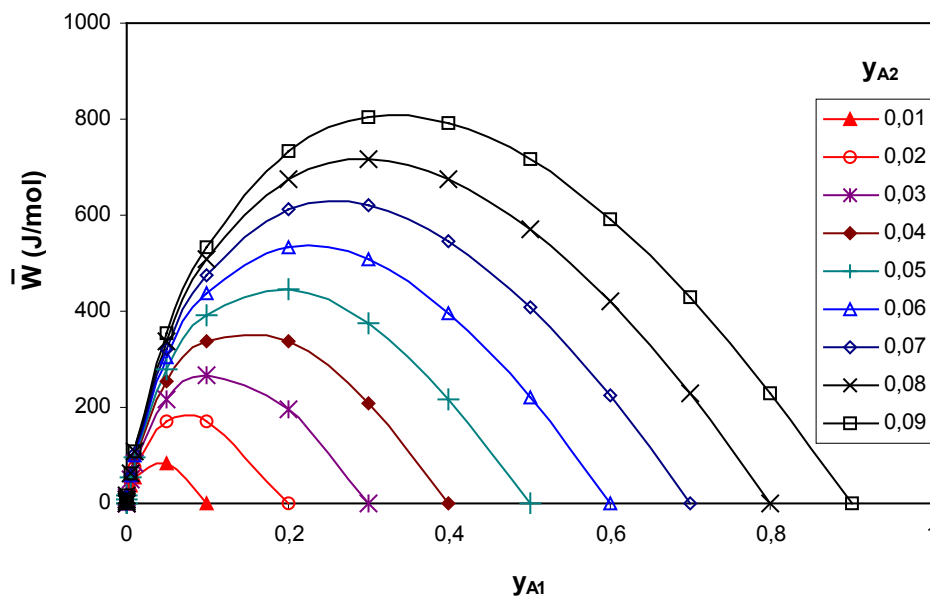


Figure 2.23 : Travail molaire en fonction des fractions molaires en entrée et sortie

Cette formule peut être appliquée au calcul de l'énergie théorique pour une séparation de type PSA. Pour ce faire, nous allons utiliser les données du système OXY2 d'AquaGas. Il s'agit d'un générateur PSA d'oxygène à partir de l'air ambiant. Le débit d'alimentation est de $100 \text{ m}^3/\text{h}$ à une pression de 7,5 bar. L'oxygène est produit avec une pureté égale à 99% à une pression de 7 bar et à un débit de $2,5 \text{ m}^3/\text{h}$. L'énergie requise par ce procédé correspond principalement au travail de compression du débit entrant de la pression atmosphérique à 7,5 bar. Cette donnée n'étant pas fournie par le constructeur, nous allons l'évaluer par le calcul. L'énergie molaire de transvasement est donnée par l'expression suivante :

$$\bar{W}_{\text{trans}} = \frac{1}{n_1} \int_{P_1}^{P_2} V dP \quad (2.17)$$

En considérant une compression isentropique ($PV^\gamma = \text{cte}$), l'intégration de l'équation (2.17) aboutit à l'expression suivante :

$$\bar{W}_{\text{trans,is}} = \frac{P_1 V_1}{n_1} \frac{\gamma}{\gamma-1} \left(\delta^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \quad (2.18)$$

où δ est le taux de compression. En utilisant les données d'AquaGas et avec le γ de l'air pris égal à 1,40, on obtient la valeur de 869 J/mol pour l'énergie de compression isentropique molaire. L'énergie réellement consommée peut être estimée à partir de l'expression suivante :

$$\bar{W}_t = \frac{\bar{W}_{\text{trans,is}}}{\eta_i \eta_m \eta_t \eta_e} \quad (2.19)$$

où η_i est le rendement indiqué du compresseur, η_m le rendement mécanique du compresseur, η_t le rendement de transmission entre le compresseur et le moteur électrique et η_e le rendement électrique du moteur. En prenant pour ces rendements les valeurs respectives de 0,7 ; 0,85 ; 0,95 et 0,9 on trouve une énergie molaire totale de 1708 J/mol.

Pour l'évaluation du travail molaire théorique à partir de l'équation (2.16), on considère que l'air en entrée du procédé est uniquement constitué d'azote et d'oxygène ($y_{N_2} = 0,79$ et $y_{O_2} = 0,21$) et que l'oxygène produit en sortie a une pureté de 1. À partir des débits fournis par le constructeur, on peut donc évaluer les fractions molaires du mélange azote-oxygène produit en sortie. On trouve respectivement 0,81 et 0,19. En prenant $T_0 = 293$ K, on trouve $\bar{W} = 97$ J/mol soit un rendement η_{th} ($\bar{W} / \bar{W}_{\text{tot}}$) égal à 0,06. Cette valeur est supérieure à celle trouvée pour le procédé TSA étudié, mais elle reste faible. Si en plus des différents rendements utilisés dans (2.19) on prend en compte le rendement de la centrale thermique produisant l'électricité ($\eta_{\text{centrale}} = 0,35$), on trouve un η_{th} égal à 0,02.

De cette étude thermodynamique, il apparaît que les procédés par adsorption PSA ou TSA ont un rendement faible (quelques %) par rapport à une machine thermodynamique réversible. Du fait de ses petites valeurs, ce rendement ne peut pas être facilement utilisé pour comparer les procédés TSA entre eux, les variations étant trop faibles. Aussi, l'évaluation des performances énergétiques du TSA se fera en comparant la part d'énergie utile (chaleur de désorption + éventuellement le chauffage de l'adsorbant) à l'énergie totale consommée.

5 Étude en multiconstituants

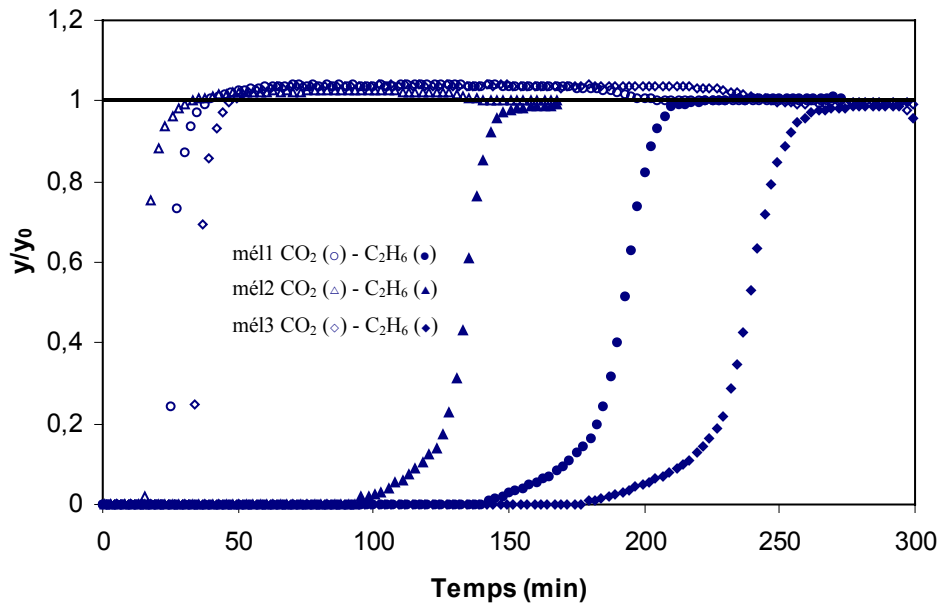
5.1 Résultats en adsorption

Le tableau 2.5 résume les différentes conditions opératoires utilisées pour les expériences de perçage en mélange (les courbes sont en annexe A.4).

Tableau 2.5 : Récapitulatif des expériences

nom	y_{CO_2}	$y_{C_2H_6}$	débit total (NL/min)
mél1	10	1	10
mél2	30	1	10
mél3	5	1	10
mél4	10	1	20
mél5	1	10	10

Les courbes de perçage réduites (la fraction molaire en sortie est divisée par la fraction molaire en entrée) pour les expériences mél1, mél2, et mél3 sont tracées sur la figure 2.24.

**Figure 2.24** : Courbes de perçage réduites

Dans tous les cas, les mêmes étapes sont observées. Dans un premier temps, de l'azote pur est récupéré en sortie. Ensuite, le perçage du composé le plus faiblement adsorbé (CO_2) se produit. En sortie, on obtient donc un mélange azote-dioxyde de carbone. Pendant cette phase, la fraction molaire de CO_2 dépasse sa valeur en entrée du fait de la désorption partielle de celui-ci par l'éthane (phénomène de « roll-up »). Enfin, le perçage de l'éthane se produit. Pendant cette dernière phase, la fraction molaire de CO_2 diminue jusqu'à sa valeur d'entrée. Le tableau 2.6 résume les temps de perçage à 50% ($t_{50\%}$) et les masses adsorbées pour chaque expérience ainsi que celles obtenues en monoconstituant pour rappel.

La comparaison des temps de perçage pour les mélanges par rapport à ceux en monoconstituant, montre que, dans tous les cas, les temps de perçage de l'éthane sont fortement réduits par la présence du CO_2 , jusqu'à 49% dans le cas de mél2. Les écarts entre temps de perçage du CO_2 et du C_2H_6 sont importants ce qui permet de conclure que, dans cette configuration, le procédé sépare efficacement ces deux gaz et est capable de produire durant de longues périodes un flux en sortie exempt d'éthane.

Pour un débit total doublé (mél4) on constate que les temps de perçage sont approximativement divisés par deux, les quantités adsorbées restant quasiment constantes.

Ceci permet d'estimer que les performances de l'adsorbent sont directement proportionnelles au débit d'entrée sans autre effet.

Tableau 2.6 : Résultats caractéristiques des expériences de perçage

alimentation	fraction molaire en entrée		t _{50%} (min)		masse adsorbée (g)	
	CO ₂	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₂ H ₆
éthane	0	1	-	265	-	35
éthane	0	10	-	96	-	128
CO ₂	10	0	33	-	65	-
CO ₂	30	0	20	-	118	-
mél1	10	1	26	192	51	26
mél2	30	1	16	134	94	18
mél3	5	1	34	239	33	32
mél4*	10	1	14	100	55	27
mél5	1	10	37	64	7	86

* expérience avec un débit total de 20 NL/min

La figure 2.25 représente l'évolution des températures à différents plans du lit lors de l'adsorption de mél2. Au plan P1, un seul pic de température est présent, l'adsorption du CO₂ et du C₂H₆ étant simultanées en début de colonne. La température au plan P1 ne retrouve pas sa valeur initiale du fait de la température du gaz en entrée qui est plus élevée que la température de paroi de l'échangeur. Pour les plans 2 à 5, les élévations de température dues à l'adsorption du CO₂ se produisent au début de la phase d'adsorption, confirmant le faible temps de perçage de ce composé. Pour l'éthane, ces augmentations se produisent plus tard. Avant l'apparition des pics dus à l'éthane, la température du lit est quasiment revenue à sa valeur initiale. De ce fait, l'adsorption de l'éthane n'est pas perturbée par la chaleur dégagée par l'adsorption du CO₂.

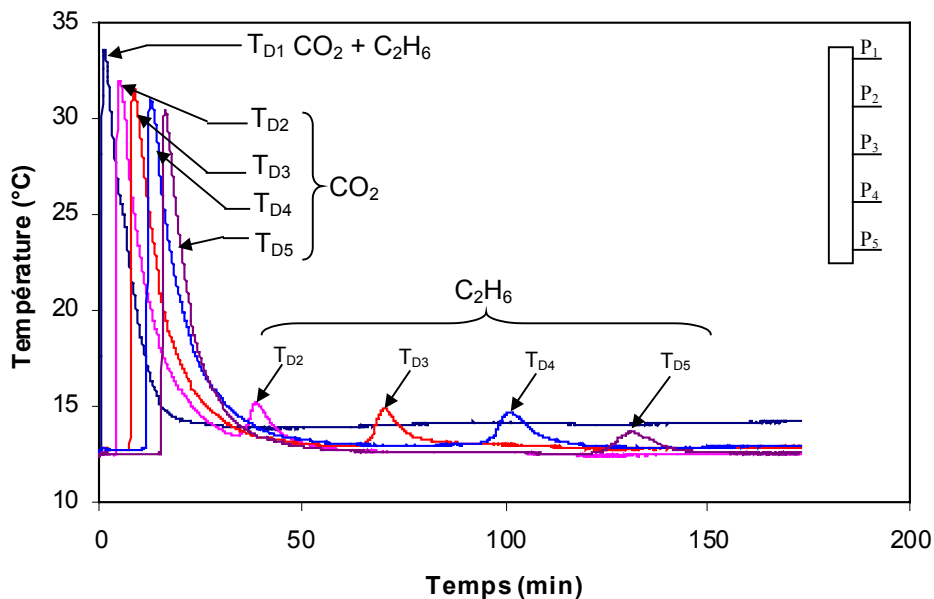


Figure 2.25 : Évolution des températures axiales durant l'adsorption d'un mélange 30% CO₂ - 1% C₂H₆ (canal D)

La figure 2.26 représente l'évolution des températures radiales au plan P3 (mi-hauteur de colonne). Pour le CO₂ ou l'éthane, les pics se produisent au même instant quelle que soit la position radiale. On peut donc estimer que la distribution du flux de matière est homogène et il n'y a pas de chemin privilégié dans la section. Le refroidissement est en revanche hétérogène, T_C retournant à 1 K de sa valeur initiale en 15 min alors que 43 min sont nécessaires pour T_D. Toutes les températures sont proches de leur valeur initiale de l'adsorption de l'éthane à t = 64 min, le plus grand écart étant de 2 K pour T_B.

5.2 Protocoles de désorption

Trois protocoles de désorption ont été testés dans le but d'étudier l'influence du débit de purge et de l'arrêt du chauffage durant la régénération. Ces trois protocoles seront désignés par des#1, des#2 et des#3, leurs différentes caractéristiques étant reportées dans le tableau 2.7. Dans tous les cas, la température de la vapeur est de 150 °C, et le temps de pré-chauffage de 10 min. Le temps de régénération est fixé par l'obtention d'un lit totalement régénéré (concentration en sortie inférieure à la limite de détection du chromatographe).

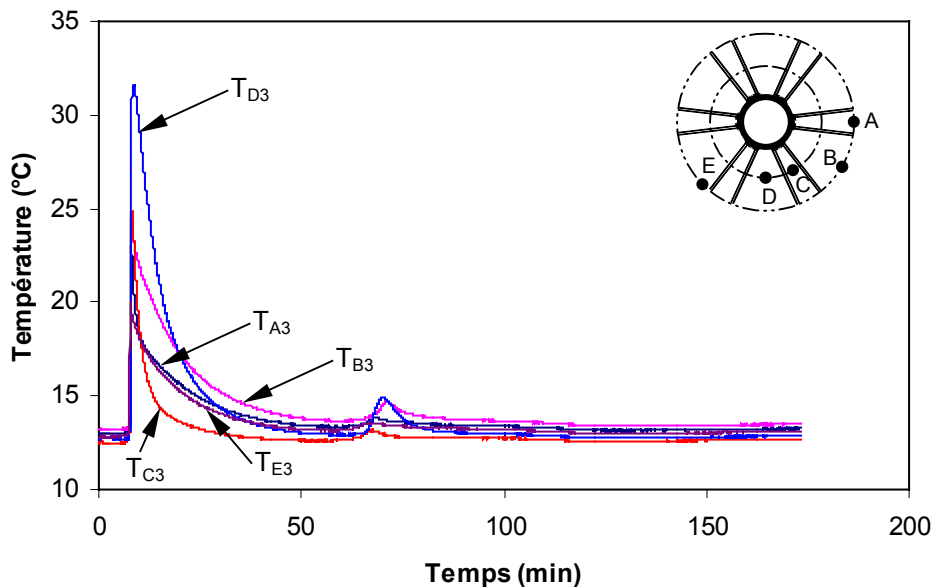


Figure 2.26 : Évolution des températures radiales durant l'adsorption d'un mélange 30% CO₂ - 1% C₂H₆ (plan P3)

Tableau 2.7 : Description des différents protocoles de désorption

protocole	pré-chauffage		régénération	
	débit de purge (NL/min)	chauffage	débit de purge (NL/min)	chauffage
des#1	0,2	oui	2	oui
des#2	0	oui	2	non
des#3	2	oui	4	oui

Le protocole des#1 a été utilisé pour les mélanges mél1, mél2 et mél3, tandis que les protocoles des#2 et des#3 ont été testés avec une colonne initialement saturée par un mélange 10% CO₂-1% C₂H₆ (mél1) uniquement. Pour comparer les performances des différents protocoles, les valeurs de référence suivantes ont été choisies : le temps nécessaire (pré-chauffage + régénération) à la récupération de 90% de la quantité adsorbée (t_{90%}), la masse

désorbée (ainsi que son pourcentage par rapport à la masse totale désorbée) et la concentration moyenne durant cette même phase. Le taux de récupération de l'azote n'a pas été retenu car la production d'azote est un élément secondaire dans ce procédé dont le but principal est de séparer l'éthane et le dioxyde de carbone. L'ensemble de ces valeurs est résumé dans le tableau 2.8.

En comparant les résultats obtenus avec le protocole des#1 pour mél1, mél2 et mél3, il apparaît que le CO₂ limite la vitesse de désorption de l'éthane. En effet, pour mél1 27 min sont nécessaires pour désorber 90% des 27 g d'éthane adsorbé alors que pour mél2 39 min sont nécessaires pour désorber 90% des 15 g adsorbés. Dans tous les cas, la phase de pré-chauffage permet d'obtenir un effluent de sortie fortement concentré en produit désorbé.

Pour le protocole des#2, la concentration moyenne en polluant durant le pré-chauffage atteint 92%. Bien qu'un débit de purge ne soit pas utilisé dans ce protocole, la présence de l'azote interstitiel provenant de la phase d'adsorption explique que la concentration en polluant reste inférieure à 100%. Les performances durant la phase de pré-chauffage sont comparables à celles obtenues avec des#1, avec, cependant, une légère diminution de la quantité désorbée de dioxyde de carbone.

Tableau 2.8 : Résultats caractéristiques obtenus pour les différents protocoles de désorption

		désorption complète		pré-chauffage		
		masse totale désorbée (g)	t _{90%} (min)	masse désorbée (g)	% de la masse totale désorbée	concentration moyenne (%)
mél1	CO ₂	50	10	45	90	60
des#1	C ₂ H ₆	27	27	8	33	21
mél2	CO ₂	91	13	52	57	70
des#1	C ₂ H ₆	15	39	3,5	23	7
mél3	CO ₂	31	11,5	22	71	50
des#1	C ₂ H ₆	33	28	7	21	17
mél1	CO ₂	51	12	39	76	70
des#2	C ₂ H ₆	26	50	9	35	22
mél1	CO ₂	49	7,5	47	96	30
des#3	C ₂ H ₆	29	21	13	43	17

En revanche, arrêter le chauffage durant la phase de régénération conduit à pratiquement doubler le temps de désorption (50 min pour désorber 90% de la masse alors que 27 min suffisent dans le cas de des#1). Dans l'expérience similaire menée pour le CO₂ seul (cf. paragraphe 4.2.2), 17 min de régénération étaient suffisantes pour désorber complètement ce constituant ce qui conduisait à une chute de température de 20 K seulement par rapport au cas où le chauffage était maintenu. Ici, 40 min sont nécessaires, ce qui amène à une chute de température de 48 K pénalisante pour la désorption de l'éthane (figure 2.27). En effet, on peut constater que la pente de la courbe décrivant la quantité d'éthane désorbé est moindre dans le cas où le chauffage est arrêté. La différence reste faible pour les 10 premières minutes. Cependant, à t = 27 min, 90% de l'éthane est désorbé pour le protocole des#1, alors que seulement 72% le sont pour des#2. Pour le CO₂, l'impact est minime, puisqu'il a été principalement désorbé durant la phase de pré-chauffage.

Pour le protocole des#3, l'augmentation du débit des purges permet de réduire les temps de préchauffage et de régénération. Ainsi, t_{90%} vaut 7,5 min pour le CO₂ et 21 min pour le C₂H₆

à comparer respectivement avec les valeurs de 10 et 27 min obtenues pour le protocole des#1, ce qui représente au final une diminution de 22% du temps de désorption total. Cependant, la concentration moyenne en dioxyde de carbone est divisée par deux durant la phase de pré-chauffage, résultant en une concentration moyenne de 47% en produits désorbés au lieu des 81% obtenus pour le protocole des#1 pour une consommation de purge multipliée par 10 durant le pré-chauffage et par 2 durant la régénération.

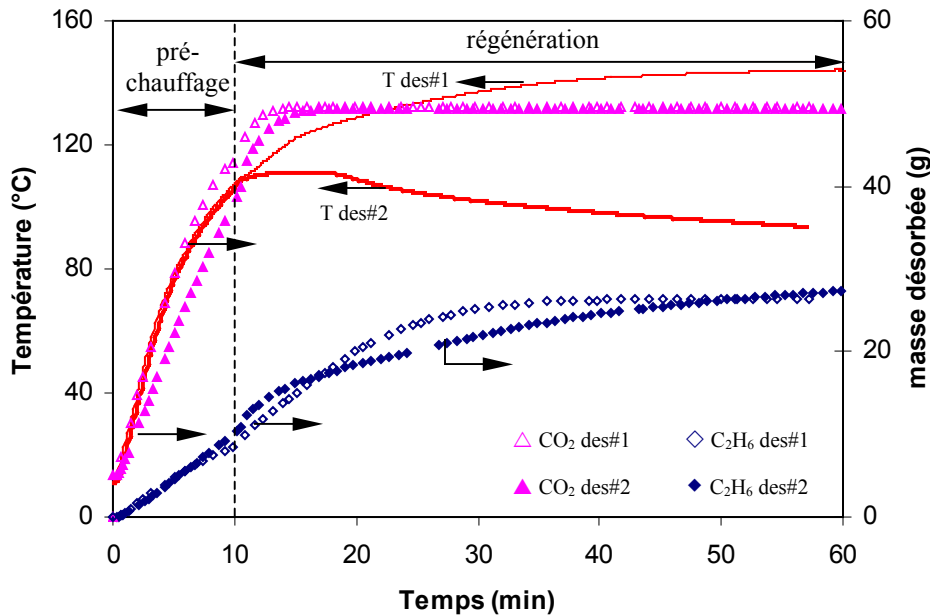


Figure 2.27 : Comparaison des évolutions des températures et des masses désorbées pour les protocoles des#1 et des #2

5.3 Résultats en cycle

Pour l'étude en cycle, l'alimentation est un mélange 30% CO₂-1% C₂H₆ avec un débit de 10 NL/min. La phase de pré-refroidissement n'est pas utilisée. Pour la phase de désorption le protocole des#2 est retenu pour le pré-chauffage (pas de gaz de purge) et des#1 pour la phase de régénération (chauffage + gaz de purge à 2 NL/min). La durée de la phase de pré-chauffage est fixée à 10 min. Les durées des phases de régénération et d'adsorption ont été déterminées à partir de cycles préliminaires et sont de 30 et 85 min respectivement. Le temps total de cycle est donc de 125 min avec un taux de travail de la colonne de 68% (le taux de travail est le rapport entre la durée de la phase d'adsorption et la durée totale du cycle). Les évolutions des températures axiales et des fractions molaires en sortie en fonction du temps du troisième cycle sont représentées sur les figures 2.28 et 2.29, respectivement. Pour faciliter la compréhension et la comparaison avec les résultats en opération unitaire pour mél2, l'échelle des temps a été ramenée à zéro au début de la phase d'adsorption.

Pour la phase d'adsorption, aucun pic de température n'est enregistré (figure 2.28), contrairement à ce qui avait été obtenu lors de l'expérience de perçage avec une alimentation identique (cf. figure 2.25). Cette absence de pic est la conséquence directe d'une phase d'adsorption conduite sur un lit initialement chaud. En effet, du fait la température élevée, les quantités de composés adsorbées restent faibles au début de la phase d'adsorption. En conséquence, la chaleur dégagée reste limitée et de plus évacuée par le refroidissement du lit. Le temps de perçage du CO₂ se produit plus tôt que pour l'expérience de perçage sur un lit froid (12 min comparées à 16 min) ce qui prouve que l'absence de pré-refroidissement

diminue les performances de l'adsorbeur pour la capture du dioxyde de carbone. Cependant, comme l'objectif principal de la phase d'adsorption est de capturer l'éthane présent pour obtenir un flux gazeux en sortie composé d'azote et de dioxyde de carbone, ce résultat ne prête pas à conséquence. Au contraire, pour l'éthane le perçage ne se produit pas, bien que le temps de fin d'adsorption ait été choisi proche du temps de perçage en lit froid (85 min comparé à 90 min). Dans ce cas, on peut déduire que l'absence de pré-refroidissement n'a pas d'impact sur les performances de l'adsorbeur pour la capture de l'éthane. Ces temps de perçage correspondent à des masses adsorbées de 12 g pour l'éthane et de 71 g pour le CO₂ (calculée à t_{50%}).

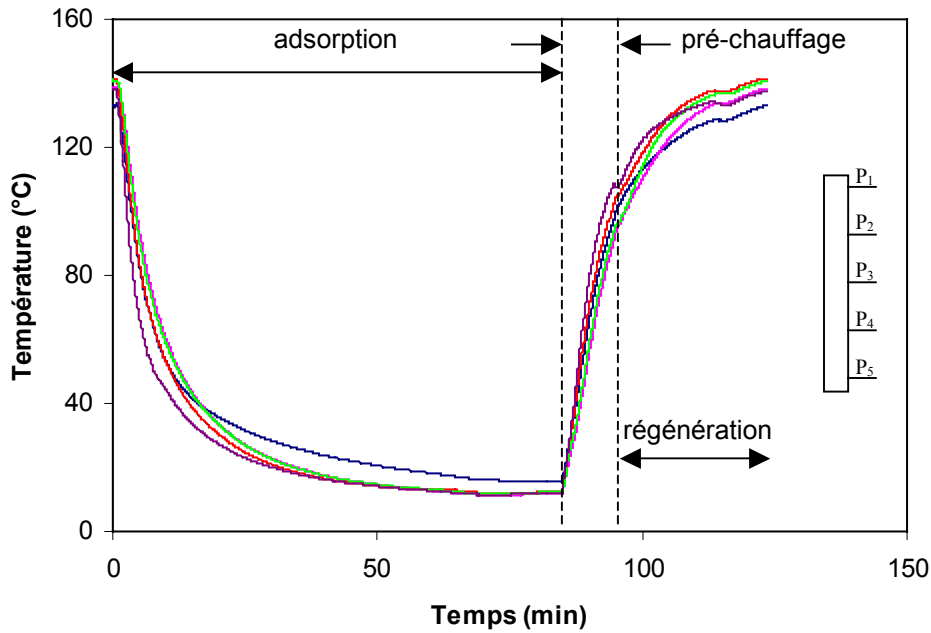


Figure 2.28 : Évolution des températures durant un cycle pour différentes positions axiales

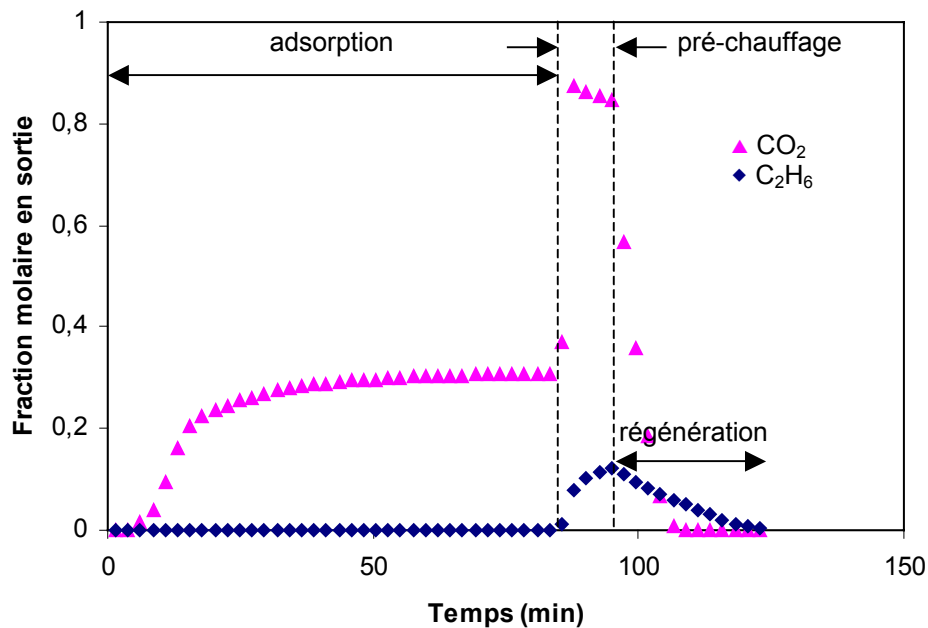


Figure 2.29 : Évolution des fractions molaires en sortie durant un cycle

Pour la phase de désorption (figure 2.29), la concentration en composants désorbés est élevée durant la phase de pré-chauffage (80% pour le CO₂ et 10% pour le C₂H₆). Les masses désorbées sont de 12 g pour l'éthane et de 100 g pour le CO₂. Pour le CO₂, la différence entre la masse désorbée et celle évaluée au temps de perçage est due au refroidissement du lit. En effet, lorsque le perçage se produit, la température moyenne du lit est de 45 °C environ alors qu'elle est de 12 °C environ à la fin de la phase d'adsorption. Cet abaissement de la température permet d'adsorber une quantité supplémentaire de CO₂ (30 g environ). Les temps pour désorber 90% de la quantité adsorbée sont de 13 min pour le CO₂ et de 23 min pour l'éthane. En conséquence, le temps de régénération aurait probablement pu être diminué de 10 min sans conséquence notable pour les performances du procédé. Le taux de travail serait alors de 74%.

5.4 Bilan énergétique

Afin de comparer les résultats obtenus en opération unitaire et en cycle, la consommation énergétique est calculée à partir de la masse de vapeur condensée pour 90% de la masse d'éthane désorbée. Ces résultats, les chaleurs de désorption, le rapport de ces deux énergies et les consommations spécifiques (énergie consommée par kg de produit désorbé) sont reportés dans le tableau (tableau 2.9).

Tableau 2.9 : Consommation énergétique

	mél1 des#1	mél2 des#1	mél1 des#2	mél1 des#3	mél2 cycle
énergie consommée (kJ)	1013	1044	421	961	869
chaleur de désorption (kJ)	93	128	93	94	136
rendement (%)	9,2	12,3	22	9,8	16
consommation spécifique (MJ/kg)	13	10	5	12	8

La différence entre l'énergie consommée et la chaleur de désorption représente l'énergie nécessaire au chauffage des différents éléments de l'adsorbeur et les pertes thermiques comme illustré sur la figure 2.30 (l'énergie dépensée pour le chauffage du gaz de purge est considérée comme négligeable). Les pertes thermiques représentent pratiquement 30% de la consommation énergétique malgré l'isolation thermique de l'adsorbeur et le chauffage de l'adsorbant représente deux fois moins d'énergie que le chauffage des parties métalliques.

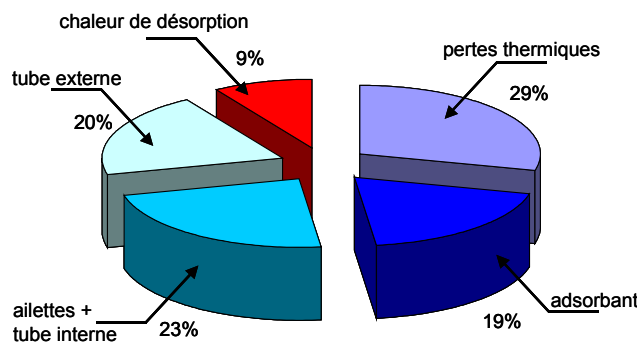


Figure 2.30 : Répartition de la consommation énergétique dans l'adsorbeur (mél1/des#1)

D'un point de vue énergétique, le protocole des#2 apparaît clairement comme le plus avantageux avec un rendement de 22% à comparer avec les 9,2% du protocole des#1. Cette valeur est proche de la valeur relevée par Schweiger et LeVan (1993) pour un adsorbeur

industriel régénéré par chauffage direct à la vapeur. Cependant, comme vu au paragraphe 5.2, l'utilisation de ce protocole conduit à doubler le temps de désorption ce qui est pénalisant pour le taux de travail. L'énergie consommée pour le protocole des#3 est proche de celle pour des#1, ce qui confirme que l'énergie requise pour le chauffage du gaz de purge est négligeable même pour des débits importants. En cycle, un rendement supérieur à l'opération unitaire est obtenu (16% au lieu de 12%). En effet, en opération unitaire toutes les parties métalliques du lit ont une température proche de celle de l'eau de refroidissement au début de la phase d'adsorption. En cycle, certaines de ces parties (par exemple le tube extérieur) n'atteignent pas cette température même à la fin de la phase d'adsorption du fait de l'inertie thermique et de la différence radiale de la chaleur limitée. Ce phénomène conduit à une économie d'énergie durant la phase de désorption étant donné que l'énergie nécessaire pour les chauffer est moindre.

Les consommations spécifiques sont comprises entre 5 et 13 MJ/kg avec une valeur de 8 MJ/kg pour le cycle. Dans l'article de LeVan et Schweiger (1989), les consommations spécifiques de vapeur pour des procédés TSA directs sont estimées entre 2 et 45 MJ/kg suivant les applications. Les consommations spécifiques de ce nouveau procédé sont donc dans la partie basse de la fourchette de valeurs proposée par ces auteurs ce qui tend à prouver l'efficacité de ce mode de désorption avec un échangeur interne.

6 Conclusion

Dans ce chapitre les principaux résultats expérimentaux ont été présentés en opération unitaire (adsorption ou désorption) et en cycle.

Dans un premier temps, l'accent a été mis sur le comportement thermique de la colonne lors du chauffage et du refroidissement. Cette étude a permis d'une part de montrer que, malgré la présence de gradients thermiques radiaux, le chauffage et le refroidissement de la colonne sont rapides et s'effectuent simultanément sur toute la hauteur de la colonne (absence de gradient thermique axial). Pour la phase de refroidissement, l'impact du débit d'eau de refroidissement a été évalué en opération unitaire (adsorption) et en cycle.

L'étude en monoconstituant a été menée avec le CO_2 et le C_2H_6 comme gaz adsorbables. Pour une alimentation à 10% en éthane, la consommation spécifique de vapeur d'eau (9,3 kg de vapeur par kg d'adsorbat) est de l'ordre de grandeur des résultats trouvés dans la littérature (0,77 à 20 kg/kg). Pour une alimentation à 1% d'éthane ou à 350 ppm de CO_2 les valeurs sont en revanche largement supérieures. La part de chaleur directement utilisée pour la désorption est faible dans tous les cas (quelques %) alors que les pertes thermiques représentent environ 1/3 de la consommation et le chauffage des parties métalliques environ 40%. Cependant, ces proportions, obtenues pour une installation expérimentale de taille réduite, ne seraient sans doute plus vérifiées dans le cas d'un adsorbant industriel, la part des pertes thermiques diminuant alors fortement (Basmadjian *et al.*, 1975b). De plus, le rapport entre la masse de métal et la masse d'adsorbant est d'environ 4 sur notre adsorbant alors qu'il serait d'environ 0,35 pour une application industrielle (Bonjour *et al.*, 2004). Un protocole de désorption pour lequel le chauffage est interrompu après le pré-chauffage a été testé avec le CO_2 . Ce protocole permet une économie de 25% de l'énergie consommée pour des performances identiques. Dans le cadre de cette étude monoconstituant, les performances énergétiques de ce procédé TSA et d'un procédé PSA ont été comparées à celles d'une machine thermodynamique réversible effectuant les mêmes opérations. Dans les deux cas, le rendement thermodynamique (rapport entre l'énergie théorique et l'énergie réelle) est très faible.

Pour des mélanges ($\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$), l'influence de différents paramètres (débit de purge, chauffage,...) sur les performances de la phase de désorption a été mise en évidence. Un protocole n'utilisant pas de gaz de purge durant le pré-chauffage a ainsi été retenu et utilisé en cycle.

Cette étude expérimentale a permis de montrer la spécificité de cet adsorbeur due au chauffage et au refroidissement par le biais de l'échangeur. Dans le chapitre 3, un modèle numérique est développé et validé à partir de ces expériences pour permettre une comparaison plus complète avec les adsorbeurs adiabatiques utilisés couramment dans les procédés TSA et pour déterminer les principaux paramètres d'influence.

CHAPITRE 3

APPROCHE NUMÉRIQUE

1 Introduction	87
2 Modélisation.....	87
2.1 ÉQUATIONS DU MODELE	87
2.2 DISCRETISATION	90
2.3 VALIDATION ET INFLUENCE DES PARAMETRES AJUSTABLES POUR L' ADSORPTION....	90
2.4 VALIDATION POUR LA DESORPTION	93
3 Étude de la phase d'adsorption.....	94
3.1 COMPORTEMENT LOCAL D'UN ADSORBEUR ADIABATIQUE.....	95
3.2 ÉTUDE LOCALE D'UN ADSORBEUR A REFROIDISSEMENT INDIRECT ET COMPARAISON AVEC UN ADSORBEUR ADIABATIQUE	97
3.2.1 <i>Cas de référence</i>	98
3.2.2 <i>Influence de la température d'alimentation</i>	100
3.2.3 <i>Influence de la température initiale</i>	102
3.2.4 <i>Critère d'omission pour le pré-refroidissement</i>	103
4 Étude de la phase de désorption	107
4.1 COMPORTEMENT LOCAL D'UN ADSORBEUR ADIABATIQUE.....	107
4.2 ÉTUDE LOCALE D'UN ADSORBEUR A CHAUFFAGE INDIRECT ET COMPARAISON AVEC UN ADSORBEUR ADIABATIQUE	108
4.2.1 <i>Cas de référence</i>	108
4.2.2 <i>Influence de la température de désorption</i>	111
4.2.3 <i>Influence du débit de purge</i>	114
5 Étude en cycle	117
5.1 MONOCONSTITUANT	117
5.1.1 <i>Effet de la température de désorption</i>	118
5.1.2 <i>Effet du débit de purge au cours de la régénération</i>	119
5.2 MULTICONSTITUANTS.....	120
5.2.1 <i>Effet de la température de désorption</i>	122
5.2.2 <i>Influence du débit de pré-chauffage</i>	126
5.2.3 <i>Effet du débit de régénération</i>	127
6 Conclusion.....	130

1 Introduction

La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des différentes équations et hypothèses retenues pour la modélisation du procédé TSA à chauffage et refroidissement indirects. Le modèle est validé pour les phases d'adsorption et de désorption. L'influence de différents paramètres (cinétique, dispersion axiale, etc.) est également abordée.

La deuxième partie est consacrée à l'étude locale de la phase d'adsorption et notamment à l'impact du refroidissement de l'adsorbent durant cette phase. Le comportement local de l'adsorbent est comparé avec celui obtenu pour un adsorbent adiabatique, couramment utilisé pour les cycles TSA à désorption par balayage de gaz chaud. De plus, l'influence de la température d'alimentation et de la température initiale du lit sont étudiées. Un critère pour l'omission du pré-refroidissement applicable aux adsorbents munis d'un échangeur interne, est également proposé.

La troisième partie porte sur l'étude locale de la phase de désorption. De même que pour la partie précédente, le comportement local de l'adsorbent est comparé à celui obtenu pour un adsorbent adiabatique régénéré par balayage d'une purge chaude. L'influence de la température de désorption et du débit de purge sont abordées.

Les performances en cycle sont étudiées dans la dernière partie en mono et multiconstituants. Cette partie permet, pour le mélange étudié, de définir quels sont les meilleurs choix en terme de température de désorption, de débit de purge de pré-chauffage et de régénération.

2 Modélisation

2.1 Équations du modèle

Le modèle mathématique est basé sur les hypothèses suivantes :

- les gaz sont supposés parfaits
- le transfert de matière gaz-adsorbant peut être décrit avec une équation de type LDF
- en première approche, les effets radiaux et angulaires (température, vitesse, concentration) sont négligés (modèle mono-dimensionnel)
- les pertes thermiques vers l'ambiance sont négligées (isolation thermique de la colonne garantissant un transfert de chaleur avec l'extérieur faible par rapport au transfert à travers l'échangeur)
- la température de fluide caloporteur (eau ou vapeur) est considérée comme homogène et constante
- en première approche, l'équilibre thermique local entre l'adsorbant et le gaz est supposé vérifié

Les équations régissant le problème sont les équations de continuité, de quantité de mouvement et de la chaleur. Ces équations décrivent le comportement de l'adsorbent pour les phases d'adsorption et de désorption. Le bilan masse pour le composant i s'écrit :

$$\underbrace{\frac{\partial C_i}{\partial t}}_{\text{accumulation}} = \underbrace{-\frac{\partial u C_i}{\partial z}}_{\text{transport / convection}} + \underbrace{D_{ax} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2}}_{\text{diffusion / dispersion}} - \underbrace{\frac{1-\varepsilon_{lit}}{\varepsilon_{lit}} \rho_{ads}}_{\text{terme source}} \frac{\partial n_i}{\partial t} \quad (3.1)$$

où C_i est la concentration en phase gazeuse du gaz i (mol/m^3), D_{ax} le coefficient de dispersion axiale (m^2/s), ε_{lit} la porosité du lit, ρ_{ads} masse volumique de l'adsorbant (kg/m^3), n_i la concentration de composant i en phase adsorbée par kilogramme d'adsorbant ($\text{mol}/\text{kg}_{ads}$) et u la vitesse interstitielle de l'écoulement (m/s). La vitesse interstitielle est égale à la vitesse débitante (\bar{u}) divisée par la porosité du lit ε_{lit} . Dans le cas de l'azote (composé inerte), l'équation s'écrit sans le terme source $\frac{\partial n_i}{\partial t}$.

Pour décrire la conservation de la quantité de mouvement, on retient la forme de l'équation d'Ergun :

$$-\underbrace{\frac{\partial P}{\partial z}}_{\text{gradient}} = \underbrace{\frac{150 \mu (1-\varepsilon_{lit})^2}{\varepsilon_{lit}^2 d_p^2}}_{\text{terme de Darcy}} u + \underbrace{\frac{1,75 (1-\varepsilon_{lit}) \sum_i \bar{M}_i C_i}{\varepsilon_{lit} d_p}}_{\text{terme inertiel}} |u| u \quad (3.2)$$

où P est la pression (Pa), μ la viscosité (Pa.s), d_p le diamètre des billes d'adsorbant (m) et \bar{M}_i la masse molaire du composant i (kg/mol).

Pour le bilan de l'énergie, on suppose que l'équilibre thermique local (LTE, Local Thermal Equilibrium) s'applique pour le gaz et l'adsorbant. Cette hypothèse a été utilisée par Bonjour *et al.* (2002) pour simuler les opérations avec ce nouvel adsorbant pour un seul composé adsorbable. Cette approche est également souvent utilisée pour la simulation des procédés TSA classiques (régénération par gaz chaud) tant pour les phases d'adsorption que de désorption (Sircar et Kumar, 1983 ; Kumar et Dissinger, 1986 ; Da Silva *et al.*, 1999). La température de paroi de l'échangeur (T_{mur}) est supposée uniforme et constante, le coefficient d'échange du côté du fluide circulant dans l'échangeur (eau ou vapeur d'eau) étant largement supérieur au coefficient d'échange coté gaz. L'accumulation de chaleur dans la phase gazeuse et la phase adsorbée est négligée devant celle dans l'adsorbant. De plus, en première approche, la dispersion axiale thermique est négligée puisque sa contribution aux échanges thermiques est faible par rapport à celle de la convection et/ou de l'échangeur. En prenant en compte, l'ensemble de ces hypothèses simplificatrices couramment utilisées (Sircar *et al.*, 1983 ; Sircar et Kumar, 1985 ; Sircar et Myers, 1985), l'équation de conservation de l'énergie s'écrit :

$$\underbrace{\frac{\partial T}{\partial t}}_{\text{accumulation}} = \underbrace{-\frac{\varepsilon_{lit}}{1-\varepsilon_{lit}} \frac{1}{\rho_{ads} c_{p,ads}} \sum_i \bar{c}_{p,i} \frac{\partial u C_i T}{\partial z}}_{\text{transport / convection}} + \underbrace{\frac{\eta_{ail} h \Sigma}{(1-\varepsilon_{lit}) \rho_{ads} c_{p,ads}} (T_{mur} - T)}_{\text{terme échangeur}} + \underbrace{\frac{1}{c_{p,ads}} \sum_i \Delta \bar{H}_i \frac{\partial n_i}{\partial t}}_{\text{terme source}} \quad (3.3)$$

où T est la température (K), $c_{p,ads}$ la capacité thermique massique de l'adsorbant, $\bar{c}_{p,i}$ la capacité thermique molaire du composant i , η_{aill} le rendement de la surface ailetée, h le coefficient de transfert de chaleur convectif entre la paroi et le gaz ($W/m^2.K$), Σ la surface d'échange thermique par unité de longueur de colonne (m^2/m), T_{mur} la température de paroi (K) et $\Delta\bar{H}_i$ la chaleur d'adsorption/désorption du composant i (J/mol). Le produit $\eta_{aill}h$ est issu d'un modèle numérique validé à partir d'expériences (Bonjour *et al.*, 2002). Lorsque nous serons amenés à modéliser le comportement d'un adsorbent TSA classique, l'équation (3.3) sera utilisée sans le terme représentant l'échangeur.

À ces équations principales sont associées des équations de bouclage. Le transfert de masse à l'intérieur de l'adsorbent est décrit par une équation de type LDF (Linear Driving Force) :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = k (n_{i,sat} - n_i) \quad (3.4)$$

où k est le coefficient de cinétique (s^{-1}) et $n_{i,sat}$ la concentration de composant i en phase adsorbée à saturation (mol/kg_{ads}). Comme montré lors de l'étude bibliographique, il existe de nombreuses relations permettant de calculer la cinétique k . Cependant ces relations mettent en jeu les différents modes de transports à l'intérieur des grains (diffusion dans les micropores, de surface etc.) et surtout leur prépondérance entre eux. S'il est possible de définir le phénomène de transport prépondérant à l'échelle d'un micro-échantillon d'adsorbent, la démarche est beaucoup moins aisée dans le cas d'une colonne d'adsorption. C'est pourquoi, ce paramètre est ici utilisé comme un paramètre numérique d'ajustement, ce qui est une approche courante (Kumar et Dissinger, 1986 ; Ratto *et al.*, 1996). Les $n_{i,sat}$ sont déterminées en utilisant les isothermes (de type O'Brien-Myers) de chaque constituant et la théorie IAS (Ideal Adsorbed Solution). Il a en effet été montré que cette théorie est applicable à l'adsorption sur de l'AMBERSORB600 du mélange CO_2 /éthane étudié ici. On obtient une relation du type :

$$n_{i,sat} = f(T, P, C_i, n_{j,sat}) \quad (3.5)$$

où $n_{j,sat}$ représente la concentration des composants j en phase adsorbée (mol/kg_{ads}). Enfin, considérer les gaz comme parfaits amène à l'équation de bouclage suivante :

$$\sum_i C_i = \frac{P}{RT} \quad (3.6)$$

Les procédés d'adsorption comportent une phase d'adsorption et de désorption. Dans le cas du procédé TSA présenté, la phase de désorption comporte deux étapes. La première, dite de « pré-chauffage », correspond à la montée en température de la colonne. Un débit de purge (azote) faible ou nul est employé. Si le débit est nul, la sortie des gaz adsorbés est uniquement due à l'expansion thermique. La seconde, dite de « régénération », correspond à l'emploi d'un débit de purge plus important pour faciliter la désorption des constituants encore présents. Les conditions aux limites pour chacune de ces étapes sont résumées dans le tableau 3.1.

Pour la simulation de l'adsorbent TSA adiabatique le même système d'équations est utilisé. Seule l'équation de bilan de l'énergie est modifiée, le terme dû à l'échangeur étant absent. Les conditions aux limites sont identiques pour la phase d'adsorption. Pour la phase de désorption les conditions aux limites pour l'adsorbent adiabatique sont identiques à celles

de la régénération avec purge de l'adsorbent avec échangeur, seule la valeur de T_{ent} (température d'entrée du gaz de purge) étant différente.

Tableau 3.1 : Conditions aux limites en entrée et sortie

	Adsorption	Pré-chauffage (pas de purge)	Régénération ou pré-chauffage (avec purge)
Entrée	$C_i _{z=0} = C_{i,ent}$	$\frac{\partial C_i}{\partial z} _{z=0} = 0$	$C_i _{z=0} = C_{i,ent}$
	$u _{z=0} = u_{ent}$	$u _{z=0} = 0$	$u _{z=0} = u_{ent}$
	$T _{z=0} = T_{ent}$	$\frac{\partial T}{\partial z} _{z=0} = 0$	$T _{z=0} = T_{ent}$
Sortie	$\frac{\partial C_i}{\partial z} _{z=H} = 0$	$\frac{\partial C_i}{\partial z} _{z=H} = 0$	$\frac{\partial C_i}{\partial z} _{z=H} = 0$
	$P _{z=H} = P_{atm}$	$P _{z=H} = P_{atm}$	$P _{z=H} = P_{atm}$
	$\frac{\partial T}{\partial z} _{z=H} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial z} _{z=H} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial z} _{z=H} = 0$

2.2 Discrétisation

Ce système d'équations est résolu en utilisant la méthode des lignes. La discrétisation en espace est effectuée par la méthode des volumes finis (V.F.). Deux maillages décalés sont utilisés (figure 3.1), l'un pour la vitesse et l'autre pour la pression, la température et les concentrations (en phase gazeuse et adsorbée). L'utilisation d'un maillage décalé permet d'éviter la formation de champs de pression ou de vitesse oscillants (Patankar, 1980). Le système d'équations différentielles ordinaires et algébriques ainsi obtenu est résolu à l'aide de l'intégrateur spécialisé DASPK. Deux volumes virtuels sont utilisés pour la prise en compte des conditions aux limites. Ils sont considérés comme adiabatiques et remplis d'un matériau poreux inerte de même porosité que l'adsorbant.

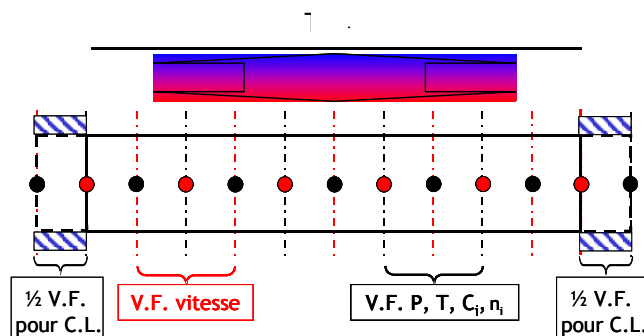


Figure 3.1 : Schéma de discrétisation de la colonne

2.3 Validation et influence des paramètres ajustables pour l'adsorption

Pour l'étude de ces paramètres, l'adsorption d'un mélange composé de 69% d'azote, 30% de dioxyde de carbone et 1% d'éthane avec un débit total de 10 NL/min est simulée. La température initiale du lit et la température de paroi (T_{mur}) sont de 285 K (12 °C), la

température d'entrée du gaz de 293 K (20 °C). Les courbes de perçage sont représentées en coordonnées réduites pour l'échelle des ordonnées (la fraction molaire en sortie est divisée par celle en entrée).

Nombre de mailles (nb_{maille})

L'influence du nombre de mailles sur les courbes de perçage du CO_2 et du C_2H_6 est illustrée sur la figure 3.2. Pour le CO_2 aucune influence n'est constatée, contrairement à l'éthane pour lequel un nombre de mailles égal à 40 conduit à une prédiction éloignée des résultats expérimentaux. Le temps de calcul est approximativement proportionnel au nombre de mailles affecté d'un exposant 2. En conséquence, après différents essais de nombre de points de maillage (de 20 à 200), ce nombre a été fixé à 80 pour obtenir un compromis raisonnable entre précision et temps de calcul.

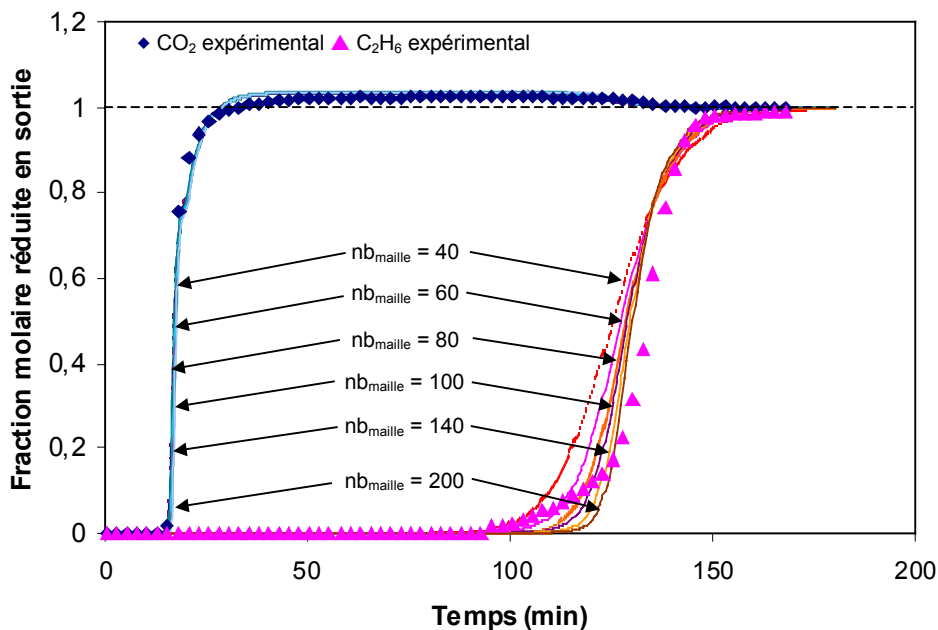


Figure 3.2 : Influence du nombre de mailles

Cinétique de transfert de masse

La figure 3.3 représente les courbes de perçage réduites obtenues pour différentes valeurs de cinétique (de $0,005$ à 1 s^{-1}) pour un nombre de mailles égale à 80. On constate que pour les valeurs de $0,01$ et $0,005 \text{ s}^{-1}$ le modèle est trop dispersif comparé à l'expérience. Pour les valeurs supérieures, aucune différence notable n'est observée sur la qualité de la prédiction de la courbe de perçage. Une valeur élevée de k correspond à un problème « plus raide » numériquement donc à une convergence plus difficile à atteindre. Ces résultats sont en accord avec ceux de Kumar et Dissinger (1986) qui avaient déjà souligné la relative insensibilité des prédictions à la valeur de k pour les systèmes TSA. Ceci s'explique par le fait que les temps de cycle en TSA sont longs en particulier par rapport à ceux rencontrés dans les systèmes PSA pour lesquels la sensibilité à k est plus importante. En conséquence, la valeur de $0,1$ a été conservée car elle correspond à l'ordre de grandeur mesuré expérimentalement par Grenier (2001) pour l'adsorption de l'éthane sur de l'AMBERSORB 600 à l'aide d'un dispositif expérimental spécialement conçu pour la mesure de cinétique d'adsorption (Bourdin *et al.*, 1998).

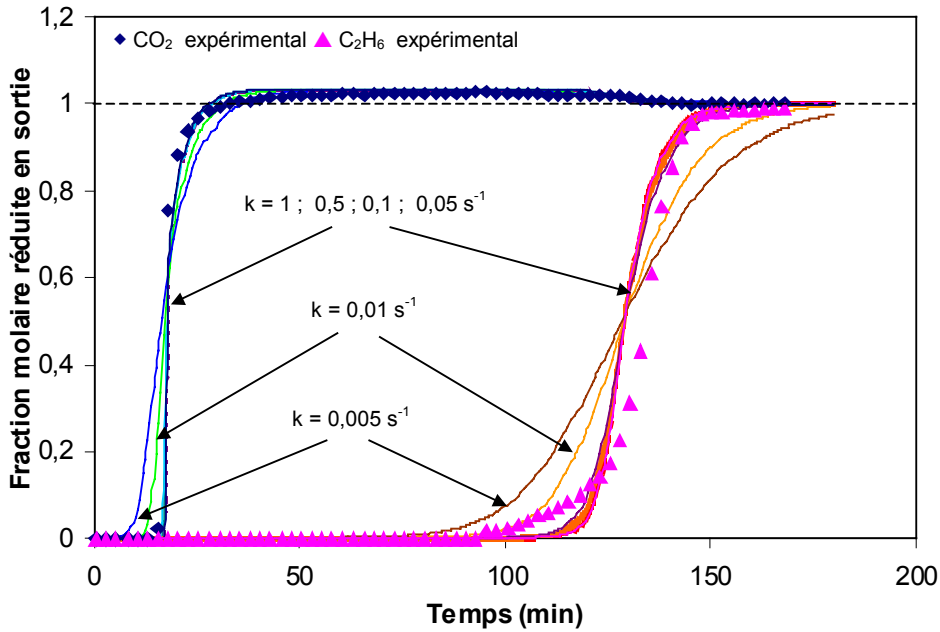


Figure 3.3 : Influence de la cinétique

Coefficient de dispersion axiale D_{ax}

La figure 3.4 représente les courbes de perçage réduites obtenues pour différentes valeurs de cinétique (de 0 à $1.10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$) pour un nombre de mailles égal à 80 et un coefficient de transfert de masse k de $0,1 \text{ s}^{-1}$. Le coefficient de dispersion axiale a une influence sur les courbes de perçage obtenues pour des valeurs très élevées (10^{-3} et $10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$). Pour une valeur de $D_{ax} = 0$, on obtient les mêmes courbes de perçage que pour des valeurs comprises entre 1.10^{-4} et $1.10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Ce résultat est en accord avec celui de Kumar et Dissinger (1986) et de Ratto *et al.*, (1996). Néanmoins le terme de dispersion axiale est gardé dans les modèles numériques car il permet de faciliter la convergence du modèle en éliminant les discontinuités pour les profils de concentrations.

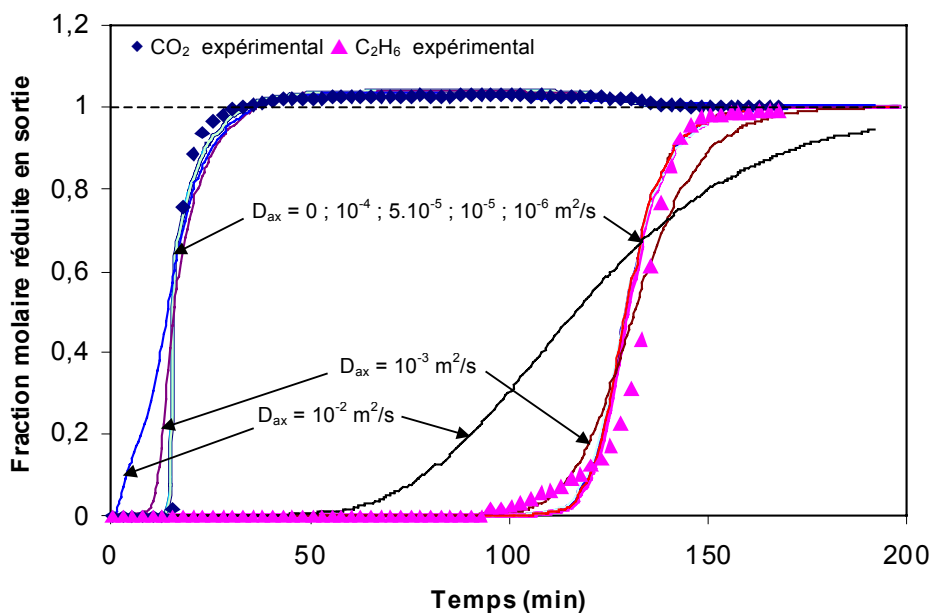


Figure 3.4 : Influence du coefficient de dispersion axiale

Dans tous les cas, on remarque que la courbe de perçage de l'éthane prédite est beaucoup plus « raide » au début du perçage que la courbe obtenue expérimentalement. Ce phénomène peut s'expliquer soit par un problème de représentation du transfert de masse de l'éthane au moyen de l'équation LDF soit par un phénomène 3D non pris en compte par le modèle 1D utilisé ici.

Prédiction des ondes thermiques

La prédiction des ondes thermiques dues à l'adsorption des constituants a également été vérifiée (figure 3.5). En entrée de colonne, les deux constituants étant simultanément présents, on obtient un pic de température unique résultant de l'adsorption simultanée des deux constituants. On note au cours des premières minutes ($t < 40$ min) une augmentation de la température du lit due à l'adsorption du CO_2 . L'écart de temps entre les pics de température dus au CO_2 en différents points du lit est faible, car ce composé est faiblement adsorbé et sa concentration d'entrée élevée. Dans le cas de l'éthane, composé plus fortement adsorbé mais à concentration plus faible, les apparitions de pics sont plus espacées et ceux-ci ont une amplitude moindre par rapport au cas du CO_2 . On remarque que les amplitudes et les temps d'apparition des ondes thermiques sont correctement prédits par le modèle que ce soit pour l'éthane ou le dioxyde de carbone, les écarts ne dépassant pas quelques minutes dans le cas le plus défavorable (l'éthane).

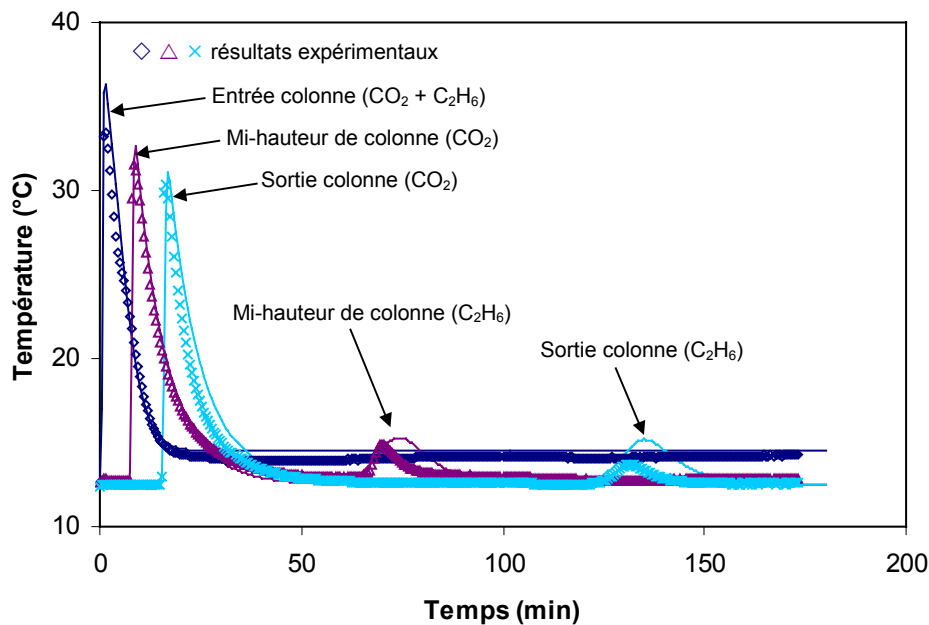


Figure 3.5 : Évolution des températures en différents emplacements lors de l'adsorption

2.4 Validation pour la désorption

Afin de valider le modèle pour la phase de désorption, on compare les résultats de simulation à ceux issus d'expériences menées sur une colonne initialement saturée par un mélange à 30% de CO_2 et 1% d'éthane. La température de désorption est de 150 °C, le débit pendant la phase de pré-chauffage de 0,2 NL/min et de 2 NL/min pour la phase de régénération.

La figure 3.6 représente les évolutions expérimentales et numériques des fractions molaires des deux polluants en sortie de colonne et de la température à mi-hauteur de colonne (pour la

température expérimentale, la température TD3 est utilisée comme référence). L'évolution de la température expérimentale est correctement reproduite par le modèle numérique, l'écart maximal étant inférieur à 5 K.

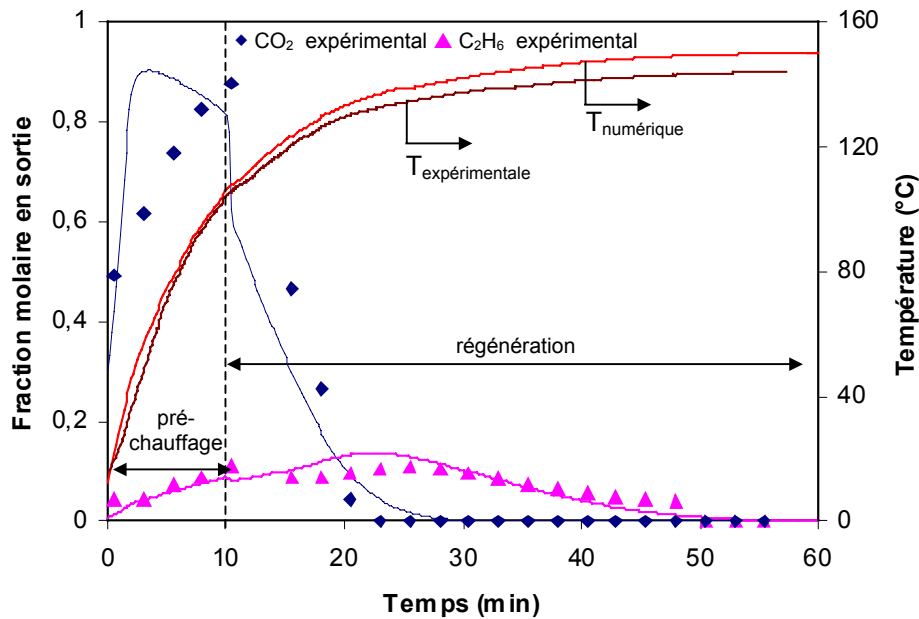


Figure 3.6 : Évolution des fractions molaires en sortie et de la température lors de la désorption

L'augmentation de la fraction molaire du CO_2 durant la phase de pré-chauffage est beaucoup plus rapide dans le cas de la simulation. Cette différence s'explique par la nature 1D du modèle qui ne prend pas en compte la présence de gradients radiaux de température importants durant la phase de chauffage. Du fait de la présence de ces gradients, l'échauffement de certaines parties du lit est moins rapide, ce qui a pour conséquence des quantités désorbées d'éthane moindres et donc une augmentation moins rapide de la fraction molaire en sortie. Néanmoins, les évolutions expérimentales et modélisées restent semblables. Pour l'éthane il n'existe pas de différence notable du fait des moindres quantités adsorbées et de sa plus grande affinité avec l'adsorbant par rapport au CO_2 .

L'évolution des masses désorbées cumulées est correctement reproduite (figure 3.7). La quantité supplémentaire de CO_2 désorbée durant le pré-chauffage est due à sa fraction molaire plus élevée par rapport à l'expérience durant cette phase (figure 3.6). La masse désorbée dépendant des concentrations et de la vitesse en sortie, on peut en déduire que l'évolution des vitesses, présentée dans l'analyse locale, est également correctement prédite.

3 Étude de la phase d'adsorption

Dans ce paragraphe, les différences de comportement local (i.e. les différences entre les différents profils : fraction molaire en phase gazeuse, concentration en phase adsorbée, etc.) entre un adsorbant TSA conventionnel et le nouvel adsorbant à refroidissement et chauffage indirects ainsi que leurs conséquences sur la conduite de cycles sont présentées. Du fait de leurs dimensions importantes et de leur éventuelle isolation thermique afin de réaliser des économies d'énergie lors de la phase de désorption, les adsorbants TSA conventionnels ont un comportement proche d'un adsorbant adiabatique. Le comportement d'un adsorbant TSA

adiabatique durant les phases d'adsorption et de désorption est rappelé dans le paragraphe suivant afin d'être comparé ultérieurement au comportement de l'adsorbent à refroidissement indirect étudié dans cette thèse. La plupart des résultats présentés dans ce paragraphe ont fait l'objet d'une communication à la conférence de la SFGP (Clausse *et al.*, 2003b)

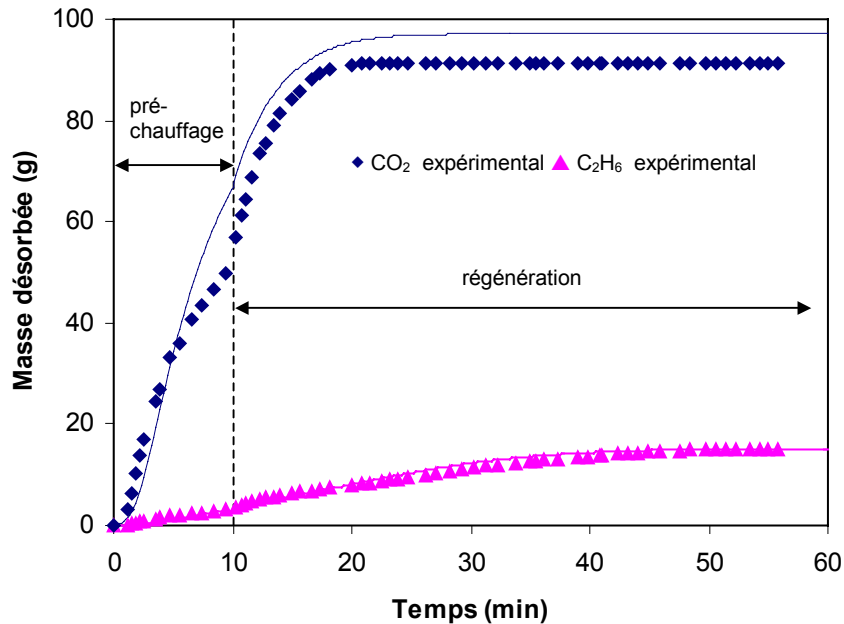


Figure 3.7 : Évolution des masses désorbées lors de la désorption

3.1 Comportement local d'un adsorbent adiabatique

Le comportement local des adsorbents adiabatiques a été étudié théoriquement et expérimentalement. L'adsorption étant un phénomène exothermique, un front de température est généré en plus du front de matière. Leavitt (1962) a proposé que, lors de l'adsorption d'un composé seul, deux zones de transfert de masse apparaissent : une zone de transfert avant ou principale et une zone de transfert arrière ou secondaire. Entre ces deux zones de transfert, existe une zone intermédiaire où le système est à l'équilibre (valeurs constantes et à l'équilibre de température, de fraction molaire et de quantité adsorbée). À partir de ces résultats, Pan et Basmadjian (1967) ont proposé un modèle numérique permettant de décrire les profils de température et de concentrations. Différents développements théoriques ont alors été proposés (Pan et Basmadjian, 1971 ; Rhee et Amundson, 1970 et Rhee *et al.*, 1970), qui ont permis par exemple l'étude de l'influence de la température d'alimentation, de la concentration d'alimentation, etc. Il est apparu que si l'augmentation de température due à l'adsorption des composés est importante, les performances de la phase d'adsorption peuvent être fortement diminuées (diminution de la capacité d'adsorption). La formation de fronts d'ondes combinés ou distincts de température et de concentration a également été étudiée (Pan et Basmadjian, 1970). Les profils obtenus dans les deux cas sont montrés sur les figures 3.8 et 3.9 (d'après Pan et Basmadjian, 1970). Ces profils représentent l'état de la colonne (fraction molaire en phase gazeuse, température et concentration en phase adsorbée) à un instant donné.

Dans le cas de la formation de fronts distincts (figure 3.8), le front de température se déplace en avant des fronts de matières. L'adsorption est alors indépendante de la température initiale du lit, le transfert de masse s'effectuant à la température pour laquelle l'équilibre thermique est atteint, l'augmentation de température due à l'adsorption du composé n'ayant

alors que peu d'impact. À partir de ces résultats, Basmadjian (1975) a proposé des critères permettant de déterminer quand la phase de pré-refroidissement peut être omise.

Pour les profils combinés (figure 3.9), on retrouve le comportement décrit par Leavitt (1962) avec la formation de deux zones de transfert de masse et d'une zone plateau intermédiaire. La zone de transfert avant correspond à l'arrivée du front de matière sur une zone où l'adsorbant est encore vierge. La quantité de composé adsorbé augmente donc ainsi que la température. En arrière de cette zone de transfert avant, on trouve la zone plateau. Cette zone plateau est la conséquence du passage de la zone de transfert avant aux temps précédents. Comme la colonne est adiabatique, la chaleur générée n'a pas été évacuée. Dans cette zone, la température et les concentrations sont constantes, et les quantités en phase adsorbée correspondent à ces valeurs. En amont de la zone plateau, on trouve la zone de transfert arrière ou secondaire. L'adsorption dans cette zone est due au refroidissement du lit par le gaz d'alimentation.

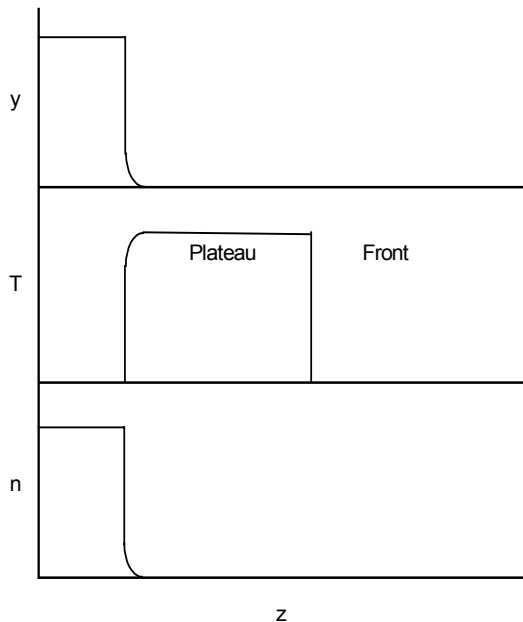


Figure 3.8 : Fronts distincts de température et de concentration

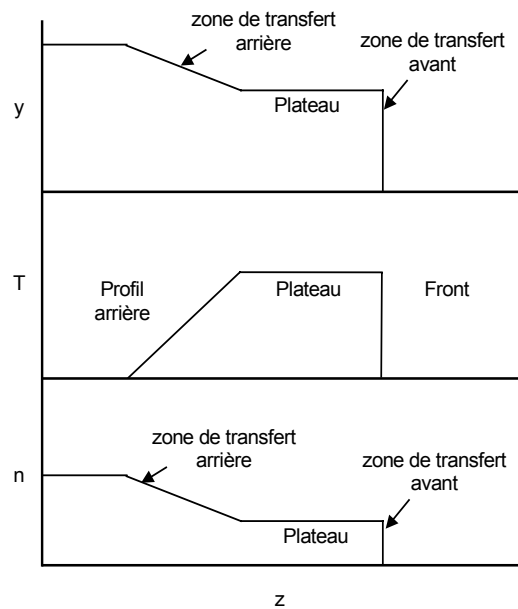


Figure 3.9 : Fronts combinés de température et de concentration

Ces travaux ont ensuite été étendus à l'adsorption multiconstituants (Basmadjian et Wright, 1981 ; Huang et Fair, 1988 ; Huang et Fair, 1989). Ces auteurs ont étudié l'influence de différents paramètres (température d'alimentation, vitesse, etc.). Ces études ont abouti à la proposition de paramètres clés pour le dimensionnement des adsorbants (Huang et Fair, 1989 ; Sircar et Myers, 1985).

Sircar et Kumar (1983) ont proposé une analyse de l'adsorption d'un mélange de deux composés adsorbables à partir d'un modèle reposant sur les différents profils à l'intérieur de l'adsorbant. Pour l'adsorption d'un mélange binaire comportant un adsorbant 1, fortement adsorbé, et un adsorbant 2 plus faiblement adsorbé dans une colonne initialement saturée avec le même mélange mais pour des fractions molaires d'alimentation inférieures, Sircar et Kumar (1983) identifient deux situations possibles (type I et type II). Dans les deux cas, cinq zones apparaissent à l'intérieur de la colonne

La figure 3.10 représente les profils obtenus pour une opération d'adsorption adiabatique d'un mélange comportant deux composés adsorbables, A et B avec A moins fortement adsorbé que B, et un gaz vecteur inerte. Ce système est à transitions multiples et résulte en l'apparition de quatre zone plateau et 3 zones de transfert, numérotées de I à VII.

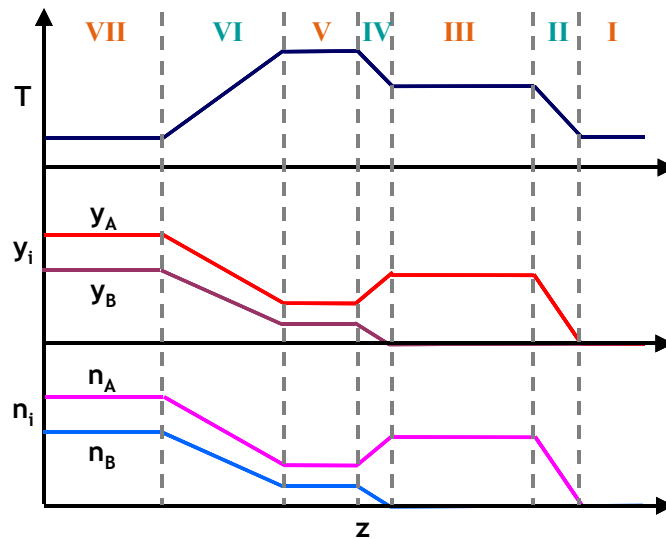


Figure 3.10 : Profils de concentrations et de températures lors de l'adsorption adiabatique d'un mélange de deux composés adsorbables, A et B (A étant moins fortement adsorbé que B) et d'un gaz vecteur inerte

La zone I est à l'équilibre avec les conditions initiales de la colonne. Cette zone se réduit avec le temps et disparaîtra lorsque les perçages auront eu lieu. La zone II est la zone de transfert de masse et de chaleur du composé A. Dans cette zone le gradient de température est dû à la chaleur d'adsorption, les fronts de matières et de chaleur étant combinés. L'avancement de cette zone dans le temps résulte en une augmentation de température dans la zone où se trouve le front. La zone III est une zone d'équilibre dite plateau où les grandeurs sont à l'équilibre (il n'y a pas de transfert de masse). Cette zone plateau évolue dans le temps avec le déplacement des deux zones de transfert II et IV. La zone IV est la zone de transfert de masse et de chaleur due à l'adsorption du composé le plus fortement adsorbé B. On note que l'adsorption de B entraîne une désorption partielle de A d'où l'apparition d'un gradient de concentration en phase adsorbée et de fraction molaire pour A également. En amont de la zone IV, on trouve une zone plateau, V similaire à la zone III. Dans la dernière zone de transfert, la zone VI, le gradient de la température est dû au balayage par le gaz d'alimentation plus froid. Ce refroidissement entraîne l'apparition de gradients concentration en phase adsorbée et de fraction molaire en phase gazeuse pour A et B. Enfin la zone VII est une zone d'équilibre aux conditions d'alimentation, elle représente l'état final qu'aurait la colonne si la phase d'adsorption se poursuivait jusqu'au perçage des deux composés puis à son refroidissement à la température d'alimentation.

3.2 Étude locale d'un adsorbateur à refroidissement indirect et comparaison avec un adsorbateur adiabatique

Pour la comparaison durant la phase d'adsorption, les profils des concentrations en phase adsorbée, des fractions molaires en phase gazeuse et des températures sont tracés à différents temps ($t = 10$ min et $t = 60$ min). Afin de garder les échelles semblables sur les graphiques, les

différentes variables ont été mises sous forme réduite (divisée par une valeur de référence) et sont signalées par une étoile (e.g. y^* pour la fraction molaire réduite) :

- la fraction molaire de chaque composant est divisée par celle d'alimentation
- la température est divisée par la température de paroi de l'échangeur 285 K (même pour le cas de l'adsorbeur adiabatique)
- la concentration en phase adsorbée de chaque composé est divisée par celle à saturation calculée pour les valeurs de fraction molaire et de température de référence (1,10 mol/kg_{ads} pour le CO₂ et 0,31 mol/kg_{ads} pour le C₂H₆)

Les différentes zones existant pour un adsorbeur adiabatique ont été décrites dans le paragraphe précédent. Comme des zones similaires sont trouvées dans le cas de l'adsorbeur équipé d'un échangeur interne, la dénomination de ces zones (zone I à VII) est conservée dans ce cas. Le début de la zone correspond donc à la borne de zone la plus proche de l'entrée (celle de gauche) et la fin de la zone à la borne la plus éloignée (celle de droite).

Les différentes grandeurs étudiées seront désignées en fonction du composé auquel elles se rapportent si besoin, de la zone à laquelle on fait référence (dans tous les cas), et du numéro de la figure (dans tous les cas). Ainsi, $y^*_{\text{CO}_2, \text{V}, 3.12a}$ fait référence à la fraction molaire réduite du CO₂ dans la zone V sur la figure 3.12a.

3.2.1 Cas de référence

Pour le cas de référence, les températures initiales, d'alimentation et des parois de l'échangeur sont de 285 K avec une alimentation de 30% CO₂-1% C₂H₆ à 10 NL/min.

Comparaison à t = 10 min (avant perçage du CO₂ et du C₂H₆)

Les profils à t = 10 min sont tracés sur la figure 3.12a pour l'adsorbeur adiabatique et 3.12c pour le nouvel adsorbeur. Dans les deux cas, les zones V, VI et VII ne sont pas présentes, puisque le front de matière de l'éthane est proche de l'entrée de la colonne.

Les zones IV sont similaires. Le front de matière de l'éthane entraîne une désorption partielle du CO₂ et une augmentation supplémentaire de la température (l'adsorption du CO₂ ayant provoqué auparavant une augmentation de température). Dans les deux cas, il existe un gradient de température dû au refroidissement par l'alimentation mais à cet effet s'ajoute, dans le cas du nouvel adsorbeur, la contribution de l'échangeur. En conséquence, la différence entre les deux pics de température est de 23 K (les températures maximales sont $T^*_{\text{IV}, 3.12a} = 1,11$ et $T^*_{\text{IV}, 3.12c} = 1,03$). Dans le cas du nouvel adsorbeur, la chaleur due à l'adsorption du CO₂ a été en partie évacuée vers l'échangeur, si bien que l'adsorption de l'éthane se déroule à une température proche de la température initiale.

Sur la figure 3.12a, la zone III s'étend sur 53% de la longueur de la colonne. La température $T^*_{\text{III}, 3.12a}$ est constante et vaut 1,097, ce qui représente une augmentation de 28 K par rapport à la température initiale. Cette élévation de température est la conséquence de l'adsorption du CO₂ uniquement puisque $n^*_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{III}, 3.12a} = 0$. Les valeurs de $y^*_{\text{CO}_2, \text{III}, 3.12a}$ et $n^*_{\text{CO}_2, \text{III}, 3.12a}$ sont également constantes (la zone III est une zone plateau) et ont pour valeur 1 et 0,73 respectivement. Pour le nouvel adsorbeur (figure 3.12c), la zone III s'étend sur 45% de la longueur de la colonne. Contrairement au cas adiabatique, les fractions molaires et les

concentrations en phase adsorbée ne sont pas constantes du fait du refroidissement par l'échangeur qui se traduit par la présence d'un gradient de température, comme montré par Hwang *et al.* (1995) dans leur étude sur l'adsorption non adiabatique et non isotherme d'un composé fortement concentré. Les effets sont plus marqués dans notre cas, l'échangeur permettant d'évacuer la chaleur efficacement. Les valeurs de $y^*_{CO_2,III,3.12c}$ et $n^*_{CO_2,III,3.12c}$ sont de 0,99 et 1,06 au début de la zone. La concentration en phase adsorbée est supérieure de 45% à celle pour le cas adiabatique, ce qui est la conséquence d'une température plus faible. En fin de zone III, les valeurs de $y^*_{CO_2,III,3.12c}$ et $n^*_{CO_2,III,3.12c}$ sont de 0,64 et 0,61. Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues pour l'adsorbent adiabatique puisque le CO_2 est davantage adsorbé en début de colonne dans le cas du nouvel adsorbent pour des quantités globales de CO_2 stocké égales.

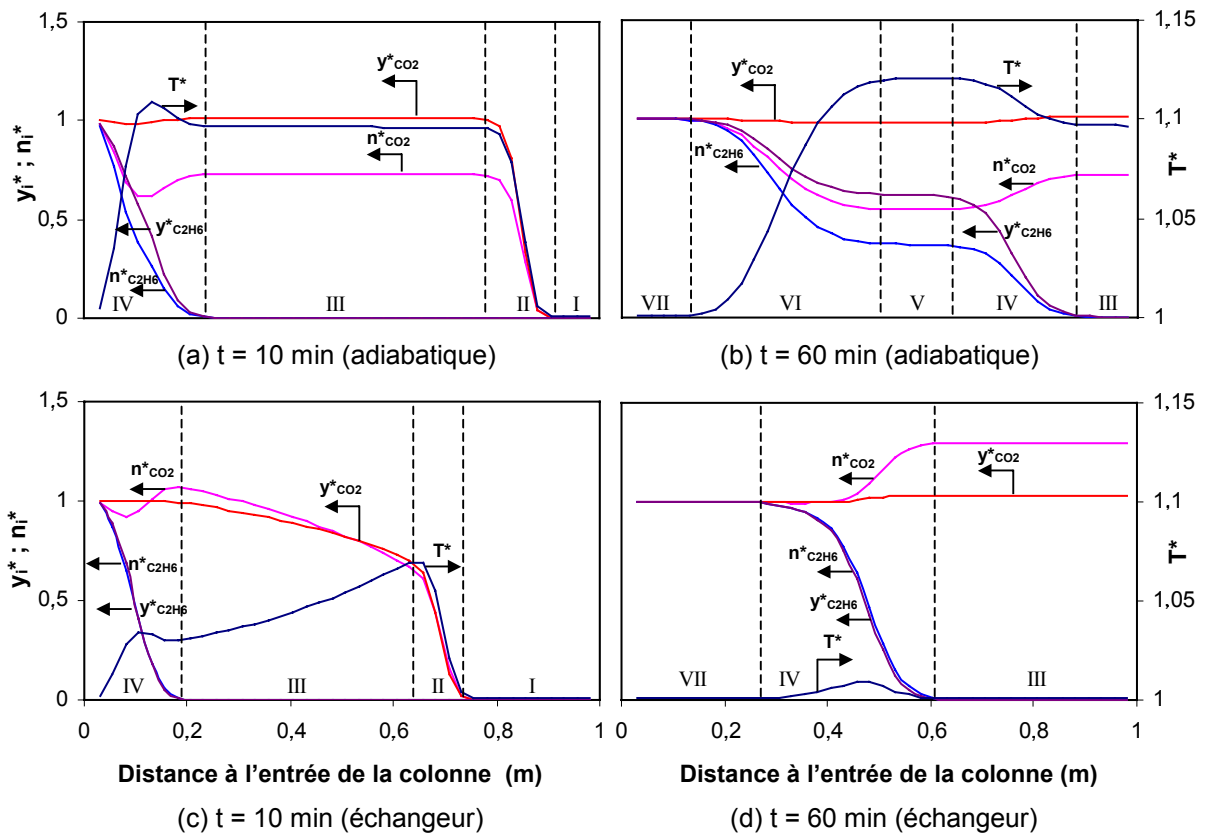


Figure 3.12 : Profils de fractions molaires, de concentrations en phase adsorbée et de températures réduites pour le cas de référence (adsorbent adiabatique et avec échangeur)

Cette quantité supplémentaire de CO_2 stockée au début de la colonne pour le nouvel adsorbent a pour conséquence que la fin de la zone II est située à $z = 0,93$ m pour l'adsorbent adiabatique et à $0,78$ m pour le nouvel adsorbent, ce qui donne une zone I plus longue pour ce dernier. De fait, comme il le sera montré plus en avant, le perçage du CO_2 se produit plus tard dans le cas du nouvel adsorbent.

Comparaison à $t = 60$ min (après perçage du CO_2 et avant perçage du C_2H_6)

Dans les deux cas, le perçage du CO_2 a eu lieu, si bien que les zones I et II sont « sorties » du lit. La zone III est plus courte que sur la figure 3.12a (seulement 10% de la longueur de la colonne) alors que les zones de transfert II et IV sont plus longues (27 et 40% respectivement). Pour l'adsorbent muni d'un échangeur (figure 3.12d), les zones V et VI sont

absentes. Ces zones sont présentes lorsqu'il y a de forts effets thermiques (forte élévation de la température) lors de l'adsorption des composés. Comme la chaleur due à l'adsorption du CO_2 a été totalement évacuée vers l'échangeur et que l'augmentation de température due à l'éthane est faible (la valeur maximale de $T_{IV,3.12c}^*$ vaut 1,009 ce qui est équivalent à un ΔT de 2,5 K par rapport à la température initiale), il n'y a plus de zone arrière de transfert (VI) ni de zone intermédiaire (V). En conséquence, les profils sont similaires à ceux qui seraient obtenus pour l'adsorption isotherme d'un seul composant (C_2H_6) dans un lit initialement saturé avec un composant moins fortement adsorbé (CO_2) et dont la température serait égale à la température initiale. La zone IV se termine à $z = 0,61$ m ce qui signifie que le perçage de l'éthane aura lieu plus tard que dans le cas de l'adsorbent adiabatique (la fin de la zone IV est à $z = 0,9$ m dans ce cas).

Afin de quantifier l'impact de ces différences sur les performances de l'adsorbent, les temps de perçage $t_{1\%}$ (temps pour lequel la fraction molaire en sortie est égale à 1% de celle en entrée) sont calculés. Pour le CO_2 , $t_{1\%}$ représente la durée durant laquelle un flux d'azote sans CO_2 ni C_2H_6 est obtenu en sortie pour l'éthane, il représente la durée durant laquelle un flux de sortie composé de N_2 et CO_2 est obtenu. Pour l'adsorbent adiabatique, $t_{1\%,\text{CO}_2}$ vaut 11 min et $t_{1\%,\text{C}_2\text{H}_6}$ 68 min alors que pour le nouvel adsorbent ils sont de 14,5 min et 111 min respectivement. Les $t_{1\%}$ sont donc augmentés de 32% et 63% respectivement dans le cas de l'adsorbent muni d'un échangeur. Le bénéfice est supérieur pour l'éthane car pour l'adsorbent adiabatique, son adsorption est limitée par l'élévation de température due au CO_2 alors que dans le cas du nouvel adsorbent, son adsorption a lieu de façon quasi-isotherme et à une température proche de la température initiale du lit.

Le refroidissement de l'adsorbent permet donc de limiter l'impact de la chaleur d'adsorption sur la capacité d'adsorption de la colonne. Dans le cas du traitement d'un mélange binaire de gaz adsorbables d'affinités différentes avec l'adsorbent, la chaleur d'adsorption du composé le moins fortement adsorbé est évacuée avant l'arrivée du front de matière principal du composé le plus fortement adsorbé. L'adsorption de ce dernier se déroule alors à une température proche de la température du fluide caloporteur, garantissant ainsi une capacité d'adsorption maximale

3.2.2 Influence de la température d'alimentation

Les températures d'alimentation de 323 et 373 K ont été testées, la température initiale du lit, la température de paroi, le débit et la composition de l'alimentation restant identiques au cas précédent (cas de référence). La figure 3.13 montre les profils à $t = 10$ min et $t = 60$ min pour l'adsorbent adiabatique (figure 3.13a,b) et pour celui muni d'un échangeur (figure 3.13c,d) à une température d'alimentation (T_{alim}) de 373 K. Les profils obtenus pour $T_{\text{alim}} = 323$ K étant semblables, ils ne sont pas montrés.

Les profils à $t = 10$ min (figures 3.13a,c) sont similaires à ceux obtenus dans le paragraphe précédent. L'effet de T_{alim} est visible dans la zone IV pour les deux cas avec en particulier des concentrations en phase adsorbée moindres du fait de la température plus élevée. Les fins des zones II sont situées plus en avant dans la colonne par rapport au cas de référence ce qui conduit à des zones I réduites par rapport au cas de référence.

À $t = 60$ min, dans le cas adiabatique (figure 3.13b), il n'existe pas de zone I, II et III le perçage des deux composants ayant eu lieu contrairement au cas de référence (figure 3.12b).

Dans la zone V, les fractions molaires du CO_2 et du C_2H_6 sont supérieures à leur valeur d'alimentation ce qui conduit à des quantités adsorbées supplémentaires. Cette augmentation des fractions molaires est la conséquence de l'augmentation de température dans la zone amont (zone VI), qui a pour conséquence une désorption partielle des composants dans cette zone. Dans la zone VII, qui représente l'état final du lit, les concentrations en phase adsorbée ont pour valeur $n_{\text{CO}_2, \text{V}, 3.13a}^* = 0,19$ et $n_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{V}, 3.13a}^* = 0,18$, ce qui représente une perte de capacité de 81 et 82%, respectivement, par rapport au cas de référence.

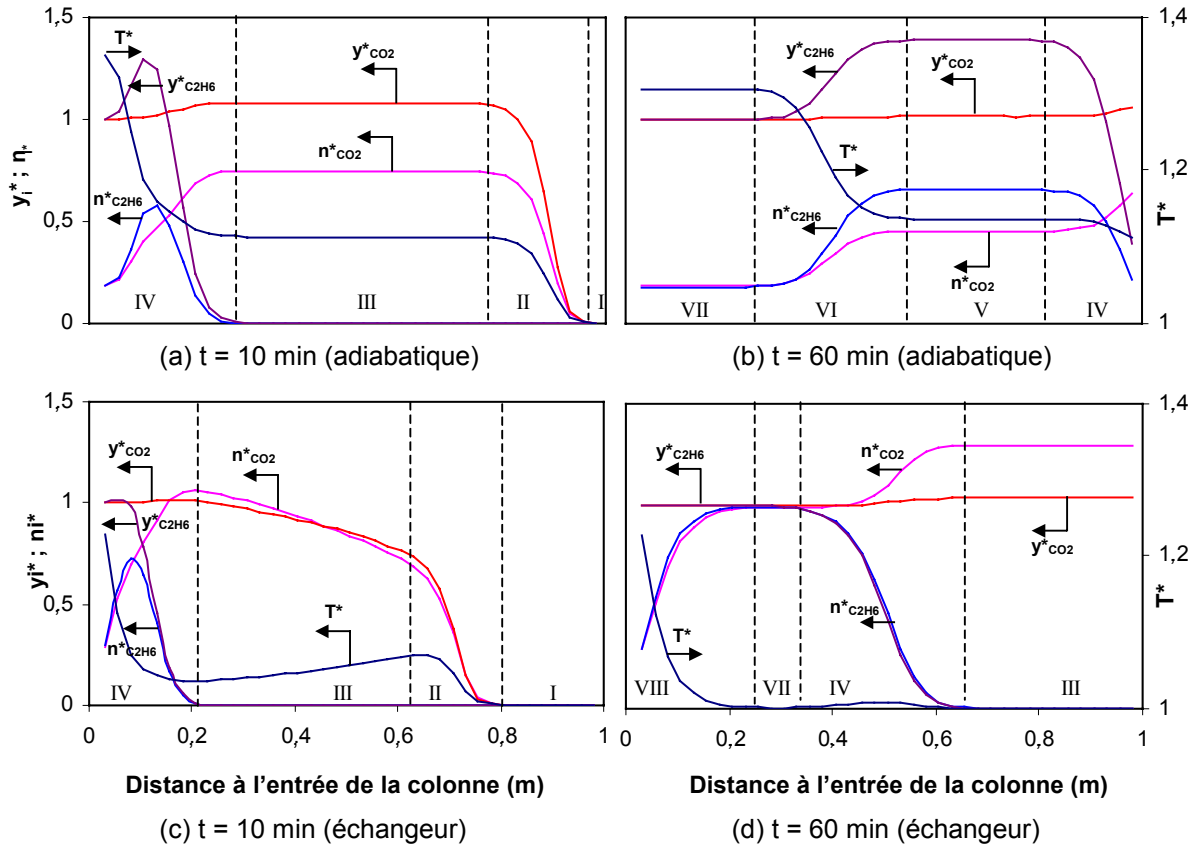


Figure 3.13 : Influence de la température d'entrée sur les profils obtenus ($T_{\text{alim}} = 373 \text{ K}$)

La figure 3.13d montre les profils pour l'adsorbé adiabatique à $t = 60 \text{ min}$. Par rapport au cas de référence (figure 3.12d), les zones III et IV sont quasiment identiques : par exemple, la zone IV se termine à $z = 0,66 \text{ m}$ et à $z = 0,61 \text{ m}$ pour le cas de référence. Cependant, la zone VII sur la figure 3.13d est plus courte que sur la figure 3.12d. En effet, une nouvelle zone, qui sera nommée zone VIII, apparaît. Cette zone, qui s'étend sur 23% environ de la longueur de la colonne, correspond à la descente en température jusqu'à une température proche de la température de paroi. Aussi, la zone VIII délimite la zone où la température d'alimentation a une influence sur les performances de la colonne contrairement au cas adiabatique où T_{alim} a une influence sur l'ensemble de la colonne.

Les $t_{1\%}$ sont reportés dans le tableau 3.2. Pour le cas adiabatique, T_{alim} a un impact limité sur $t_{1\%, \text{CO}_2}$, le front de matière se déplaçant plus rapidement que le front de température dû à T_{alim} (cf. figure 3.13a). Par contre, le $t_{1\%}$ pour l'éthane est réduit de 12% pour $T_{\text{alim}} = 323 \text{ K}$ et de 19% pour $T_{\text{alim}} = 373 \text{ K}$. Pour l'adsorbé muni de l'échangeur, l'impact de T_{alim} est limité pour le CO_2 et l'éthane, la légère diminution des $t_{1\%}$ de l'éthane étant due à la présence de la zone VIII où un gradient de température réduit les capacités d'adsorption.

Dans le cas d'un adsorbteur muni d'un échangeur, l'influence de la température d'alimentation est confinée à la zone d'entrée de la colonne et ne grève donc pas la capacité d'adsorption de l'adsorbteur contrairement au cas d'un adsorbteur adiabatique.

Tableau 3.2 : Temps de perçage à 1% pour différentes températures d'alimentation et températures initiales de lit

	T_{alim} (K)	$T_{init, lit}$ (K)	adiabatique		échangeur	
			$t_{1\%}$ (min) CO ₂	$t_{1\%}$ (min) C ₂ H ₆	$t_{1\%}$ (min) CO ₂	$t_{1\%}$ (min) C ₂ H ₆
cas de référence	285	285	11	68	14,5	111
effet de T_{alim}	323	285	10,5	60,5	14	110
	373	285	10,5	55	14	107
effet de $T_{init, lit}$	285	323	2,5	29	13	111
	285	373	< 0,5	9	10	111

3.2.3 Influence de la température initiale

La figure 3.14 montre les profils de fractions molaires, de concentrations en phase adsorbée et de températures dans le cas où le lit est initialement à une température $T_{lit,init} = 373$ K, les autres paramètres étant identiques à ceux du cas de référence. Pour des raisons identiques à celles du paragraphe 3.2.2, les profils pour $T_{lit,init} = 323$ K ne sont pas montrés.

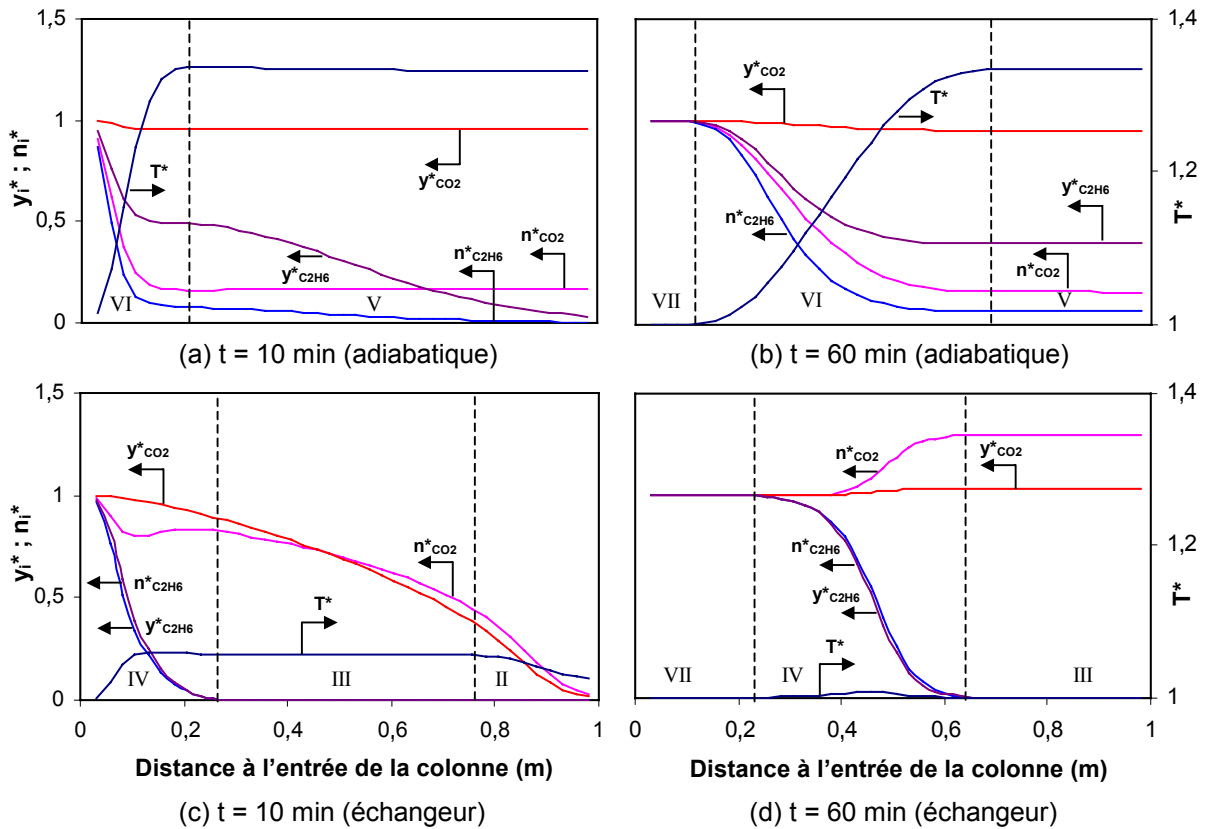


Figure 3.14 : Influence de la température initiale sur les profils ($T_{init} = 373$ K)

Pour l'adsorbeur adiabatique (figure 3.14a), le perçage s'est produit pour les deux gaz à $t = 10$ min. La température de la zone V est égale à 382 K ($T_{V,3.14a}^* = 1,34$), l'augmentation par rapport à la température initiale (373 K) étant due à l'adsorption du CO_2 et du C_2H_6 . De plus cette zone s'étend sur presque 80% de la longueur du lit. À $t = 60$ min (figure 3.14b) la zone V représente encore 33% de la longueur. La zone VI est très étendue et correspond à la zone arrière de transfert de masse due au refroidissement du lit par l'alimentation.

Pour le nouvel adsorbeur, le perçage du CO_2 a eu lieu pour $t = 10$ min, mais pas celui de l'éthane (figure 3.14c). La zone IV se termine à $z = 0,23$ m ce qui est seulement légèrement supérieur au cas de référence (fin de zone IV à $z = 0,19$ m). De plus, la température maximale est de seulement 303 K ($T_{IV,3.14c}^* = 1,06$), l'échangeur permettant de refroidir simultanément la colonne sur toute sa longueur. Grâce à ce refroidissement, les profils à $t = 60$ min (figure 3.14d) sont quasiment identiques à ceux trouvés pour le cas de référence (figure 3.12d). En conséquence, la température initiale du lit n'a pas de d'influence sur le temps de perçage du C_2H_6 dans ce cas.

Ce dernier résultat est confirmé par les valeurs des $t_{1\%}$ (tableau 3.2). Pour le nouvel adsorbeur, les $t_{1\%}$ de l'éthane sont égaux à celui obtenu pour le cas de référence. Au contraire, pour l'adsorbeur adiabatique, les $t_{1\%}$ de l'éthane sont réduits de 57 et 87% par rapport au cas de référence pour des températures initiales de lit de 323 et 373 K respectivement. Pour le CO_2 , les $t_{1\%}$ sont réduits de 77 et 95% dans le cas de l'adsorbeur adiabatique pour des températures initiales de lit de 323 et 373 K, alors que pour le nouvel adsorbeur les réductions sont limitées à 10 et 33% respectivement.

L'échangeur permet de refroidir simultanément la colonne sur toute sa longueur. Aussi, la température initiale du lit n'a pas d'influence sur le temps de perçage d'un composé fortement adsorbé, si la descente en température est suffisamment rapide. Ceci est vrai même pour des conditions opératoires pour lesquelles T_{init} aurait une influence avec un adsorbeur adiabatique.

3.2.4 Critère d'omission pour le pré-refroidissement

Les résultats du paragraphe précédent ont montré que les températures initiales de lit retenues n'avaient pas d'influence sur les temps de perçage de l'éthane pour le nouvel adsorbeur contrairement au cas adiabatique. Si la température initiale du lit n'a pas d'influence, la phase de pré-refroidissement peut être omise lors de la conduite de cycle TSA. De ce fait, dans ce paragraphe, un critère permettant de prédire la possible omission du pré-refroidissement est étudié.

Proposition d'un critère

Pour les procédés TSA classiques, Basmadjian (1975) a proposé deux critères à remplir pour que la phase de pré-refroidissement puisse être omise. Le premier est donné par l'inégalité suivante :

$$n_{\text{alim}}/y_{\text{alim}} > c_{p,\text{lit}}/c_{p,\text{gaz}} \quad (3.7)$$

où n_{alim} est la concentration en phase adsorbée aux conditions d'alimentation et y_{alim} la fraction molaire d'alimentation. Comme ce critère est nécessaire mais pas suffisant, il est complété par l'inégalité :

$$A = (n_{\text{plat}}/y_{\text{alim}})/(c_{\text{p,lit}}/c_{\text{p,gaz}}) > 1,5 \quad (3.8)$$

où n_{plat} est la concentration en phase adsorbée à la température de plateau T_{plat} . Cette température est obtenue au moyen de l'équation suivante :

$$T_{\text{plat}} = T_{\text{alim}} - (n_{\text{alim}} \Delta H) / (c_{\text{p,gaz}} (n_{\text{alim}}/y_{\text{alim}}) - c_{\text{p,lit}}) \quad (3.9)$$

Ce second critère est basé sur des conditions adiabatiques. Si des pertes thermiques sont présentes, la valeur de 1,5 de l'équation (3.8) doit être ajustée à une valeur supérieure.

Dans notre cas, l'évacuation de la chaleur est due principalement à l'échangeur et non à la circulation de gaz froid. En conséquence, la comparaison des vitesses des fronts de matière et de température qui conduit à l'obtention des critères de Basmadjian, n'est pas directement applicable. Ceci est confirmé par les résultats du paragraphe 3.2.3, puisque pour l'échangeur adiabatique le $t_{1\%}$ de l'éthane est réduit pour un lit initialement chaud ce qui permet de déduire que l'étape de pré-refroidissement ne peut pas être omise. Au contraire, pour le nouvel adsorbent le $t_{1\%}$ est inchangé par rapport à celui obtenu pour un lit initialement froid, ce qui conduit à penser que le pré-refroidissement peut être omis.

Pour le nouvel adsorbent, le paramètre principal est l'efficacité de refroidissement du lit qui est directement liée au temps (t_{refroid}) nécessaire pour refroidir le lit de sa température initiale à la température du fluide de refroidissement. On peut supposer que t_{refroid} doit être inférieur à une fraction du temps de perçage obtenu pour un lit initialement froid ($t_{1\%,\text{froid}}$) afin que le temps de perçage pour un lit initialement chaud ($t_{1\%,\text{chaud}}$) soit égal à ($t_{1\%,\text{froid}}$). Les profils à $t = 60$ min pour l'adsorbent initialement chaud (figure 3.14d) sont identiques à ceux du cas de référence au même temps (lit initialement froid, figure 3.12d) avec une égalité des $t_{1\%}$ pour l'éthane (111 min, tableau 3.2). À partir de ces valeurs numériques, un critère possible pour l'omission du pré-refroidissement (validé plus en avant dans ce paragraphe), se met sous la forme :

$$E = \frac{t_{\text{refroid}}}{t_{1\%,\text{froid}}} \leq \frac{60}{111} = 0,54 \quad (3.10)$$

La valeur de 0,54 n'est valable que pour une phase d'adsorption stoppée à $t_{1\%}$. Par exemple, si $t_{50\%}$ avait été retenu pour la fin de l'adsorption, la valeur correspondante aurait été 0,46 ($t_{50\%}$ est égal à 130 min pour l'éthane).

Du fait de la complexité des phénomènes mis en jeu, la détermination du t_{refroid} requiert la résolution du système complet d'équations présenté au paragraphe 2.1 et une analyse des profils analogue à celle proposée au paragraphe 3.2.3. Néanmoins, une approximation peut être obtenue en utilisant une version simplifiée (indépendante du bilan masse et du bilan de quantité de mouvement) et adimensionnelle de l'équation du bilan d'énergie. L'équation (3.3) est réécrite sans le terme source dû à l'adsorption et en considérant que la vitesse et les concentrations en phase gazeuse sont constantes :

$$\frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{t}} + \Psi \frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{z}} - \frac{\eta h \Sigma}{\rho_{lit} c_{p, lit}} \tilde{T} = 0 \quad (3.11)$$

avec

$$\tilde{T} = \frac{T - T_{mur}}{T_{init} - T_{mur}} ; \tilde{z} = \frac{z}{H} ; \tilde{t} = \frac{t \bar{u}}{H} ; \Psi = \frac{\rho_{gaz} c_{p, gaz}}{\rho_{lit} c_{p, lit}} \quad (3.12)$$

Pour un adsorbant, une géométrie d'échangeur et un mélange d'alimentation donnés, le seul paramètre non imposé est le coefficient de transfert thermique h . Aussi, les évolutions de la température en fonction du temps et paramétrées en fonction de h sont tracées sur la figure 3.15. La courbe $h = 0$ correspond au refroidissement d'un adsorbant adiabatique par circulation de gaz. Comme premier résultat, l'échangeur permet de réduire fortement le temps de refroidissement de l'adsorbant par rapport au cas adiabatique, même pour des valeurs de h faibles.

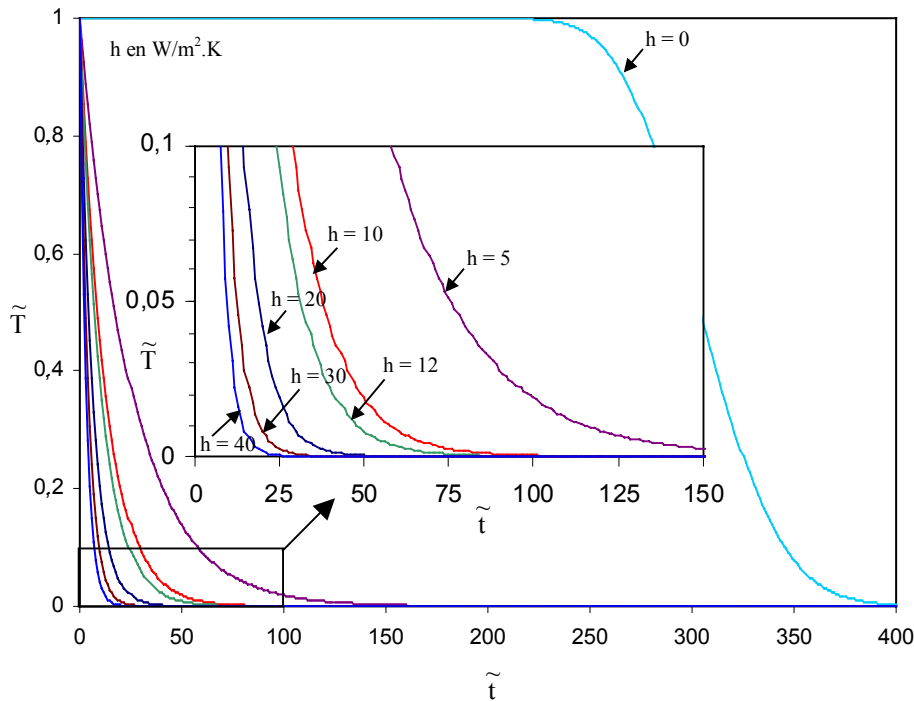


Figure 3.15 : Représentation adimensionnelle de la descente en température du lit en fonction du temps et du coefficient d'échange thermique

Validation du critère

La figure 3.15 montre que, théoriquement, le lit atteint la température de paroi (i.e. celle du fluide de refroidissement) pour un temps infini. Pour appliquer ce critère (obtenir un temps fini), il est donc nécessaire de choisir une différence de température arbitraire entre la paroi et le lit. Cette différence est fixée à 1 K si bien que, étant données les isothermes d'adsorption des deux gaz, les concentrations en phase adsorbée à saturation pour un lit à température de paroi (285 K) et pour un lit refroidi à $285+1 = 286$ K sont presque identiques.

La première étape du calcul du critère consiste à déterminer les \tilde{T} . Avec $(T ; T_{mur} ; T_{init}) = (286 \text{ K} ; 285 \text{ K} ; 373 \text{ K})$, $\tilde{T} = 0,011$ et avec $T_{init} = 323 \text{ K}$, $\tilde{T} = 0,026$. Ensuite, le temps de perçage adimensionnel doit être évalué. Les $t_{1\%, \text{froid}}$ du CO_2 et du C_2H_6 sont 14,5 min et

111 min respectivement (tableau 3.2) ce qui correspond à des $\tilde{t}_{1\%,\text{froid}}$ de 39 et 296. Pour l'éthane, le critère est donc satisfait si $\tilde{t}_{\text{refroid}}$ est inférieur à $296 \times 0,54 = 160$, ce qui est le cas pour $T_{\text{init}} = 323 \text{ K}$ et 373 K même pour de faibles valeurs de h . Par exemple, $\tilde{T} = 0,011$ et $h = 5 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ donnent un $\tilde{t}_{\text{refroid}} = 114 < 160$ et, pour $\tilde{T} = 0,026$, $\tilde{t}_{\text{refroid}} = 92 < 160$. Avec une valeur de $h = 12 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ (qui correspond à un débit de 10 NL/min) les $\tilde{t}_{\text{refroid}}$ sont 48 et 37 pour $\tilde{T} = 0,011$ et $0,026$ et le critère est encore satisfait. Ces résultats sont confirmés par le tableau 3.2 puisque le $t_{1\%}$ de l'éthane est indépendant de la température initiale du lit. En conséquence, si le $t_{1\%}$ de l'éthane est le critère pour la fin de la phase d'adsorption, omettre le pré-refroidissement n'aura pas d'impact.

Pour le CO_2 , l'inégalité de l'équation (3.10) n'est satisfaite pour aucune des températures initiales testées. Ceci est également confirmé par les valeurs du tableau 3.2 : par exemple pour $T_{\text{init}} = 373 \text{ K}$, $t_{1\%,\text{chaud}}$ vaut 10 min, ce qui représente une diminution de 33% par rapport à $t_{1\%,\text{froid}}$ (14,5 min). Si l'adsorption est stoppée quand $t_{1\%,\text{CO}_2}$ est atteint, omettre le pré-refroidissement réduit la durée de la phase d'adsorption et les performances du procédé seront diminuées.

Pour tester la validité de ce critère, des simulations ont été faites pour différents débits (10 ou 20 NL/min), fractions molaires en entrée et longueurs de colonne (1 m et 2 m). Les résultats sont reportés dans le tableau 3.3. Pour 20 NL/min ($h = 16 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$), les $\tilde{t}_{\text{refroid}}$ sont égaux à 30 et 36 pour des températures initiales de lit de 323 et 373 K.

Tableau 3.3 : Comparaison entre les prédictions du critère et les résultats numériques pour l'omission du pré-refroidissement

n° simulation	T _{init} mélange	CO ₂					C ₂ H ₆				
		285 K		323 K		373 K	285 K		323 K		373 K
		t _{1%} froid (min)	E (critère satisfait)	t _{1%} chaud (min)	E (critère satisfait)	t _{1%} chaud (min)	t _{1%} froid (min)	E (critère satisfait)	t _{1%} chaud (min)	E (critère satisfait)	t _{1%} chaud (min)
1	30% CO ₂ 1% C ₂ H ₆	14,5	0,99 (N)	13	1,24 (N)	10	111	0,13 (O)	111	0,16 (O)	111
2	1% CO ₂ 10% C ₂ H ₆	24	0,60 (N)	18	0,75 (N)	8,3	46	0,24 (O)	46	0,39 (O)	46
3 [†]	1% CO ₂ 10% C ₂ H ₆	52	0,55 (N)	50	0,69 (N)	28	81	0,35 (O)	81	0,44 (O)	81
4	0,5% CO ₂ 15% C ₂ H ₆	22	0,65 (N)	21	0,82 (N)	9	33	0,43 (O)	33	0,53 (O)	33
5*	10% CO ₂ 1% C ₂ H ₆	10	0,6 (N)	8	0,7 (N)	1	89	0,07 (O)	89	0,08 (O)	89

[†] longueur de colonne de 2 m

* débit total de 20 NL/min

L'application du critère et les résultats des simulations sont en accord dans tous les cas du tableau 3.3 : si le critère est satisfait (O), le $t_{1\%,\text{chaud}}$ est identique au $t_{1\%,\text{froid}}$. S'il ne l'est pas (N), $t_{1\%,\text{chaud}}$ est inférieur. Le critère apparaît relativement fiable puisque même pour des valeurs de E proches de 0,54 (la simulation n°3 à $T_{\text{init}} = 323$ K pour le CO_2 et la n°4 à $T_{\text{init}} = 373$ K pour le C_2H_6), son application est en accord avec les résultats des simulations.

4 Étude de la phase de désorption

4.1 Comportement local d'un adsorbent adiabatique

Comme pour l'étude de la phase d'adsorption, Basmadjian *et al.* (1975a) ont utilisé un modèle à l'équilibre pour décrire le comportement d'un adsorbent adiabatique lors de la désorption d'un composé au moyen d'un gaz de purge. Ce modèle, vérifié expérimentalement (Basmadjian *et al.*, 1975b) montre l'existence :

- soit de deux zones de transfert de masse séparées par une zone plateau comme dans le cas de l'adsorption,
- soit d'une zone de transfert seule.

Les profils de concentration et de température décrivant ces deux possibilités sont représentés sur la figure 3.16.

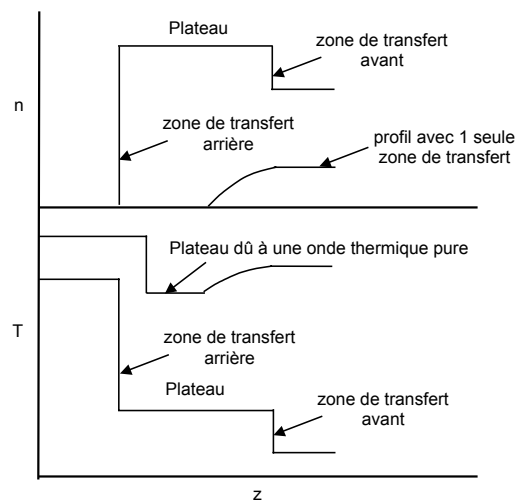


Figure 3.16 : Profils pouvant être rencontrés lors d'une désorption par un gaz de purge chaud

Kumar et Dissinger (1986) ont utilisé un modèle non à l'équilibre et non isotherme et ont montré que les modèles à l'équilibre ne permettaient pas de décrire fidèlement la phase de désorption. Schork et Fair (1988) ont effectué une étude paramétrique de la désorption par gaz chaud qui a permis de montrer que le temps nécessaire à la régénération complète du lit n'était pas fonction de la charge initiale du lit pour des lits totalement saturés. Cependant, un lit fortement chargé permet une meilleure utilisation de l'énergie. De même, un lit totalement saturé conduit à une désorption plus efficace énergiquement qu'un lit partiellement saturé. Ces auteurs ont également montré que le minimum de consommation énergétique était atteint pour des températures de désorption proches de la température caractéristique (cette température correspond à la température d'isotherme pour laquelle la pente à l'origine de l'isotherme est égale au rapport de la capacité calorifique du solide sur celle du gaz). Ces travaux ont ensuite été poursuivis (Huang et Fair, 1988 et Huang et Fair 1989), mettant en

évidence que dans le cas de deux composés adsorbables, la désorption est contrôlée par le composé le plus fortement adsorbé. En effet, les temps de désorption pour le mélange sont proches de ceux obtenus pour le composé le plus fortement adsorbé seul.

4.2 Étude locale d'un adsorbateur à chauffage indirect et comparaison avec un adsorbateur adiabatique

Pour la comparaison durant la phase de désorption, les profils des concentrations en phase adsorbée, des fractions molaires en phase gazeuse et des températures sont tracés à différents temps ($t = 5$ min et $t = 20$ min). Comme pour l'étude en phase d'adsorption, les différentes variables ont été mises sous forme réduite (divisées par une valeur de référence) afin de garder les échelles semblables sur les graphiques :

- la fraction molaire de chaque composant est divisée par celle utilisée pour la saturation initiale du lit (0,3 pour le CO_2 et 0,01 pour le C_2H_6).
- la température est divisée par la température de paroi de l'échangeur pour le nouvel adsorbateur et par la température d'alimentation du gaz de purge pour l'adsorbateur adiabatique soit 423 K dans les deux cas.
- la concentration en phase adsorbée de chaque composé est divisée par celle à saturation calculée pour les valeurs de fraction molaire et de température utilisées pour la saturation initiale du lit (1,10 mol/kg_{ads} pour le CO_2 et 0,31 mol/kg_{ads} pour le C_2H_6).

4.2.1 Cas de référence

Pour cette partie, dans le cas du nouvel adsorbateur, les débits de purge sont de 0,2 NL/min pour le pré-chauffage et 2 NL/min pour la régénération. La température est de 293K pour les deux débits. De plus, la phase de pré-chauffage dure 10 min. Pour l'adsorbateur adiabatique le débit de purge est constant et égal à 20 NL/min. Cette valeur de 20 NL/min équivaut à une densité de flux de matière de $3,92 \cdot 10^{-4}$ mol/cm².s, ce qui est dans la partie basse de la fourchette évoquée par Huang et Fair (1988) qui retiennent des valeurs comprises entre $3,53 \cdot 10^{-4}$ et $7,32 \cdot 10^{-4}$ mol/cm².s pour décrire les applications industrielles courantes.

Comparaison à $t = 5$ min

Pour l'adsorbateur adiabatique (figure 3.17a), les deux zones de transfert de masse sont en formation pour l'éthane (la zone de transfert de masse avant se situe entre $z = 0,15$ et $z = 0,26$ m, la zone arrière entre $z = 0$ et $z = 0,15$ m), la zone plateau n'étant pas encore formée. La concentration en phase adsorbée de l'éthane à $z = 0,15$ m dépasse sa valeur en début de phase de désorption ($n^*_{\text{C}_2\text{H}_6,3.17a} = 1,06$). Ce phénomène de roll-up équivalent à celui rencontré en phase d'adsorption, est dû à la ré-adsorption dans les zones encore froides du composé le plus fortement adsorbé (ici l'éthane) qui a été désorbé en amont dans la zone chauffée (Basmadjian *et al.*, 1975a, Huang et Fair, 1988). Pour le CO_2 , une seule zone de transfert de masse existe. Dans les deux cas, les fractions molaires sont inférieures aux valeurs initiales, les valeurs réduites étant largement inférieures à 1 (le maximum est $y^*_{\text{C}_2\text{H}_6,3.17a} = 0,875$ et $y^*_{\text{CO}_2,3.17a} = 0,47$).

Pour le nouvel adsorbateur (figure 3.17c), les profils sont très différents de ceux rencontrés pour l'adsorbateur adiabatique. Les profils sont quasiment horizontaux et homogènes le long de

la colonne. Ce comportement est dû au mode de chauffage indirect, qui permet un chauffage simultané de l'ensemble de la colonne. Ainsi, la différence de température entre l'entrée et la sortie est inférieure à 10 K ($T^*_{\text{entrée},3.17c} = 0,80$ et $T^*_{\text{sortie},3.17c} = 0,82$), celle-ci étant due au refroidissement de l'entrée de la colonne par le gaz de purge. Au-delà de $z = 0,2$ m cette différence de température est inférieure à 1 K. Au contraire, pour l'adsorbeur adiabatique, l'écart de température entre l'entrée et la sortie est de 140 K environ, seul le début ($z \leq 0,2$ m) de la colonne ayant été chauffé à $t = 5$ min. Ce chauffage simultané de l'ensemble de la colonne empêche le phénomène de ré-adsorption de se produire, si bien qu'aucun roll-up de la concentration en phase adsorbée n'est observé. En revanche, les valeurs de fraction molaire réduite sont supérieures à celles obtenues pour le cas adiabatique (le maximum est $y^*_{\text{C}_2\text{H}_6,3.17c} = 5,6$ et $y^*_{\text{CO}_2,3.17c} = 3$) ce qui conduira à l'obtention d'un effluent fortement enrichi en produit désorbé comme constaté lors de l'étude expérimentale (cf. chapitre 2).

Comparaison à $t = 20$ min

Les profils obtenus pour l'adsorbeur adiabatique (figure 3.17d) sont similaires à ceux à $t = 5$ min, les zones s'étant étendues. La zone plateau commence à se développer entre $z = 0,38$ et $z = 0,43$ m. Un roll-up en fraction molaire se produit pour l'éthane entre $z = 0,33$ et $z = 0,51$ m avec une valeur maximale de $y^*_{\text{C}_2\text{H}_6,3.17d}$ de 1,22. Cette faible valeur de roll-up du composé le plus fortement adsorbé est la conséquence du refroidissement important du lit dû à la désorption du CO_2 . Pour expliquer ce phénomène deux simulations de désorption par purge chaude pour différentes concentrations initiales de saturation ont été réalisées.

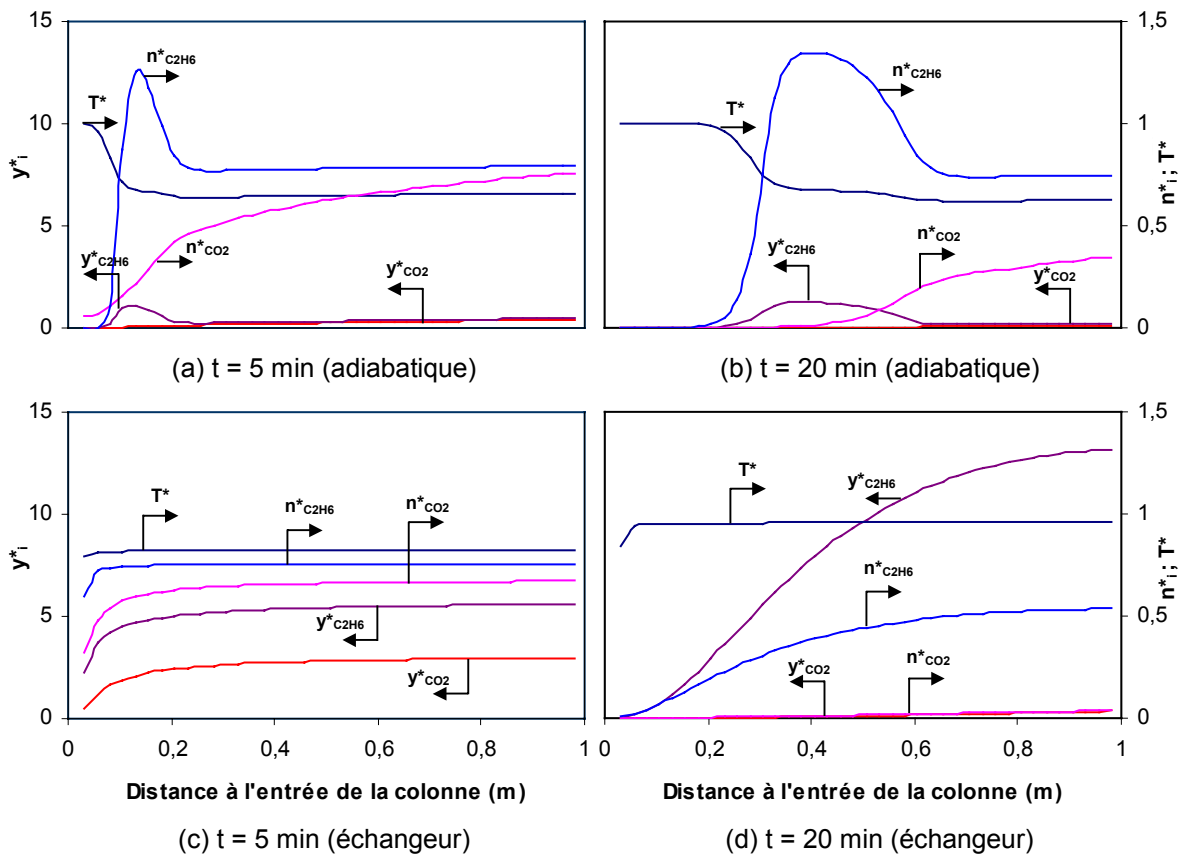


Figure 3.17 : Comparaison des profils obtenus lors de la désorption

La figure 3.18 représente les évolutions des fractions molaires réduites du CO_2 et du C_2H_6 et des températures en sortie lors d'une désorption par gaz chaud (20 NL/min à une

température de 423 K soit 150 °C) pour une colonne adiabatique initialement saturée avec un mélange 30% CO₂ – 1% C₂H₆ (1) et un mélange 0,5% CO₂ – 0,5% C₂H₆ (2). Dans le cas du mélange (2), le roll-up de l'éthane est plus important avec une valeur maximale de $y^*_{C_2H_6,3.18}$ de 1,7 (1,22 pour le mélange (1)) et, de plus, cette valeur reste supérieure à 1 au début de la phase de désorption. Pour le mélange (2), cette valeur est largement inférieure à 1 au début de la phase (avec une valeur minimale de 0,14) ce qui conduit à un effluent en sortie fortement dilué. Cette faible valeur de la fraction molaire en sortie est due à la ré-adsorption de l'éthane dans les parties de la colonne refroidies. Ce refroidissement est dû à la désorption des composés en aval de la zone de chauffage. En effet, le gaz de purge se refroidit rapidement au contact de l'adsorbant, si bien qu'en aval de la zone chauffée par le gaz, le comportement de la colonne est similaire à une désorption par purge froide. Si les quantités de polluants adsorbés sont importantes, leur désorption conduit à une diminution importante de la température de la colonne. Ainsi, pour le mélange (1) la valeur minimale de fraction molaire correspond ainsi à une température minimale en sortie (–13,5 °C). Ces faibles températures ont alors pour conséquence une ré-adsorption de l'éthane désorbé en amont. Ce phénomène décrit par différents auteurs (Schork et Fair, 1988 ; Huang et Fair, 1988), est d'importance dans le cas du mélange (1), les quantités de CO₂ adsorbées étant importantes. Pour le mélange 2, ce phénomène ne se produit pas, les quantités adsorbées étant trop faibles ce qui implique un effluent en sortie plus concentré en éthane que le mélange ayant servi à la saturation. Il est également à noter que dans le cas d'une désorption par gaz chaud, le composé le plus faiblement adsorbé (dans notre cas le CO₂) n'est jamais récupéré concentré en sortie.

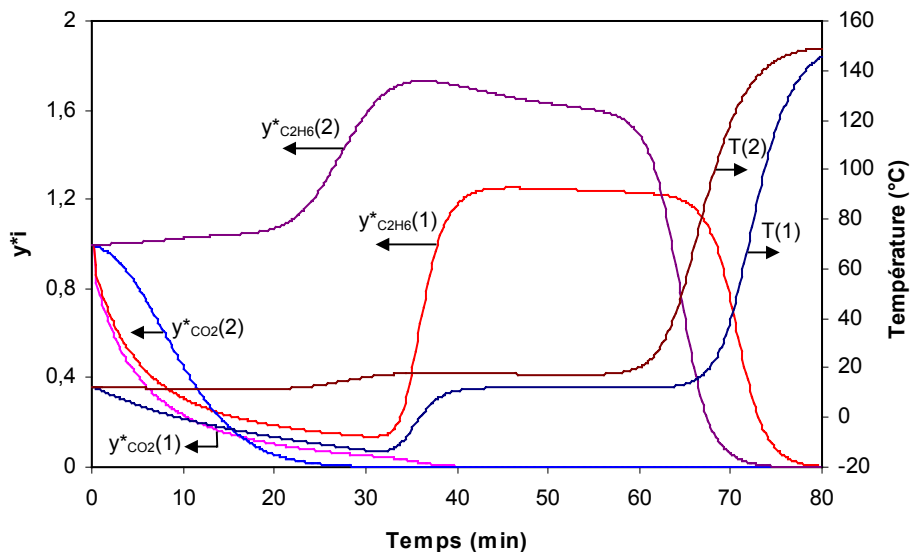


Figure 3.18 : Évolutions des fractions molaires réduites et des températures en sortie pour une colonne initialement saturée par : 30% CO₂ – 1% C₂H₆ (1) et 0,5% CO₂ – 0,5% C₂H₆ (2)

Les profils à $t = 20$ min pour l'adsorbant muni de l'échangeur (figure 3.17d) sont différents de ceux rencontrés à $t = 5$ min. Du fait de l'augmentation du débit de purge de 0,2 NL/min à 2 NL/min intervenue à $t = 10$ min (passage de la phase de pré-chauffage à la phase de régénération), les profils de fraction molaire et de concentration en phase adsorbée de l'éthane ne sont plus horizontaux et ressemblent aux profils obtenus lorsqu'une seule zone de transfert existe pour les adsorbants adiabatiques (cf. figure 3.16). En sortie, l'éthane est fortement concentré puisque $y^*_{C_2H_6,3.17d}$ vaut 13 à $z = 1$ m. À $t = 20$ min, le CO₂ est quasiment complètement désorbé ($n^*_{CO_2,3.17d} = 0,04$ au maximum) alors que pour l'adsorbant adiabatique les quantités de CO₂ encore adsorbées sont importantes ($n^*_{CO_2,3.17b} = 0,35$).

Pour le nouvel adsorbant, les températures sur l'ensemble du lit sont proches de la valeur finale ($T_{3.17d}^* > 0,96$ à l'exception de la zone d'entrée du gaz de purge), les effets thermiques liés à la désorption de l'éthane étant faibles. Au contraire, pour l'adsorbant adiabatique, le lit est à $T_{3.17b}^* > 0,96$ uniquement jusqu'à $z = 0,23$ m. De plus il n'existe aucun phénomène de ré-adsorption, le chauffage de la colonne par l'échangeur évitant un refroidissement local de l'adsorbant du fait de la désorption du CO_2 .

Pour comparer les performances de ces deux modes de désorption, les temps pour désorber 90% de la masse adsorbée ($t_{r90\%}$) et les concentrations moyennes (évaluées à un temps égal à $t_{r90\%}$ du constituant le plus fortement adsorbé) de chaque constituant sont calculés. Le $t_{r90\%}$ est de 22,7 min pour le CO_2 et de 66,5 min pour le C_2H_6 pour le lit adiabatique, les valeurs correspondantes pour le nouvel adsorbant étant 14,2 et 35,3 min respectivement. L'utilisation du nouvel adsorbant conduit donc à des temps de désorption réduits de 37% pour le CO_2 et de 47% pour le C_2H_6 . De plus la consommation de gaz de purge est diminuée de 95% (1330 NL sont nécessaires pour la désorption par gaz chaud alors que 72,6 NL suffisent dans le cas de l'adsorbant à chauffage indirect). Enfin, cette forte consommation de gaz de purge pour l'adsorbant adiabatique conduit à des concentrations moyennes en sortie faibles, 3% et 0,7% pour le CO_2 et le C_2H_6 , pour un lit initialement saturé avec un mélange 30% CO_2 – 1% C_2H_6 , si bien qu'aucun enrichissement n'est obtenu. Au contraire, pour le nouvel adsorbant les concentrations moyennes obtenues sont de 41% et 9,5% respectivement, ce qui donne un facteur d'enrichissement de 1,4 pour le CO_2 et de 9,5 pour l'éthane.

L'échangeur permet un chauffage simultané, et donc une désorption des composés, sur l'ensemble de la colonne. Ceci permet une économie de gaz de purge et un fort enrichissement des composés désorbés par rapport à une désorption par balayage de gaz chaud.

4.2.2 Influence de la température de désorption

En plus de la température de 423 K pour le cas de référence, les températures de 339 ; 373 et 473 K ont été utilisées comme température de désorption, les débits de purge restant identiques.

Pour les procédés TSA à désorption par gaz chaud, plusieurs auteurs ont montré que le minimum de consommation énergétique est obtenu pour des températures de désorption proches de la température caractéristique (Kumar et Dissinger, 1986 ; Schork et Fair, 1988 ; Ko *et al.*, 2002). Cette température, définie par Basmdjian *et al.* (1975a), correspond à la température d'isotherme pour laquelle la pente à l'origine de l'isotherme est égale au rapport de la capacité calorifique du solide sur celle du gaz ($\left. \frac{\partial n}{\partial y} \right|_{y=0} = c_{p,ads} / c_{p,gaz}$). La température de 339 K mentionnée plus haut correspond à la température caractéristique de l'éthane pour cet adsorbant et avec une purge à l'azote (281 K pour le CO_2). Cette valeur de 339 K est proche de celle trouvée par Huang et Fair (1989), pour de l'éthane sur du charbon actif avec une purge à l'azote et une pression de 170 kPa (335 K). La température caractéristique de l'éthane est retenue par rapport à celle du CO_2 , car dans le cas de deux composés adsorbables, c'est la température caractéristique du composé le plus fortement adsorbé qui permet de déterminer le minimum de consommation énergétique (Huang et Fair, 1989).

Les profils pour une température de désorption (T_{des}) de 339 K sont représentés sur la figure 3.19. Les profils pour $T_{des} = 373$ et 473 K ne sont pas représentés, étant similaires à ceux obtenus pour $T_{des} = 423$ K (figure 3.17).

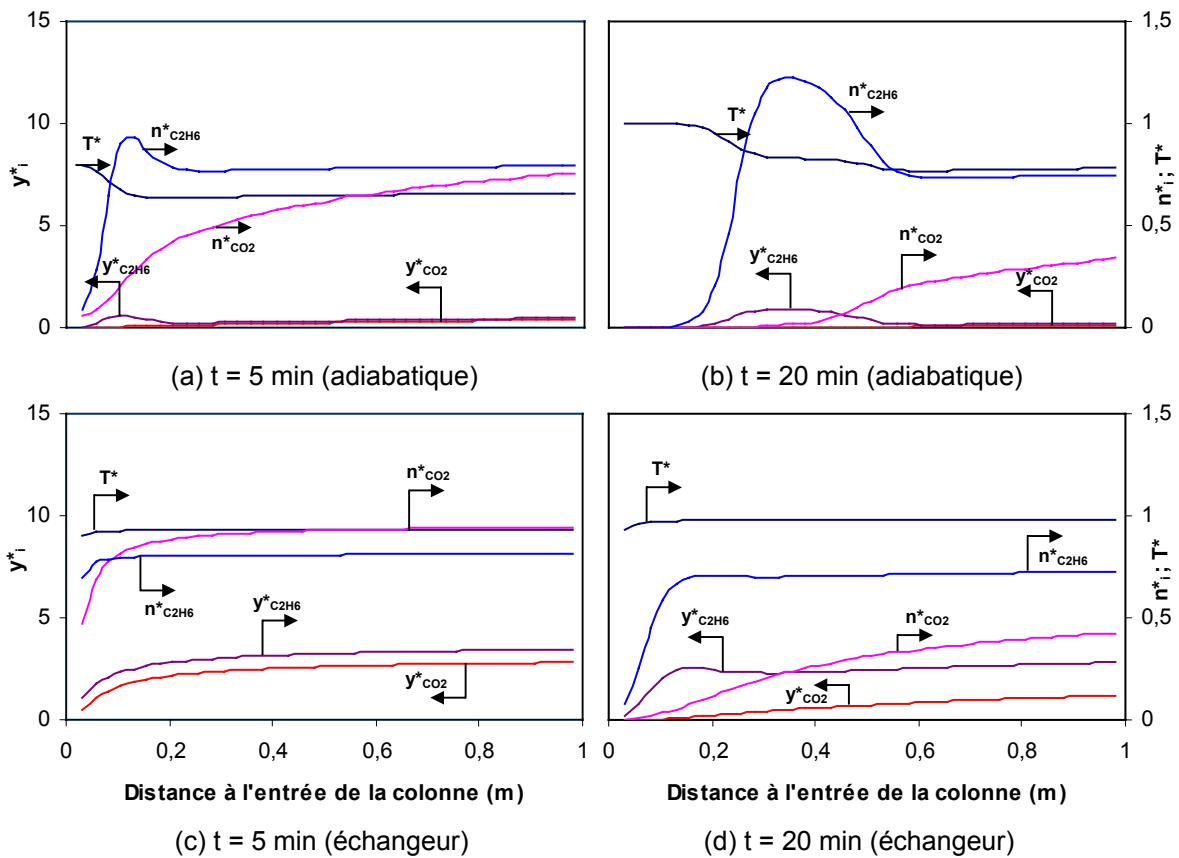


Figure 3.19 : Profils obtenus pour une température de désorption de 339 K

Pour l'adsorbent adiabatique (figures 3.19a et b), les profils sont similaires à ceux obtenus pour le cas de référence. En particulier, à $t = 20$ min, les profils de concentrations en phase adsorbée du CO_2 sont strictement identiques. Par contre, la zone de transfert de masse arrière de l'éthane est située plus près de l'entrée de la colonne (entre $z = 0,1$ et $z = 0,35$ m) pour $T_{des} = 339$ K que pour le cas de référence (entre $z = 0,15$ et $z = 0,41$ m). La désorption de l'éthane sera donc plus longue pour $T_{des} = 339$ K.

Pour le nouvel adsorbent (figures 3.19c et d), les profils sont similaires à ceux rencontrés pour le cas de référence. Cependant, la désorption est moins rapide : les concentrations en phase adsorbée du CO_2 et du C_2H_6 étant plus élevées (par exemple, $n_{\text{CO}_2,3.19c}^* = 0,98$ et $n_{\text{C}_2\text{H}_6,3.19c}^* = 0,81$ à $z = 0,98$ m) que dans le cas de référence (par exemple, $n_{\text{CO}_2,3.17c}^* = 0,67$ et $n_{\text{C}_2\text{H}_6,3.17c}^* = 0,76$ à $z = 0,98$ m).

À $t = 20$ min (figure 3.19d), la concentration en phase adsorbée du CO_2 est encore importante alors que celui-ci était pratiquement totalement désorbé pour le cas de référence. Cette présence de CO_2 est due à la faible température de désorption utilisée (339 K). En effet, à cette température la capacité d'adsorption en CO_2 est encore importante (cf. Chapitre 1, § 3.3.3) si bien que le chauffage à cette température ne permet pas une désorption totale. Une fois la température atteinte, la désorption se poursuit néanmoins du fait de la présence du gaz de purge. Cependant, comme dans le cas du nouvel adsorbent le débit de purge est faible, et la désorption est lente. De même, la concentration en phase adsorbée de l'éthane est importante

($y^*_{C_2H_6,3.19d} > 0,70$ pour $z > 0,16$ m) par rapport au cas de référence (le maximum était de $y^*_{C_2H_6,3.17d} = 0,54$ pour $z = 0,98$ m). Pour les profils de fraction molaire et de concentration en phase adsorbée de l'éthane, un maximum local apparaît à $z = 0,18$ m. Ces maxima sont la conséquence du phénomène de ré-adsorption en aval de la zone de transfert de masse, comme décrit pour les adsorbants adiabatiques au paragraphe 4.2.1.

Pour compléter l'analyse des profils, les temps de désorption à 90% et les concentrations moyennes obtenus pour les différentes températures de désorption sont reportés dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Temps de désorption à 90% et concentrations moyennes pour différentes températures de désorption et différents débits de purge.

	T_{des} (K)	adiabatique					échangeur				
		$V_{purgé}$ (NL/min)	$t_{90\%}$ CO ₂ (min)	$t_{90\%}$ C ₂ H ₆ (min)	Conc. moy. CO ₂ (%)	Conc. moy. C ₂ H ₆ (%)	$V_{purgé}$ (NL/min)	$t_{90\%}$ CO ₂ (min)	$t_{90\%}$ C ₂ H ₆ (min)	Conc. moy. CO ₂ (%)	Conc. moy. C ₂ H ₆ (%)
cas de référence	423	20	22,7	66,5	3,4	0,7	0,2/2	14,2	35,3	43,9	9,1
effet de T_{des}	339	20	23,5	82	2,9	0,6	0,2/2	31,5	124	17	3,3
	373	20	23,2	72,5	3,3	0,68	0,2/2	21	63	29,4	6,1
	473	20	22,2	62,7	3,8	0,78	0,2/2	11,4	23,5	55,6	11,6

Pour l'adsorbant adiabatique, la température de désorption a peu d'influence sur le $t_{90\%}$ du CO₂ (23,5 min pour $T_{des} = 339$ K et 22,2 min pour $T_{des} = 473$ K). Ceci est dû au fait que toutes ces températures de désorption sont largement supérieures à la température caractéristique du CO₂ (281 K) si bien qu'une augmentation de la température de désorption ne s'accompagne pas d'une diminution sensible du temps de désorption. Pour l'éthane, la température de désorption a une plus forte influence : une augmentation de celle-ci de 339 K à 473 K permet de diminuer $t_{90\%,C_2H_6}$ de 24%. Cependant la consommation énergétique la plus faible, évaluée en calculant l'énergie nécessaire pour chauffer de gaz de purge de 293 K à la température de désorption, a bien lieu pour $T_{des} = 339$ K (104 kJ contre 310 kJ pour $T_{des} = 473$ K). Dans tous les cas, les concentrations moyennes en sortie sont faibles et largement inférieures aux fractions molaires de saturation (30% pour le CO₂ et 1% pour l'éthane).

Pour le nouvel adsorbant, une augmentation de la température de désorption se traduit, dans tous les cas, par une diminution des $t_{90\%}$ du CO₂ et du C₂H₆ et une augmentation des concentrations moyennes en sortie. Ainsi, le passage de 339 K à 423 K permet de réduire de 55% $t_{90\%,CO_2}$ et de 72% $t_{90\%,C_2H_6}$ et de multiplier par 2,6 la concentration moyenne en CO₂ et par 2,8 celle en C₂H₆. Pour $T_{des} = 339$ K, les $t_{90\%}$ obtenus pour le nouvel adsorbant sont supérieurs à ceux obtenus pour l'adiabatique (les concentrations moyennes restant supérieures). Ce résultat confirme ceux obtenus lors de l'étude des profils et il apparaît que le choix d'une température de désorption basse pénalise fortement les performances du nouvel adsorbant par rapport à un adsorbant TSA classique, la durée de la phase de désorption du nouvel adsorbant devenant supérieure à celle de l'adsorbant adiabatique. L'influence de la température de désorption sur les performances énergétiques sera traitée lors de l'étude en cycle (cf. paragraphe 5).

Contrairement à l'adsorbeur adiabatique, une augmentation de la température de désorption pour l'adsorbeur muni de l'échangeur aboutit à une forte diminution de la durée de la phase de désorption. Cette augmentation permet également un plus fort enrichissement des produits désorbés. En conséquence, une température de désorption élevée paraît favorable à ce type d'adsorbeur lorsque l'on recherche un fort enrichissement, mais se traduit par une augmentation de la consommation énergétique.

4.2.3 Influence du débit de purge

Pour l'étude de l'influence du débit de purge, la température de désorption est fixée à 423 K, et le temps de pré-chauffage pour le nouvel adsorbeur à 10 min. La température de purge est de 285 K pour l'adsorbeur muni de l'échangeur et de 423 K pour l'adsorbeur adiabatique. En plus des débits utilisés pour le cas de référence, les débits de 10 et 40 NL/min ont été étudiés pour l'adsorbeur adiabatique, soit des valeurs de densité de flux de $1,96 \cdot 10^{-4}$ et $7,85 \cdot 10^{-4}$ mol/cm².s, ce qui permet de balayer la plage retenue par Huang et Fair (1988). Pour le nouvel adsorbeur les couples suivants (débit de pré-chauffage/régénération) sont retenus : 0/2 ; 0,4/4 et 0,8/8 NL min.

La figure 3.20 présente les profils obtenus pour un débit de purge de 40 NL/min pour l'adsorbeur adiabatique et 0,8/8 NL/min pour le nouvel adsorbeur.

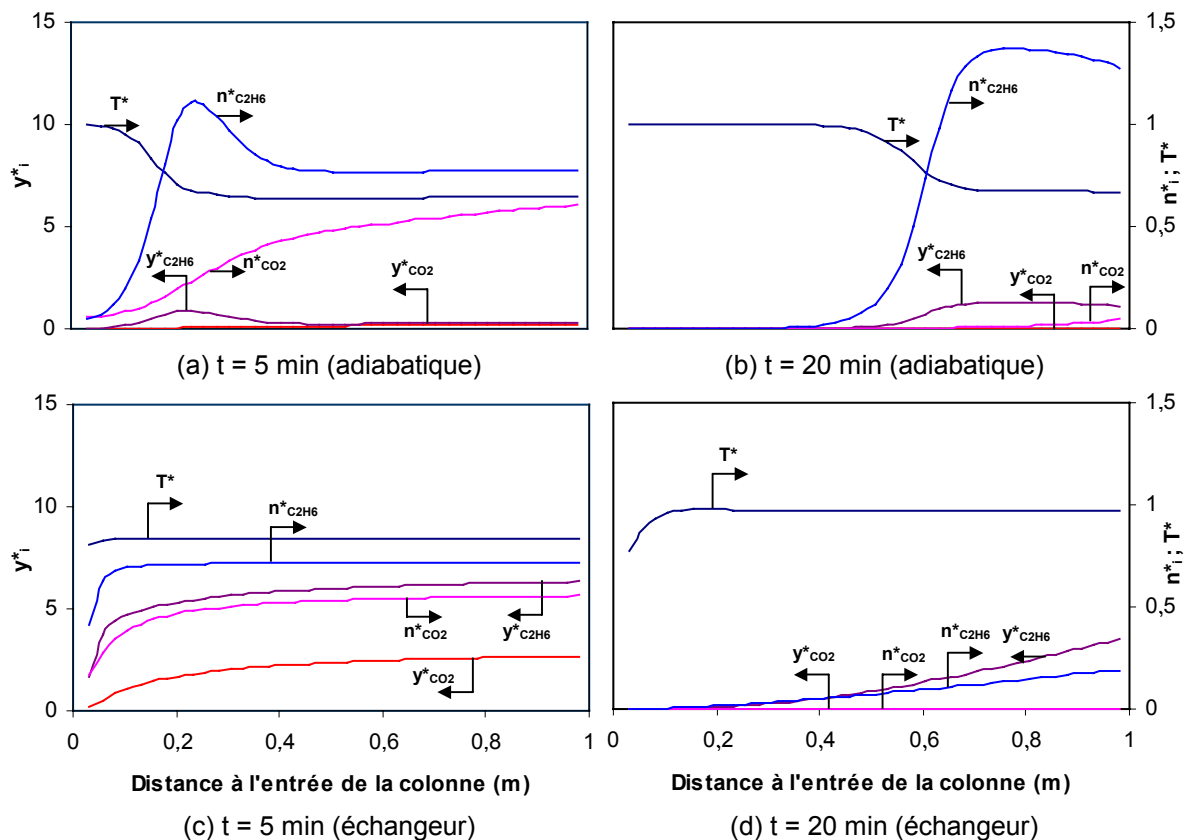


Figure 3.20 : Profils obtenus pour un débit de purge de 40 NL/min (adiabatique) et 0,4/4 NL/min (échangeur)

Ces profils sont semblables à ceux observés pour le cas de référence (figure 3.17). Cependant, la désorption est plus rapide dans les deux cas. Pour l'adsorbeur adiabatique à

$t = 20$ min (figure 3.20b), T^* est égale à 1 jusqu'à $z = 0,4$ m alors que pour le cas de référence cette limite se situait à $z = 0,2$ m. De plus, le CO_2 est quasiment complètement désorbé ($n^*_{\text{CO}_2,3.20b} = 0,05$ à $z = 0,98$ m) alors que pour le cas de référence une forte quantité de CO_2 était encore présente ($n^*_{\text{CO}_2,3.17b} = 0,35$ à $z = 0,98$ m). Pour le nouvel adsorbteur, le CO_2 est totalement désorbé à $t = 20$ min (figure 3.20d) ce qui n'était pas le cas pour le cas de référence (figure 3.17d). Les profils sont légèrement plus incurvés du fait de l'augmentation du débit (figure 3.17c).

Comme pour l'étude de l'influence de la température de désorption, les temps de désorption à 90% et les concentrations moyennes obtenus pour les différentes températures de désorption sont reportés dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Temps de désorption à 90% et concentrations moyennes pour différents débits de purge.

	T_{des} (K)	adiabatique				échangeur					
		V_{purge} (NL/min)	$t_{90\%}$ CO_2 (min)	$t_{90\%}$ C_2H_6 (min)	Conc. moy. CO_2 (%)	Conc. moy. C_2H_6 (%)	V_{purge} (NL/min)	$t_{90\%}$ CO_2 (min)	$t_{90\%}$ C_2H_6 (min)	Conc. moy. CO_2 (%)	Conc. moy. C_2H_6 (%)
cas de référence	423	20	22,7	66,5	3,4	0,7	0,2/2	14,2	35,3	43,9	9,1
effet de V_{purge}	423	-	-	-	-	-	0/2	15	36	44,2	9,2
	423	10	41,2	135,3	3,5	0,73	0,4/4	12,1	25	39,9	8,3
	423	40	12,7	31,9	3,7	0,77	0,8/8	11,4	20,1	33,2	6,9

Pour l'adsorbteur adiabatique, l'augmentation du débit de purge permet de réduire les $t_{90\%}$ du CO_2 et du C_2H_6 : le $t_{90\%}$ est approximativement divisé par 2 chaque fois que le débit est multiplié par 2 ce qui aboutit à une consommation totale de gaz de purge quasi-constante. De plus, les concentrations moyennes en sortie ne sont pas affectées par cette augmentation.

Pour le nouvel adsorbteur, l'augmentation des débits de purge permet également une diminution des temps de désorption. Ainsi, multiplier ces débits par 2 permet de réduire le $t_{90\%,\text{C}_2\text{H}_6}$ à 25 min (35,3 min pour le cas de référence). Cependant, le gain est moins important que pour l'adsorbteur adiabatique, puisque multiplier les débits du cas de référence par deux permet de diminuer $t_{90\%,\text{C}_2\text{H}_6}$ d'un facteur 1,4 seulement (2 pour l'adsorbteur adiabatique). Les multiplier par 4 conduit à une diminution par un facteur de 1,77 (4 pour l'adsorbteur adiabatique). De plus, contrairement au cas de l'adsorbteur adiabatique, l'augmentation des débits de purge conduit à une forte diminution des concentrations moyennes en sortie. Ainsi, multiplier par 4 les débits du cas de référence entraîne une diminution de 25% des valeurs de concentrations moyennes en sortie pour le CO_2 et l'éthane.

Au contraire, l'utilisation d'un débit de purge nul durant la phase de pré-chauffage conduit à des performances identiques à celles obtenues pour le cas de référence (ce résultat avait également été obtenu expérimentalement : cf. chapitre 2, paragraphe 5.2). Pour expliquer ce résultat, les profils de quantité adsorbée de C_2H_6 sont représentés sur la figure 3.21. Pour des temps inférieurs à 10 min, les profils sont strictement horizontaux dans le cas où aucune purge n'est utilisée. La présence d'une purge permet d'obtenir des quantités désorbées plus importantes uniquement en début de colonne (jusqu'à $z = 0,15$ m), les profils étant quasiment identiques dans le reste de la colonne. L'influence de la purge apparaît donc comme étant

minime. De plus, pour des temps supérieurs à 10 min, le débit de purge est alors de 2 NL/min dans les deux cas si bien que les profils tendent à se rapprocher jusqu'à se confondre ($t = 30$ min), ce qui conduit à l'égalité des $t_{r90\%}$.

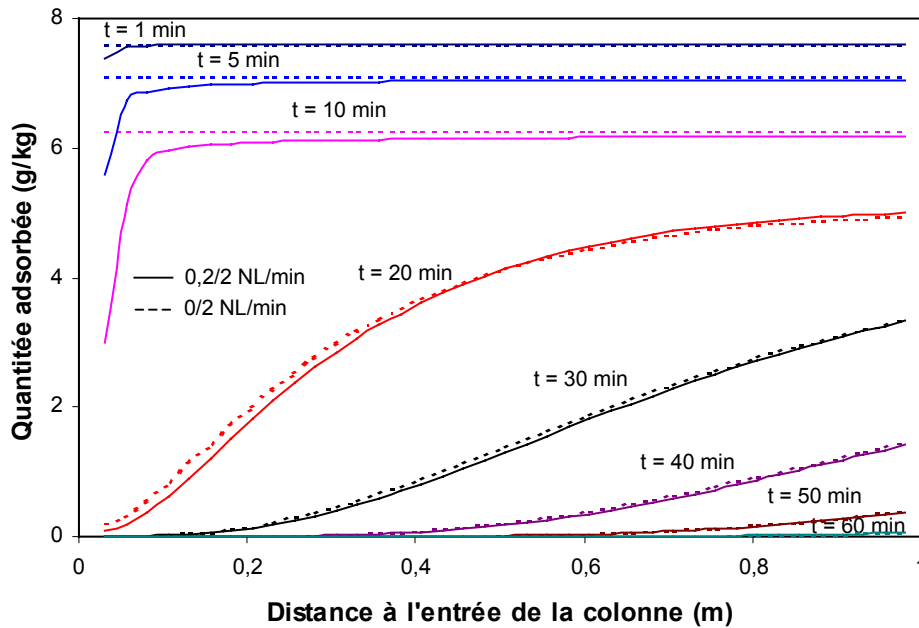


Figure 3.21 : Comparaison des profils de quantité adsorbée pour un débit de pré-chauffage nul ou égal à 0,2 NL/min

Pour corroborer cette remarque, on analyse les évolutions des vitesses interstitielles en fonction du temps en différents points de la colonne pour les deux débits de pré-chauffage (figure 3.22).

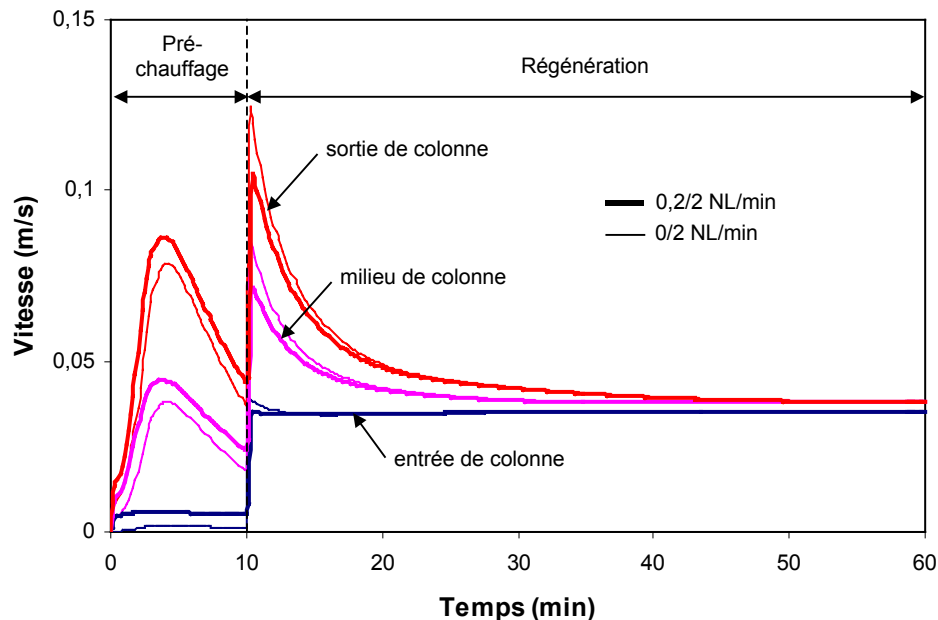


Figure 3.22 : Évolution des vitesses pour un débit de pré-chauffage nul ou égal à 0,2 NL/min

Durant la phase de pré-chauffage, les gradients de pression et de vitesse sont générés principalement par l'expansion thermique du gaz. Ainsi, la différence entre les vitesses

obtenues pour les deux cas est minime. La vitesse passe par un maximum à $t = 4,5$ min puis diminue, l'expansion thermique devenant insuffisante pour compenser les chutes de pression dans la colonne. Lors du passage à 2 NL/min ($t = 10$ min), la vitesse augmente brusquement puis diminue avec l'avancement de la désorption. À la fin de la phase de régénération ($t > 50$ min), les vitesses correspondent à l'écoulement de l'azote seul dans la colonne.

En phase de désorption, les variations de vitesses dans la colonne sont importantes à cause du faible débit de purge employé. Ainsi, durant la phase de régénération la vitesse interstitielle varie entre 0,04 et 0,12 m/s pour un débit de purge constant. De plus, durant le pré-chauffage, le débit de purge peut être nul, le débit dans la colonne étant généré par la seule expansion thermique des gaz. Tous ces éléments justifient a posteriori le choix d'un modèle à vitesse non constante, en dépit d'une complexité numérique accrue.

Pour un adsorbent adiabatique un fort débit de purge permet de diminuer fortement la durée de la phase de désorption tout en maintenant un enrichissement en sortie constant. Pour l'adsorbent muni de l'échangeur, l'augmentation du débit de purge ne se traduit que par une diminution limitée de la durée de la phase de désorption et conduit à une dilution des composés désorbés en sortie. En conséquence, pour ce dernier adsorbent, le fonctionnement à débit de purge limité apparaît préférable.

5 Étude en cycle

Dans les paragraphes précédents, la sensibilité du comportement de l'adsorbent avec échangeur à divers paramètres a été établie tant en phase d'adsorption que de désorption. Un nouveau critère pour l'omission du pré-refroidissement a également été proposé. Cependant, certains résultats obtenus en opération unitaire peuvent ne pas être directement applicables lors de la conduite de cycles du fait de l'interdépendance des différentes phases. C'est pourquoi on propose ici une étude de sensibilité à certains des paramètres influents identifiés précédemment pour un fonctionnement en cycle. Ce travail a été fait pour un seul composé adsorbable (éthane) et pour deux composés adsorbables (CO_2 + éthane)

5.1 Monoconstituant

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont fait l'objet d'une communication (Bonjour *et al.*, 2003) dont les principaux résultats sont résumés ici.

Le cycle proposé comporte 4 phases :

a. la phase d'adsorption : Cette étape s'achève lorsque la concentration en éthane en sortie de lit atteint une fraction donnée, 5% ou 1%, de la charge (concentration en entrée). Le débit total pour toutes les expériences et simulations présentées par la suite est de 20 NL/min. Par contre, la concentration de charge est égale à 0,1 ou 0,01.

b. la phase de pré-chauffage : cette phase est arrêtée lorsque la variation de température moyenne du lit ($T - T_{\text{init}}$) représente 60% de la variation théorique maximale de température ($T_{\text{des}} - T_{\text{init}}$).

c. la phase de régénération : lorsque la fraction molaire en sortie est égale à celle de charge (phase d'adsorption), on considère qu'il n'est plus nécessaire de poursuivre la régénération. Le chauffage est alors interrompu.

d. le pré-refroidissement est stoppé lorsque l'écart entre les températures moyennes du lit et de l'eau est de 10 K.

5.1.1 Effet de la température de désorption

Les figures 3.23 et 3.24 permettent de mettre en évidence l'effet du choix de la température de désorption sur la durée des phases du cycle et sur ses principales performances. La température de l'eau de refroidissement est de 298 K, le débit d'azote au cours des phases de pré-refroidissement et de régénération est de 2 NL/min et il est égal à 0,5 NL/min durant la période de concentration. Le critère de fin d'adsorption est une sortie à 5% de la charge.

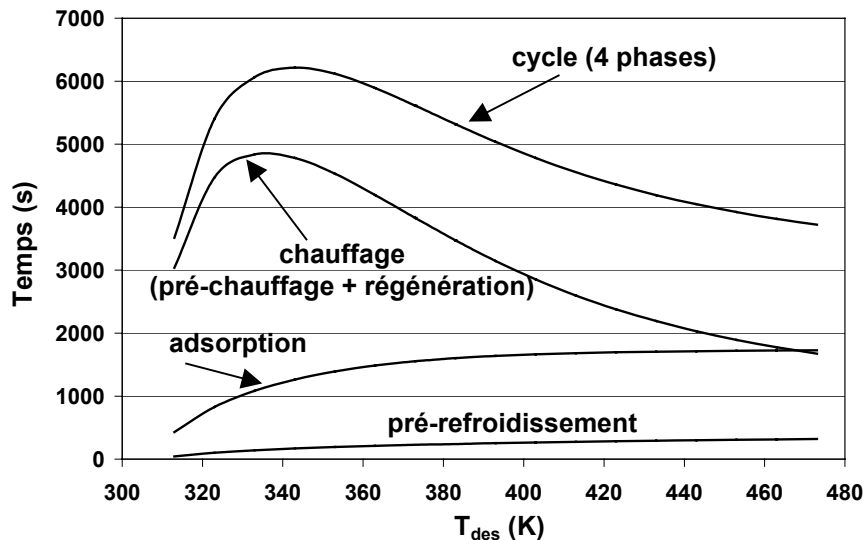


Figure 3.23 : Durée des phases et du cycle selon la température de désorption

Sur la figure 3.23, on constate que le temps de pré-refroidissement reste toujours notablement plus faible que celui des autres phases, ce qui explique que cette phase est parfois optionnelle. Plus la température de désorption augmente et plus la phase d'adsorption peut être longue, car le lit est mieux régénéré. Cependant, cette augmentation est modeste pour des températures de désorption élevées (à partir de 380 K environ). Le temps de chauffage (concentration + régénération) passe par un maximum pour $T_{des} = 345$ K. Lorsque la température de désorption est élevée (de l'ordre de 380 K et plus), la désorption de l'éthane est rapide car la température est le paramètre moteur. On obtient ainsi des temps relativement faibles pour cette étape. Pour de faibles températures de désorption ($T < 330$ K), le lit est mal régénéré si bien qu'une faible quantité d'éthane est traitée au cours de chaque cycle. Le temps de régénération est dans ce cas également plutôt court, mais le procédé est peu productif. Le maximum de temps de chauffage pour la gamme de températures intermédiaires correspond ainsi à une quantité relativement modérée d'éthane traité avec une faible vitesse de désorption, ce qui constitue finalement un compromis peu recommandable.

La productivité en éthane, la concentration moyenne en éthane lors de la phase de désorption et le taux de récupération de l'azote (les définitions sont données §5, chapitre 1) sont tracés, avec la consommation énergétique par cycle (hors déperditions thermiques de la colonne vers l'ambiance, non prises en compte par le modèle), sur la figure 3.24. On constate que, sur la gamme de température étudiée, augmenter la température de désorption permet d'augmenter l'ensemble de ces performances (productivité, taux de récupération et concentration moyenne), mais que ceci se traduit par une augmentation notable de la consommation énergétique du procédé. Ainsi, la recherche d'une valeur minimale d'un

paramètre particulier fixe la température de désorption minimale. Compte tenu de la durée des phases et des débits, on montre que le rapport entre la consommation énergétique et la quantité d'azote purifié et le rapport entre la consommation et la quantité d'éthane traité passent tous les deux par une valeur minimum (0,74 MJ/Nm³ d'azote et 5111 MJ/kg d'éthane respectivement) pour $T_{des} = 323$ K, température pour laquelle les performances sont particulièrement faibles. Pour $T_{des} = 423$ K, ces consommations spécifiques sont deux fois plus élevées mais les performances notablement améliorées.

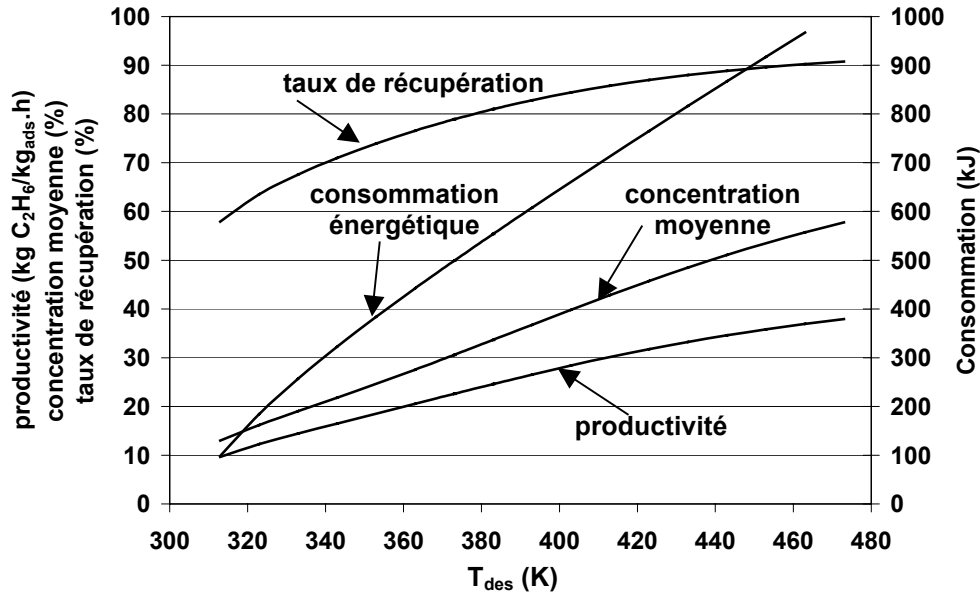


Figure 3.24 : Performances principales du procédé en fonction de T_{des}

5.1.2 Effet du débit de purge au cours de la régénération

Une étude de sensibilité au débit de purge (phase de régénération) des principales performances du procédé a également été réalisée. Les figures 3.25 et 3.26 présentent les résultats de cette étude pour une température d'eau de refroidissement de 298 K et de vapeur de 423 K, un débit d'azote au cours du pré-refroidissement de 2 NL/min et de 0,5 NL/min durant la période de concentration. Notons que l'étape d'adsorption est ici interrompue lorsque la sortie est égale à 1% de la charge

Augmenter le débit de régénération permet de diminuer rapidement le temps de chauffage (donc de cycle) sans affecter la durée de la phase d'adsorption (figure 3.25). Cependant, adopter un débit supérieur à 4 NL/min ne permet plus de réduire notablement les temps de chauffage. De plus, c'est approximativement pour cette valeur de débit que le temps d'adsorption devient supérieur au temps de chauffage, ce qui est fréquemment un critère de choix (temps de "travail" au moins égal au temps "mort"). Un débit élevé permet d'obtenir une productivité élevée, grâce à de faibles temps de cycle, mais il se traduit également par une baisse de la concentration moyenne en éthane de la phase désorbée (figure 3.26), qui a pour conséquence de rendre le post-traitement plus difficile. Le taux de récupération d'azote diminue lorsque le débit de régénération augmente car de plus en plus d'azote est consommé au cours de cette phase. Enfin, on peut montrer que la consommation énergétique diminue de 775 kJ/cycle (10500 kJ/kg d'éthane) à 650 kJ/cycle (9500 kJ/kg) lorsque le débit de régénération augmente de 0,5 à 12 NL/min, ce qui représente un gain limité.

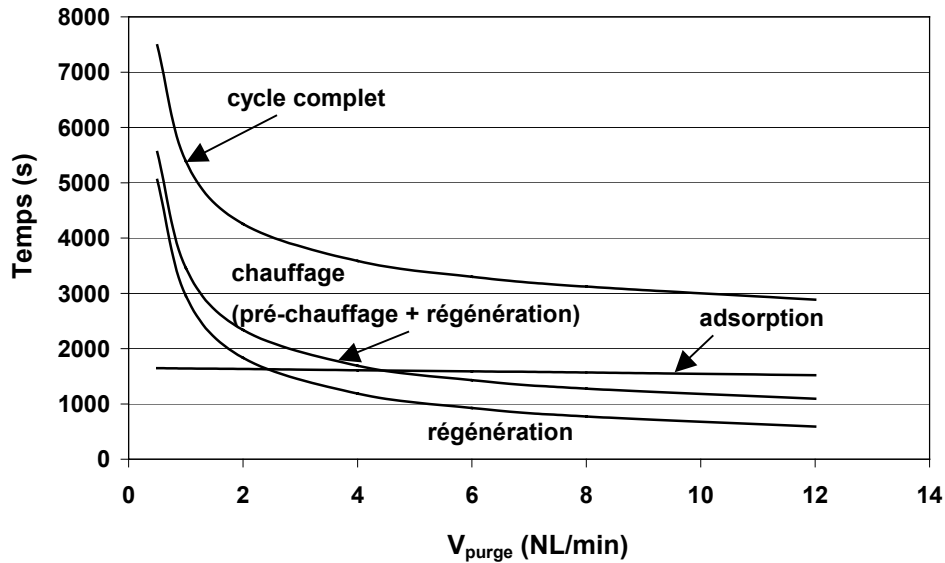


Figure 3.25 : Durée des phases et du cycle selon le débit de purge (régénération)

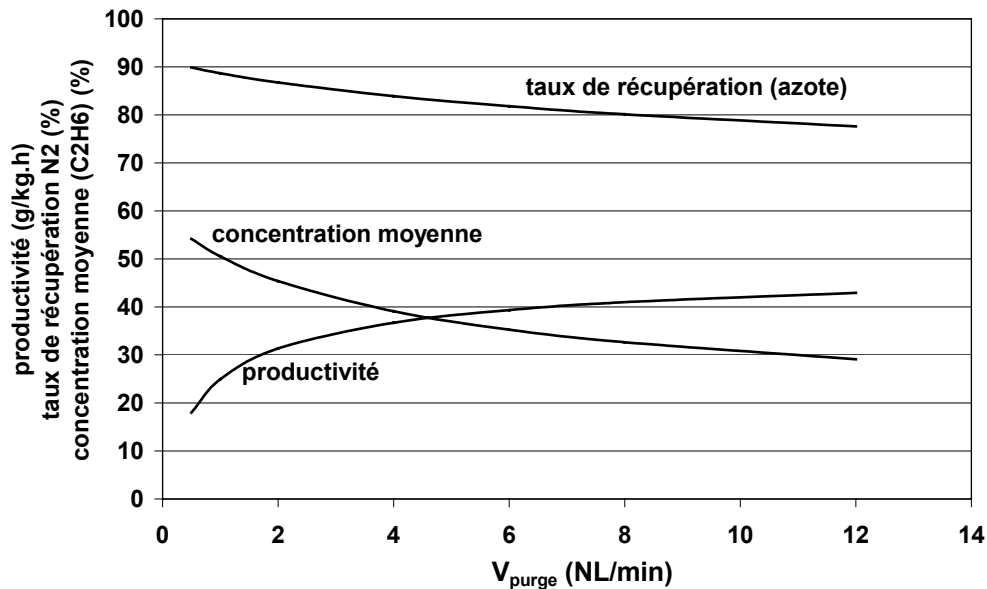


Figure 3.26 : Performances principales du procédé en fonction du débit de purge (régénération)

5.2 Multiconstituants

La plage de variation de la température de désorption est comprise entre 303 et 513 K. L'alimentation est un mélange 69% N_2 – 30% CO_2 – 1% C_2H_6 avec un débit de 10 NL/min et une température d'entrée de 293 K. Pour ces valeurs d'alimentation et de température de désorption, le critère défini par l'équation (3.10) est rempli pour l'éthane dans tous les cas ($E = 0,22 < 0,54$ pour $T_{des} = 513$ K). Aussi, le pré-refroidissement est systématiquement omis et le cycle ne comporte que trois phases : adsorption, pré-chauffage et régénération.

Les valeurs suivantes sont retenues par défaut lorsque la grandeur concernée n'est pas étudiée : la température de refroidissement est de 285 K, celle de chauffage de 423 K, le débit de pré-chauffage est nul et celui de régénération égal à 2 NL/min. L'objectif choisi pour le

procédé est l'obtention d'une sortie exempte d'éthane. En conséquence, les critères suivants ont été adoptés pour déterminer la fin de chaque phase :

- adsorption : fraction molaire de l'éthane en sortie égale à 1% de celle de l'alimentation
- pré-chauffage : il est arrêté lorsque deux conditions, a et b, sont réunies :
 - a. la variation de température moyenne du lit ($T - T_{init}$) représente 60% de la variation théorique maximale de température ($T_{des} - T_{init}$)
 - b. la vitesse en sortie est inférieure à 0,03 m/s (pour cette valeur le débit en sortie est inférieur à 2 NL/min).

Cependant, lors de l'étude de l'influence des débits de pré-chauffage, en cas d'utilisation d'un débit de purge élevé, les vitesses en sortie sont toujours supérieures à 0,03 m/s et seule la condition (a) doit être satisfaite pour interrompre cette étape.

- régénération : cette phase est arrêtée lorsque la fraction molaire d'éthane en sortie est égale à celle de l'alimentation lors de la phase d'adsorption.

Les grandeurs retenues pour la comparaison des cycles entre eux sont :

- les durées des différentes phases et du cycle,
- le taux de travail (rapport entre la durée de la phase d'adsorption et celle du cycle),
- la consommation énergétique évaluée en prenant en compte l'échauffement des différentes parties de l'adsorbant (parois, échangeur, adsorbant, etc.), du gaz de purge, et l'énergie de désorption des constituants adsorbés,
- les concentrations moyennes pour la désorption,
- la productivité pour l'éthane (quantité d'éthane traité par kg d'adsorbant et par heure),
- le taux de récupération du CO₂ (rapport entre la quantité purifiée durant la phase d'adsorption et la quantité totale : le CO₂ adsorbé est considéré comme perdu).

Cette dernière grandeur n'est pas fréquemment utilisée, mais, pour le cas étudié ici, il est important de minimiser l'adsorption du CO₂.

De plus, si nécessaire, les performances de la phase de pré-chauffage sont évaluées en utilisant les caractéristiques suivantes :

- le pourcentage de masse désorbée par rapport à la masse totale à désorber,
- les concentrations moyennes durant cette phase.

L'état cyclique permanent est considéré atteint lorsque les écarts relatifs entre les temps de phase obtenus pour deux cycles successifs sont inférieurs ou égaux à 1%. Il faut en général 3 à 5 cycles pour obtenir ce résultat.

5.2.1 Effet de la température de désorption

Le premier paramètre d'influence étudié est la température de désorption (T_{des}). La figure 3.27 représente la durée des phases et du cycle, le taux de travail et la consommation énergétique pour des températures de désorption comprises entre 303 et 513 K.

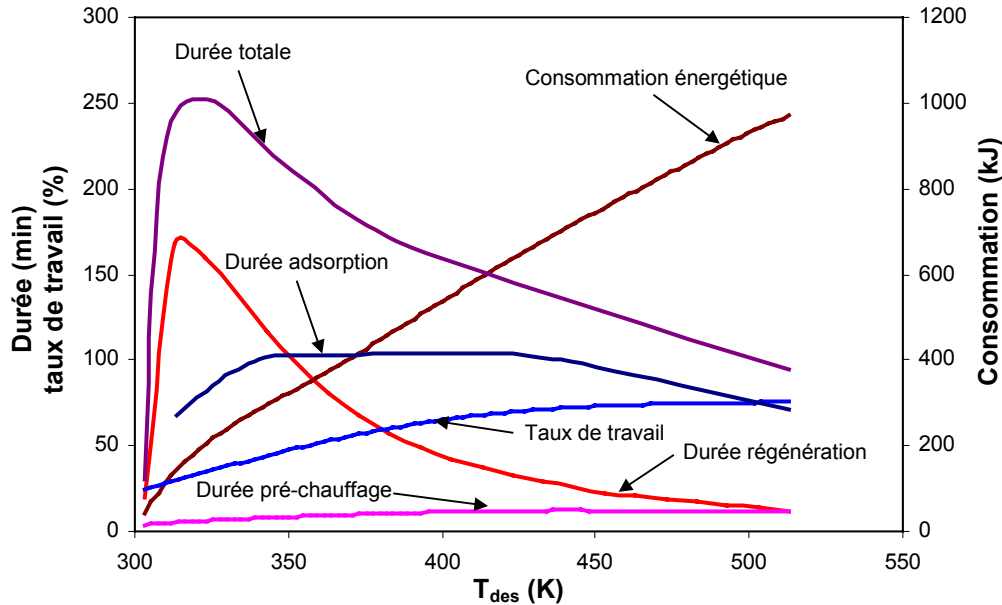


Figure 3.27 : Durée des phases et du cycle, taux de travail et consommation énergétique selon la température de désorption

Entre 303 et 343 K le temps d'adsorption augmente. Comme pour l'étude en monoconstituant, cette variation est due à un lit mieux régénéré avec l'augmentation de la température de désorption ce qui aboutit à des phases d'adsorption plus longues car aux faibles températures, la quantité résiduelle d'éthane en fin de désorption limite les capacités d'adsorption. Entre 343 et 433 K, la durée de la phase d'adsorption est constante. Dans cette plage, la température est suffisamment élevée pour permettre une bonne régénération du lit et la température de désorption n'a pas d'influence sur les performances de la phase d'adsorption comme prévu par le critère proposé au paragraphe 3.2.4 qui est respecté pour toutes ces valeurs (par exemple, $E = 0,18$ pour $T_{des} = 423$ K).

De $T_{des} = 433$ à 513 K, la durée de la phase d'adsorption diminue, bien que le critère soit toujours respecté ($E = 0,22$ pour $T_{des} = 513$ K). Pour expliquer ce résultat, les profils de quantités adsorbées et de fractions molaires de l'éthane durant la phase d'adsorption pour différentes températures de désorption, sont tracés sur les figures 3.28 et 3.29, respectivement. Sur la figure 3.28, à $t = 5$ min, la quantité d'éthane adsorbée en fin de colonne est non nulle pour $T_{des} = 503$ K alors qu'elle est nulle pour $T_{des} = 383$ et 413 K. Ce phénomène va en s'accroissant pour $t = 40$ et 70 min. Le même type de résultat est trouvé pour les fractions molaires (figure 3.29) avec pour conséquence que le critère de fin d'adsorption est atteint à $t = 70$ min pour un lit désorbé à 503 K au lieu de 103 min pour les deux autres températures. Il apparaît donc que pour des températures de désorption élevées, la capacité d'adsorption au début de la phase d'adsorption (i.e. pendant la descente de température de T_{des} à la température de refroidissement) est insuffisante ce qui provoque l'adsorption de l'éthane non seulement au début, mais aussi en fin de colonne, et aboutit à une durée de phase d'adsorption réduite.

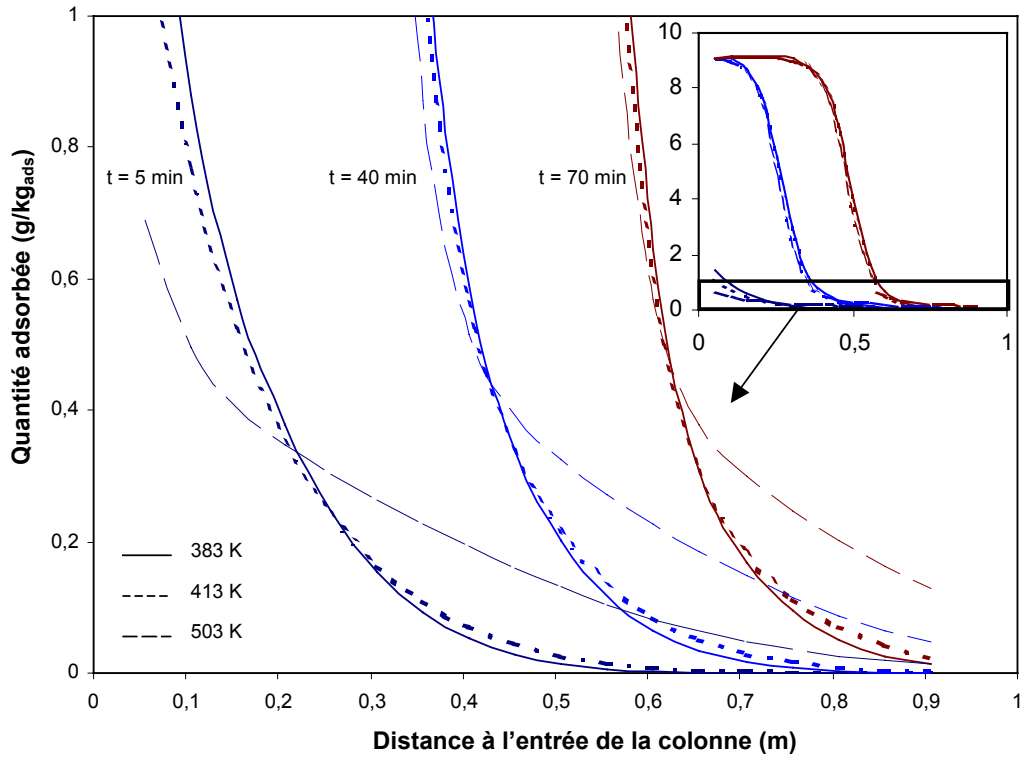


Figure 3.28 : Profils des quantités adsorbées de l'éthane durant la phase d'adsorption pour différentes T_{des}

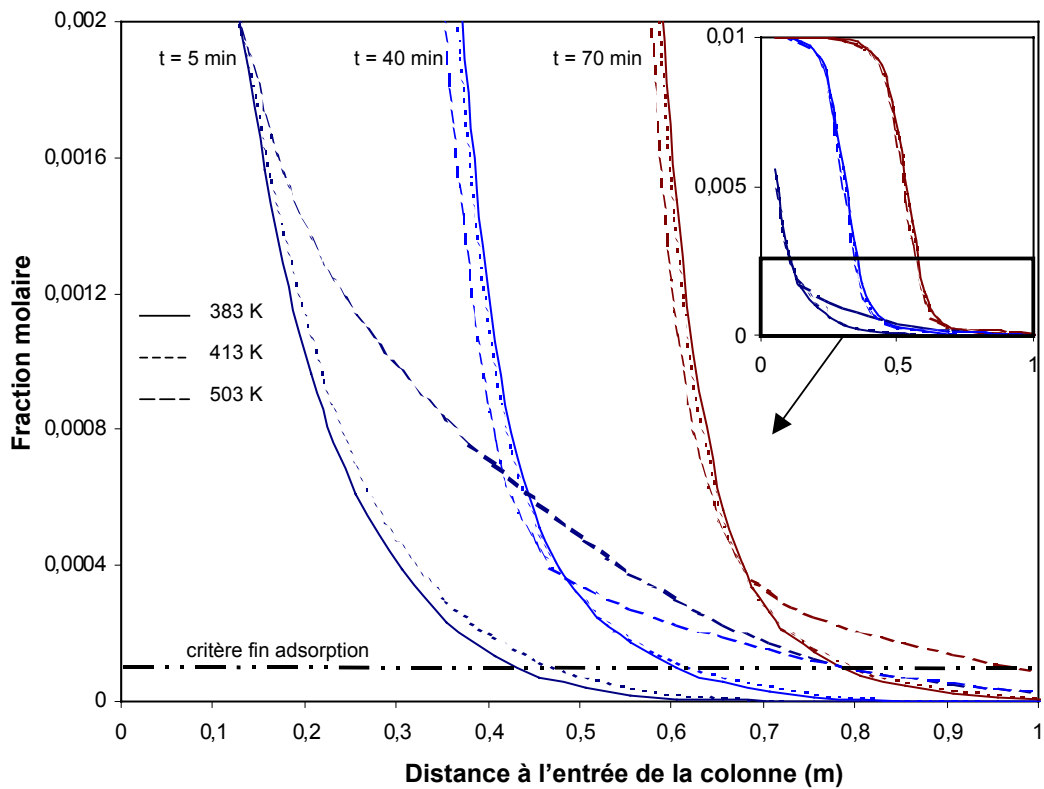


Figure 3.29 : Profils des fractions molaires de l'éthane durant la phase d'adsorption pour différentes T_{des}

Au-delà d'une certaine température de désorption (dans le cas étudié ici 433 K) le critère proposé au paragraphe 4.3.2 est donc insuffisant pour déterminer si la température de désorption a un impact sur les performances de la phase d'adsorption et donc si un pré-refroidissement est nécessaire. À ce critère, il faudrait ajouter un autre prenant en compte la capacité d'adsorption du lit à T_{des} et son accroissement en fonction de la vitesse du refroidissement. Ce critère devrait également être fonction de l'alimentation.

Sur la figure 3.27, la durée de la phase de pré-chauffage augmente avec la température de désorption (elle est quasiment nulle pour $T_{des} < 323$ K) pour tendre vers une valeur asymptotique (13 min). Comme pour l'étude en monoconstituant, la durée de la phase de régénération passe par un maximum (vers 313 K). Ce maximum se produit pour des températures de désorption plus faibles que pour l'étude en monoconstituant, car le CO_2 est moins fortement adsorbé que l'éthane et nécessite donc des températures de désorption moins élevées pour être désorbé. La durée totale du cycle suit la même évolution que la durée de la régénération alors que le taux de travail augmente pour tendre vers une valeur asymptotique (75%). L'augmentation de T_{des} de 423 K à 503 K ne permet d'augmenter le taux de travail que de 70 à 75% alors que la consommation énergétique est multipliée par 1,5. Enfin, la consommation énergétique croît de façon quasiment linéaire avec la température de désorption.

Les courbes de concentration moyenne et pourcentage de masse désorbée pour la phase de pré-chauffage sont tracées sur la figure 3.30.

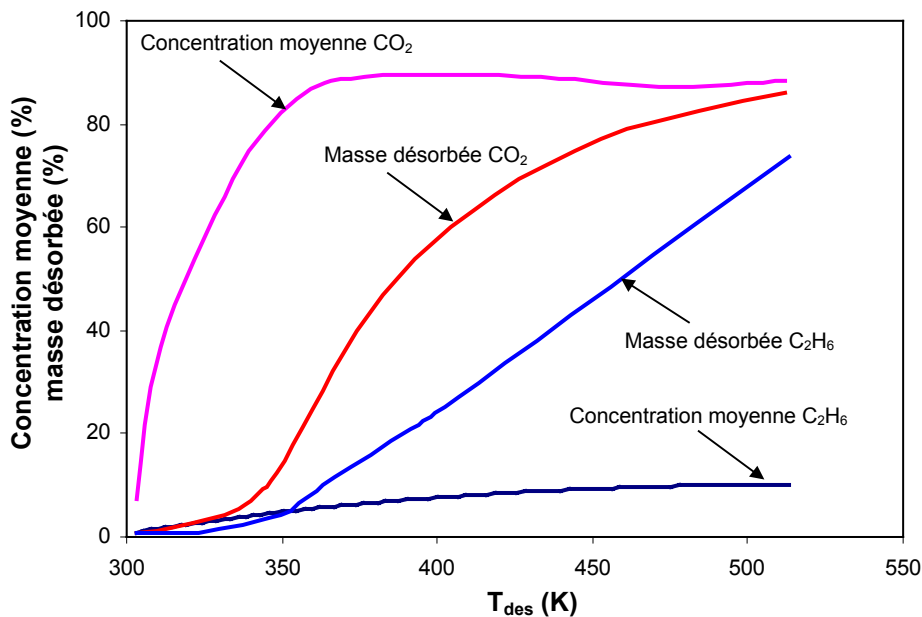


Figure 3.30 : Performances de la phase de pré-chauffage en fonction de la température de désorption

En dessous de $T_{des} = 343$ K, cette phase apparaît comme inutile, les masses désorbées étant inférieures à 10% de la masse totale. Pour des températures supérieures les quantités désorbées augmentent rapidement pour le CO_2 et l'éthane. La concentration moyenne en CO_2 atteint alors 90% pour ensuite décroître lentement, la quantité d'éthane désorbée (donc la concentration) augmentant plus vite avec la température que celle du CO_2 à partir de $T_{des} = 413$ K environ.

La figure 3.31 représente les évolutions du taux de récupération du CO_2 et de la productivité en éthane -évalués pour un cycle- ainsi que les concentrations moyennes du CO_2 et du C_2H_6 pour la phase de désorption dans son ensemble (pré-chauffage + régénération). Pour des températures de désorption inférieures à 313 K, le taux de récupération du CO_2 est très faible (24% pour $T_{\text{des}} = 303$ K) ce qui signifie que plus de CO_2 est adsorbé qu'il n'en est récupéré en sortie lors de la phase d'adsorption. Pour des valeurs de température supérieures, le taux de récupération augmente pour atteindre une valeur quasiment constante (83%) entre 343 et 443 K. Cette valeur diminue ensuite pour atteindre 75% pour $T_{\text{des}} = 513$ K. Cette diminution est la conséquence de la réduction de la durée de la phase d'adsorption pour ces températures de désorption (cf. figure 3.27) qui entraîne une baisse de la production de CO_2 exempt d'éthane.

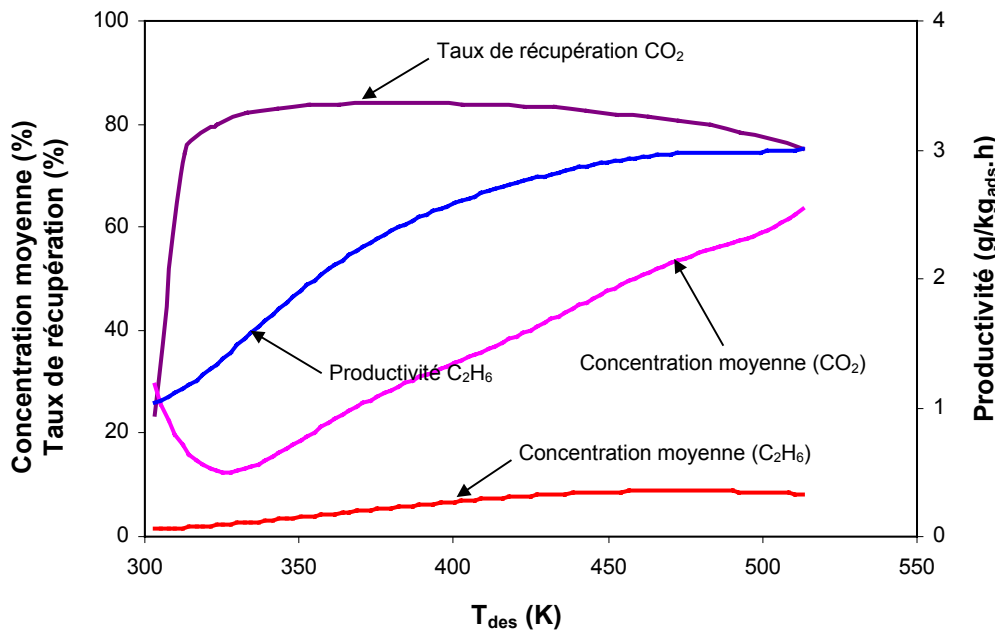


Figure 3.31 : Performances de la phase de désorption en fonction de la température de désorption

La productivité en éthane augmente avec la température de désorption mais semble tendre vers une valeur asymptotique. Elle augmente de 1,77 à 2,12 g/kg_{ads}.h pour une élévation de la température de 343 à 363 K, mais de 2,98 à 2,99 g/kg_{ads}.h pour une élévation de 483 à 503 K. Or comme vu sur la figure 3.27, la consommation énergétique croît linéairement avec la température de désorption, ce qui signifie que bien que la productivité augmente, la consommation spécifique ne cesse de croître avec la température de désorption. Elle est, par exemple, de 3,4 MJ/kg pour $T_{\text{des}} = 363$ K et de 7,7 MJ/kg pour $T_{\text{des}} = 483$ K.

La concentration moyenne en éthane augmente avec la température de désorption et présente un léger maximum vers $T_{\text{des}} = 475$ K. La concentration moyenne en CO_2 présente quant à elle un minimum vers $T_{\text{des}} = 325$ K. Pour des températures de désorption faibles (inférieures à 325 K), la désorption du CO_2 se déroule essentiellement pendant la régénération (seul 1,2% du CO_2 est désorbé durant le pré-chauffage pour $T_{\text{des}} = 313$ K, cf. figure 3.30). À ces faibles températures, le CO_2 est désorbé progressivement, le principal moteur de la désorption étant la variation de pression partielle due à la purge. Le débit de celle-ci est faible, ce qui aboutit à des concentrations moyennes élevées. À partir de $T_{\text{des}} = 325$ K la quantité de CO_2 désorbé durant le pré-chauffage augmente rapidement avec la température de désorption (figure 3.30) ce qui diminue la quantité désorbée pendant la régénération. Cependant, la durée

de la phase de régénération diminue fortement avec l'augmentation de la température de désorption (figure 3.27). Cette diminution entraîne une diminution de la consommation de gaz de purge et par conséquent l'augmentation de concentration moyenne constatée sur la figure 3.31.

De cette étude, on peut déduire que pour le mélange étudié ici, la température de désorption doit se situer entre 353 et 433 K pour garantir le fonctionnement du procédé. Une température de désorption inférieure ou supérieure entraîne une dégradation des performances. Dans cette plage, une augmentation de la température de désorption permet d'augmenter le taux de travail et la productivité mais au prix d'une consommation énergétique accrue.

5.2.2 Influence du débit de pré-chauffage

Différents débits de purge (de 0 à 2 NL/min) durant le pré-chauffage ont été testés. La figure 3.32 représente la durée des phases et du cycle, le taux de travail et la consommation énergétique pour des débits de purge compris entre 0 et 2 NL/min. Il apparaît que le débit de purge n'a que peu d'impact sur les durées, la durée totale étant égale à 146 min pour un débit de 0 NL/min et 143 min pour un débit de 2 NL/min. De même la consommation énergétique est quasiment inchangée, la consommation pour le chauffage de l'azote étant négligeable comme montré lors du chapitre 2.

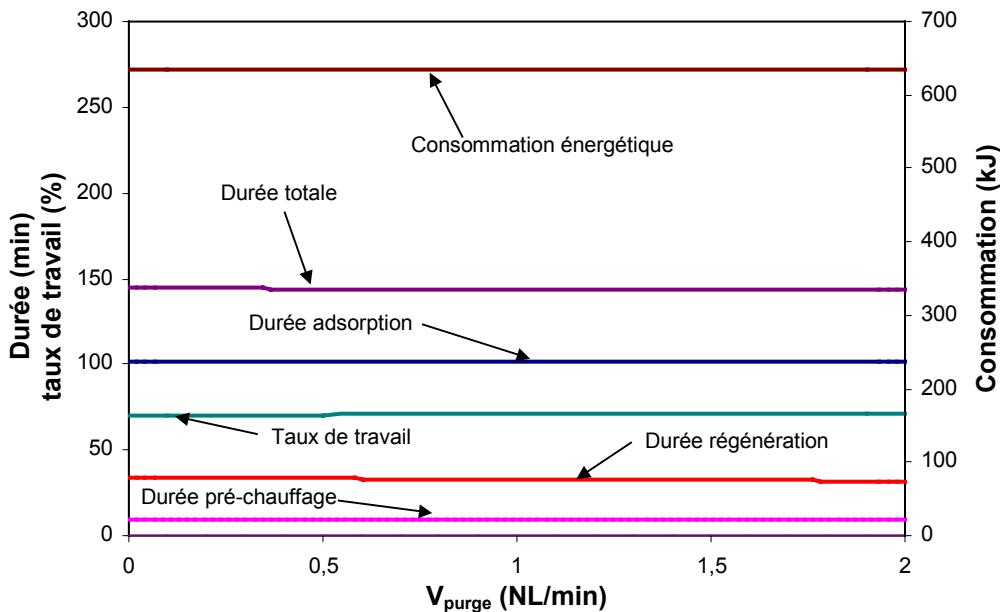


Figure 3.32 : Durée des phases et du cycle, taux de travail et consommation énergétique selon le débit de purge du pré-chauffage

Les courbes de concentration moyenne et pourcentage de masse désorbée pour la phase de pré-chauffage sont tracées sur la figure 3.33. L'augmentation du débit de purge permet de désorber une part plus importante du CO_2 durant le pré-chauffage (65% pour un débit nul et 85% pour 2 NL/min). Cependant cette augmentation de la masse désorbée s'accompagne d'une diminution de la concentration moyenne en sortie (de 89% pour un débit nul à 65% pour 2 NL/min). Les mêmes tendances sont observées pour l'éthane, mais avec des amplitudes moindres. Ainsi, le passage du débit de purge de 0 à 2 NL/min ne permet de désorber que 6% de masse supplémentaire d'éthane durant le pré-chauffage. Ceci explique,

que le débit n'a que peu d'impact sur les durées totales de cycle (figure 3.32), l'éthane étant le composé fixant la fin de la phase de désorption.

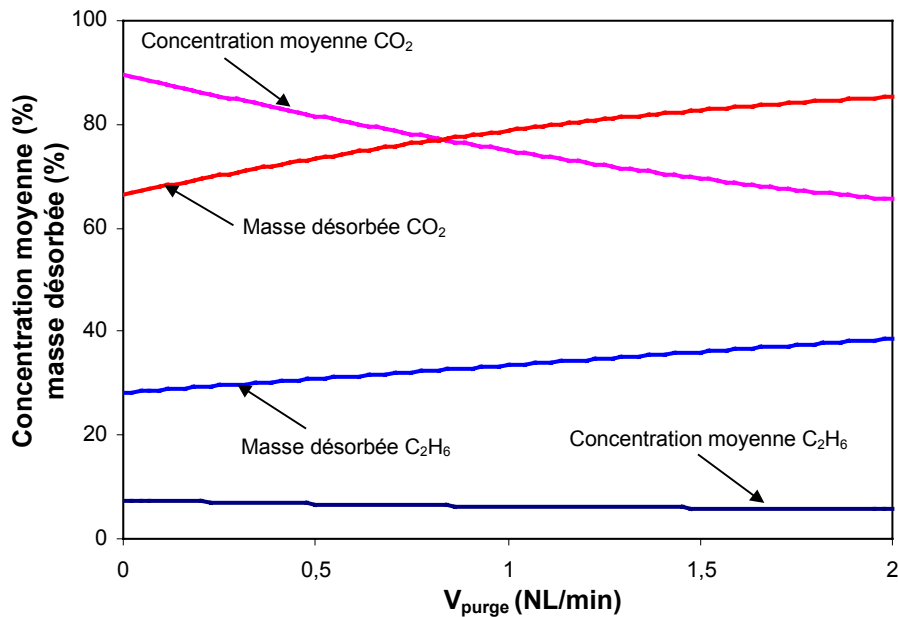


Figure 3.33 : Performances de la phase de pré-chauffage en fonction du débit de purge du pré-chauffage

Les performances de la phase de désorption sont représentées sur la figure 3.34. Le débit de pré-chauffage n'a pas d'impact sur le taux de récupération du CO_2 . L'impact sur la productivité en éthane est minimale, la valeur passant de 2,77 $\text{g/kg}_{\text{ads}}\cdot\text{h}$ pour $V_{\text{purge}} = 0$ NL/min à 2,84 $\text{g/kg}_{\text{ads}}\cdot\text{h}$ pour $V_{\text{purge}} = 2$ NL/min. En revanche, une augmentation du débit de purge pendant le pré-chauffage entraîne une diminution des concentrations moyennes, en particulier pour le CO_2 .

L'augmentation du débit de purge de pré-chauffage ne permet pas d'augmentation significative des performances pour le cas étudié ici. Le fonctionnement à débit de purge nul apparaît donc comme le meilleur compromis ce qui confirme le résultat trouvé expérimentalement (cf. paragraphe 5.2 du chapitre 2).

5.2.3 Effet du débit de régénération

Des débits de régénération de 1 à 10 NL/min ont été testés. La durée des phases et du cycle, le taux de travail et la consommation énergétique obtenus sont représentés sur la figure 3.35. Comme pour l'étude monoconstituant, la durée de la régénération et la durée totale du cycle diminuent avec l'augmentation du débit de purge de régénération. Cependant, dans le cas du multiconstituants, la diminution de la durée d'adsorption est plus marquée. Cette diminution s'explique par le choix du critère de fin de régénération. Cette étape est terminée lorsque la fraction molaire en sortie de l'éthane est égale à celle d'alimentation. L'augmentation du débit de régénération entraînant une dilution en éthane de l'effluent de sortie, cette valeur sera atteinte plus rapidement pour des débits élevés avec pour conséquence un lit moins bien régénéré et donc une diminution de la durée de la phase d'adsorption, la capacité étant alors moindre.

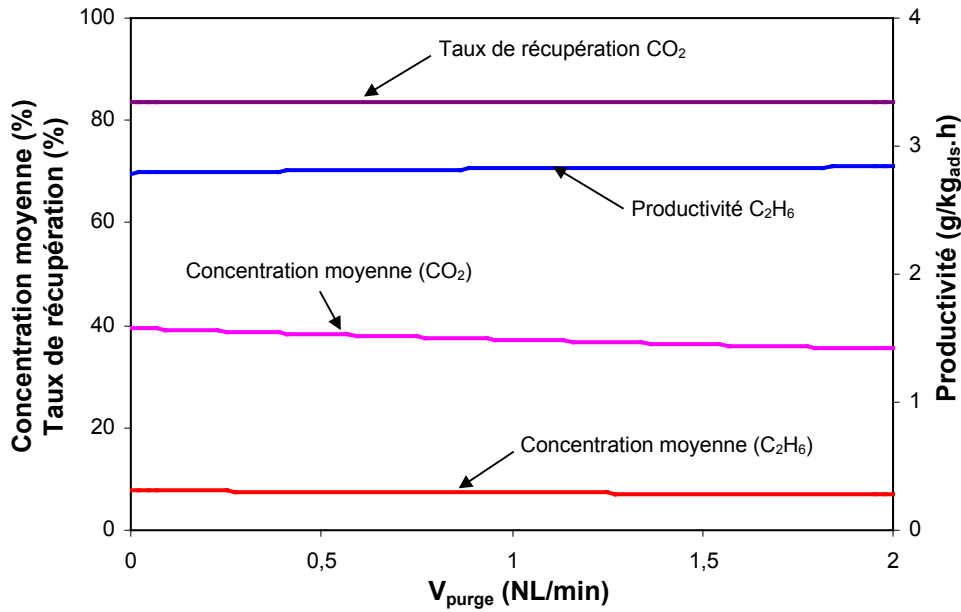


Figure 3.34 : Performances de la phase de désorption en fonction du débit de purge du pré-chauffage

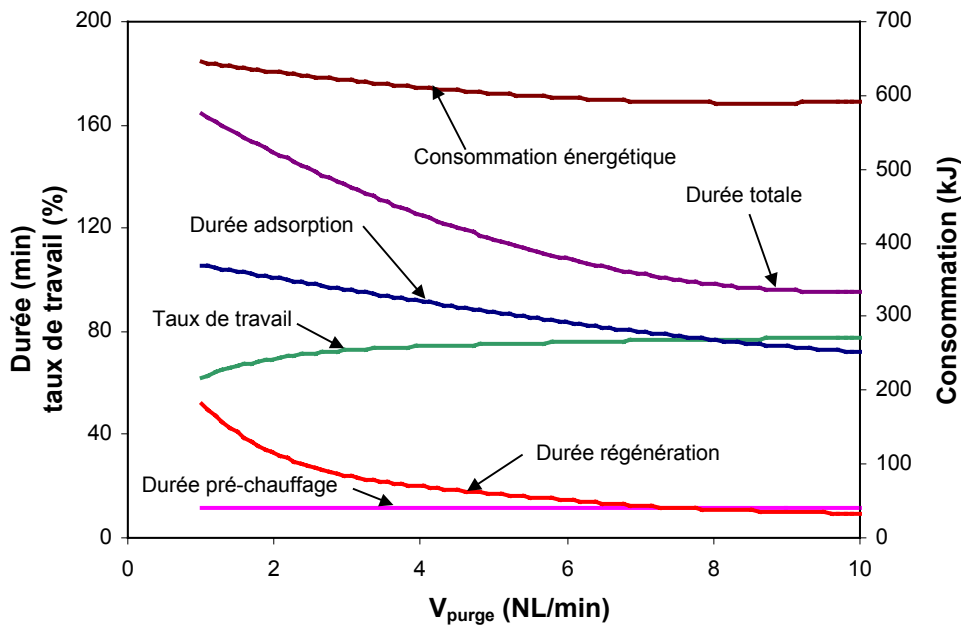


Figure 3.35 : Durée des phases et du cycle, taux de travail et consommation énergétique selon le débit de purge de la régénération

Pendant, la consommation diminue avec l'augmentation du débit de purge. Cette diminution est due à la forte diminution de la durée de la régénération qui aboutit donc à une diminution de la consommation énergétique bien que le débit de gaz de purge à chauffer soit supérieur. Le taux de travail augmente également, la diminution de la durée de la phase de régénération étant supérieure à celle de la phase d'adsorption. Par exemple, une augmentation du débit de purge de régénération de 2 à 4 NL/min entraîne une diminution de 38% de la durée de la régénération alors que la durée de l'adsorption en diminue que de 10%.

La figure 3.36 représente les évolutions du taux de récupération du CO_2 , de la productivité en éthane et des concentrations moyennes en fonction du débit de purge de régénération. Une augmentation du débit de purge permet d'augmenter la productivité. En effet, bien que la durée de la phase d'adsorption diminue avec l'augmentation du débit de purge, l'augmentation du taux de travail (cf. figure 3.35) permet au final de traiter plus d'éthane par heure donc d'augmenter la productivité.

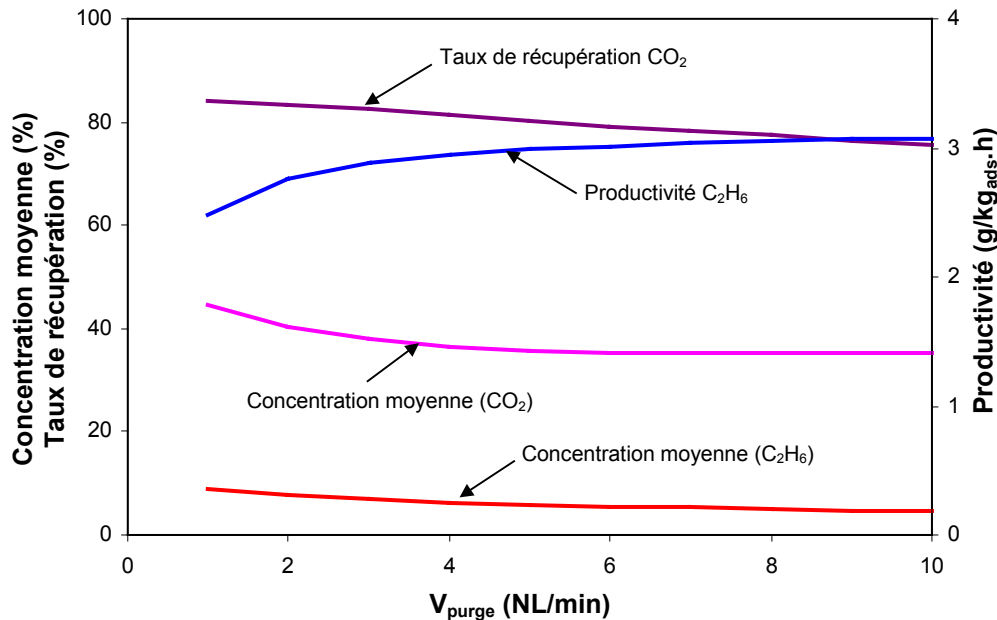


Figure 3.36 : Performances de la phase de désorption en fonction du débit de purge de la régénération

Les concentrations moyennes chutent avec l'augmentation du débit de purge car malgré la rapidité de la phase de régénération, augmenter le débit de purge entraîne une dilution de l'effluent de sortie. Le taux de récupération du CO_2 diminue aussi lorsque le débit de purge augmente, en raison de la diminution de la durée de la phase d'adsorption. En effet, du fait de cette dernière diminution, la quantité d'éthane adsorbé diminue ce qui permet un accroissement de la quantité de CO_2 encore adsorbé au moment où débute la désorption. Ainsi, pour $V_{\text{purge}} = 1$ NL/min, la masse d'éthane adsorbée est de 13,7 g celle de CO_2 de 98 g, pour 10 NL/min ces masses sont respectivement de 9,3 et 104 g.

Avec le critère de fin de régénération choisi, l'augmentation du débit de purge de régénération abouti à une augmentation du taux de travail et de la productivité en éthane tout en diminuant la consommation énergétique. Cependant, la dilution des produits désorbés augmente avec le débit de purge tandis que le taux de récupération du CO_2 diminue. En conséquence, le choix du débit de purge doit se faire en fonction des contraintes d'utilisation (choix entre une consommation énergétique faible ou un enrichissement élevé, par exemple).

6 Conclusion

Dans ce chapitre, le modèle numérique a été présenté et validé. Il a ensuite été utilisé pour :

- comparer le comportement local de l'adsorbeur muni d'un échangeur interne à celui d'un adsorbeur adiabatique couramment utilisé pour les cycles TSA. Cette comparaison a été réalisée pour les phases d'adsorption et de désorption.
- mettre en évidence l'influence de différents paramètres caractéristiques de la gestion des cycles.

De cette partie, on peut retenir les points suivants :

Impact du refroidissement

- Grâce au refroidissement du lit, l'influence de l'augmentation de température due à l'adsorption est limitée. On garantit ainsi une utilisation optimale de la capacité d'adsorption. En effet, pour un adsorbeur adiabatique, l'adsorption de composés présents en concentration élevée provoque une augmentation importante de la température de l'adsorbant. Cette température élevée persiste jusqu'à l'évacuation, par le flux d'alimentation, de la chaleur emmagasinée. Ceci a pour conséquence de provoquer un perçage plus rapide, en particulier pour le composé le plus fortement adsorbé, du fait de la diminution de la capacité de l'adsorbant. Dans le cas du nouvel adsorbeur, cette chaleur est évacuée par l'échangeur. L'adsorption du composé le plus fortement adsorbé se déroule alors à une température proche de la température de refroidissement du lit. Ainsi, la capacité d'adsorption pour ce composé n'est pas affectée par l'augmentation de température due à l'adsorption du composé le plus faiblement adsorbé.
- L'emploi d'un adsorbeur muni d'un échangeur limite l'impact de la température d'entrée de l'alimentation. En effet, l'échangeur permet de refroidir le débit d'alimentation et donc de conserver des performances proches de celles obtenues pour une alimentation à basse température. Au contraire, dans le cas de l'adsorbeur adiabatique, une température d'alimentation élevée diminue la durée de la phase d'adsorption du fait du chauffage du lit.
- Le refroidissement par l'échangeur permet de s'affranchir de l'influence de la température initiale du lit pour des cas où elle grève les performances de l'adsorbeur adiabatique. Aussi, les critères d'omission du pré-refroidissement utilisés pour les procédés TSA classiques ne peuvent s'appliquer pour le nouvel adsorbeur. Du fait de la complexité des phénomènes mis en jeu pour le nouvel adsorbeur, un critère simplifié -car basé uniquement sur l'efficacité du refroidissement du lit par l'échangeur- est proposé. Bien que fonctionnant pour une grande plage de températures de désorption, il est apparu, lors de l'étude en cycle, que pour des températures élevées un pré-refroidissement était nécessaire alors que le critère était vérifié. Ce critère devra donc à terme être complété pour prendre en compte d'autres paramètres comme la capacité d'adsorption à température élevée.

Comportement en phase de désorption

Avec ce nouvel adsorbent, la désorption se produit sur l'ensemble du lit du fait de son chauffage simultané par l'échangeur. Il n'existe donc pas de zone de transfert de masse ou de zone plateau comme dans le cas de l'échangeur adiabatique. Contrairement à l'adsorbent adiabatique, l'augmentation de la température de désorption permet de diminuer notablement le temps de désorption. En revanche, l'augmentation du débit de purge ne permet pas de diminution sensible du temps de désorption dans le cas du nouvel adsorbent.

Choix des paramètres du cycle

Une analyse paramétrique pour la conduite de cycles a ensuite été menée pour prendre en compte l'enchaînement des différentes phases. Le cycle retenu en multiconstituants comporte une phase d'adsorption, de pré-chauffage et régénération, le pré-refroidissement étant systématiquement omis. Pour comparer les différents cycles, on détermine l'évolution des performances en fonction de la température de désorption, du débit de purge de pré-chauffage et de régénération.

- Température de désorption. Une plage de température de désorption a été définie pour nos conditions opératoires. Une température inférieure aboutit à une phase de désorption inefficace. Une température supérieure empêche quant à elle, l'omission du pré-refroidissement. À l'intérieur de la plage, l'augmentation de la température de désorption conduit à une augmentation de la productivité et du taux de travail mais au prix d'une consommation énergétique accrue.
- Débit de pré-chauffage. Pour notre application, un débit de pré-chauffage nul apparaît comme étant le meilleur choix. Son augmentation n'amène pas de gain significatif en terme de durée de cycle ou de productivité mais aboutit en revanche à une dilution des produits désorbés.
- Débit de régénération. L'augmentation du débit de purge de régénération améliore le taux de travail et de la productivité en éthane tout en diminuant la consommation énergétique. Cependant, cette augmentation entraîne une dilution des produits désorbés et une diminution du taux de récupération du CO₂. Aussi, le choix du débit de purge doit se faire en fonction des contraintes d'utilisation (choix entre une consommation énergétique faible ou un enrichissement élevé, par exemple).

Bien que les résultats présentés ici ne soient valables que dans le cas de notre application, les mêmes tendances devraient se retrouver pour d'autres conditions opératoires. En revanche, le calcul des plages de fonctionnement doit être effectué pour chaque nouveau cas, le comportement et les performances étant fortement dépendants de la composition de l'alimentation.

Ainsi, cette étude numérique a permis une compréhension plus fine du comportement de l'adsorbent tout en complétant les résultats trouvés expérimentalement. Dans le chapitre 4, on propose une nouvelle gestion des différentes phases du procédé et son application au cas de la capture d'un COV (toluène) est abordée.

CHAPITRE 4

PERSPECTIVES

1	Introduction.....	135
2	Gestion du procédé en multi-lits.....	135
2.1	PRESENTATION.....	135
2.2	FAISABILITE : APPROCHE EXPERIMENTALE.....	135
2.3	SIMULATION NUMERIQUE.....	138
2.3.1	<i>Discrétisation</i>	138
2.3.2	<i>Résultats</i>	139
3	Perspectives d'application au traitement des COV.....	140
3.1	ÉTUDE PRELIMINAIRE.....	140
3.1.1	<i>Isotherme d'adsorption</i>	140
3.1.2	<i>Désorption</i>	141
3.2	CONDUITE DE CYCLE.....	143
3.2.1	<i>Conditions opératoires et critères de fin de phase</i>	143
3.2.2	<i>Résultats</i>	145
4	Conclusion.....	147

1 Introduction

Dans ce chapitre, deux perspectives de cette étude sont proposées. La première consiste en une gestion du cycle d'une installation comportant deux adsorbeurs à chauffage et refroidissement indirects. Le point faible des procédés TSA étant généralement leur consommation énergétique, une bonne gestion du cycle peut permettre un gain appréciable.

La deuxième perspective est une pré-étude numérique sur l'utilisation de ce procédé pour la capture de COV afin d'avoir une première estimation des performances pour une application réelle.

2 Gestion du procédé en multi-lits

2.1 Présentation

Un procédé TSA classique fonctionne généralement au moyen de deux lits. L'un est en phase d'adsorption pendant que l'autre est en phase de désorption. Comme vu lors de l'étude bibliographique, le principal désavantage du procédé TSA est sa forte consommation énergétique. Afin de garantir une utilisation optimale de cette énergie, l'adsorbent doit être fortement chargé, l'idéal étant une saturation complète de celui-ci. Une possibilité pour obtenir la saturation complète avant la désorption est l'utilisation d'un procédé à 3 lits. Dans ce procédé à 3 lits, deux lits sont placés en série pour la phase d'adsorption alors que le troisième est en phase de désorption. Pour les deux lits en série, celui relié à l'alimentation est appelé lit principal. Le deuxième est connecté à la sortie du lit principal et est appelé lit de garde. Ce lit de garde permet de poursuivre la phase d'adsorption dans le lit principal jusqu'à sa complète saturation tout en obtenant une sortie exempte de polluant. Lorsque le lit principal est saturé, il passe en phase de désorption, le lit précédemment désorbé devient le lit de garde et le lit de garde devient le lit principal. Bien que permettant des performances accrues en terme de productivité et de consommation énergétique spécifique, l'utilisation d'un troisième lit est rarement rentable économiquement (Yang, 1997).

L'adsorbent TSA à chauffage et refroidissement indirects permet des phases de désorption rapides grâce à un chauffage simultané de l'ensemble de l'adsorbent. Du fait de la courte durée de la phase de désorption, la possibilité d'utiliser le procédé de type 3 lits avec seulement deux lits est explorée. La faisabilité d'un tel procédé permettrait sans doute d'augmenter les performances sans le coût d'investissement d'un troisième adsorbent. Les différentes phases du cycle sont représentées sur la figure 4.1. Pour que ce cycle soit opérationnel, il est nécessaire que lors de la désorption de l'une des colonnes, la colonne restante ait une capacité suffisante pour que le perçage ne se produise pas.

2.2 Faisabilité : approche expérimentale

Afin de vérifier la faisabilité de ce cycle une pré-étude expérimentale a été menée. L'installation expérimentale ne disposant que d'un adsorbent, il a été choisi d'étudier le comportement de l'adsorbent A2 de la position de lit de garde jusqu'à son perçage complet, ce qui correspond aux étapes 1 ; 2 et 4 de la figure 4.1, le pré-refroidissement étant a priori omis pour les mêmes raisons que celles évoquées dans le chapitre 3. Durant le fonctionnement de A2 en tant que lit de garde (étape 1), son alimentation correspond à la sortie de A1. Cette alimentation a été reproduite en temps réel en utilisant les différents contrôleurs de débit de l'installation expérimentale. L'alimentation du procédé est 10% CO₂-1% C₂H₆ à 10 NL/min. La figure 4.2 donne l'évolution de la fraction molaire en sortie de l'adsorbent A2. Les courbes

pour l'adsorbeur A1, issues des résultats obtenus lors des premières expériences -dont certaines sont données au chapitre 2- sont également reproduites à l'exception de la phase où A1 devient le lit de garde après la phase de désorption (étape 4), cette expérience n'ayant pas été réalisée.

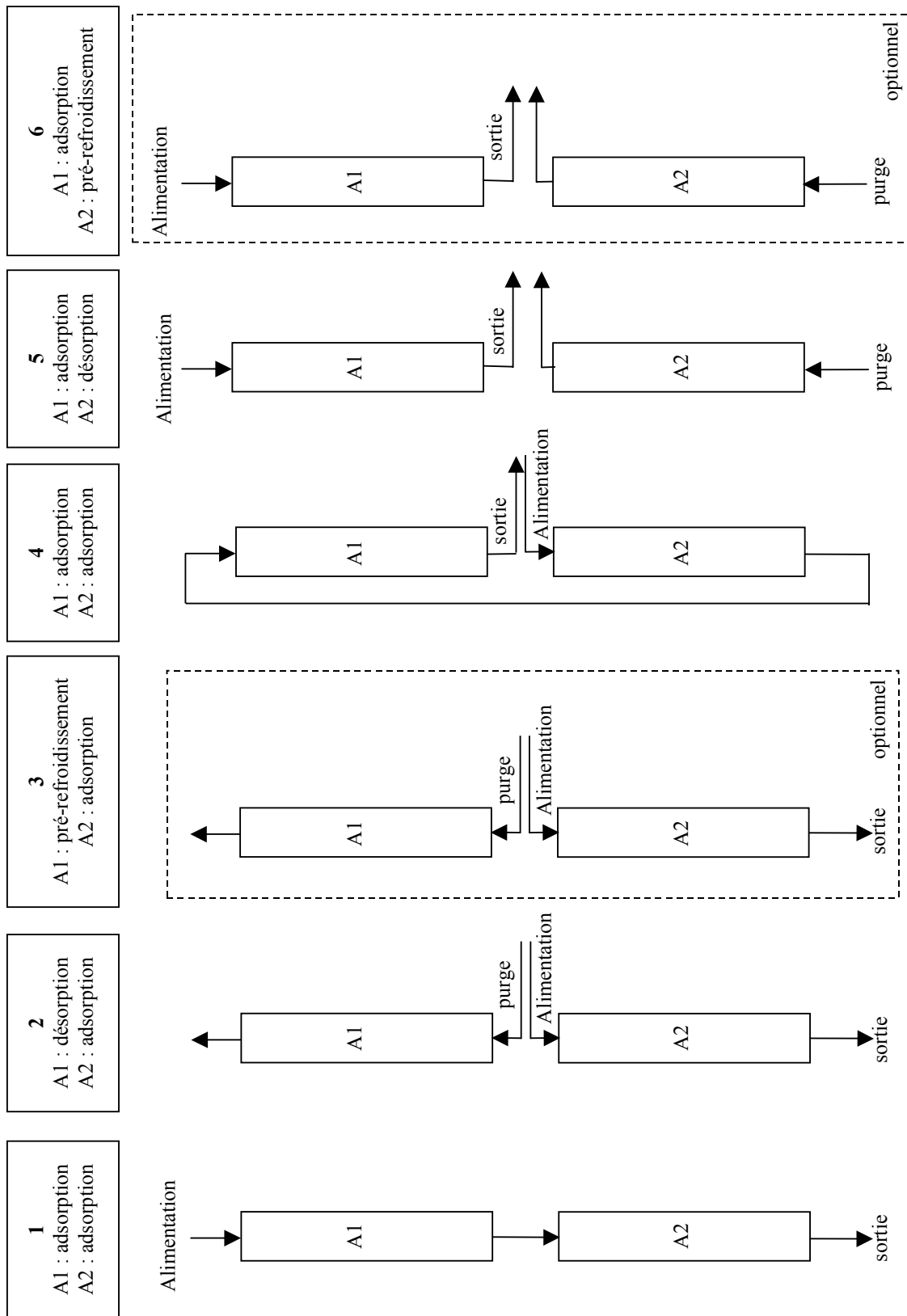


Figure 4.1 : Les différentes phases du procédé en multilits

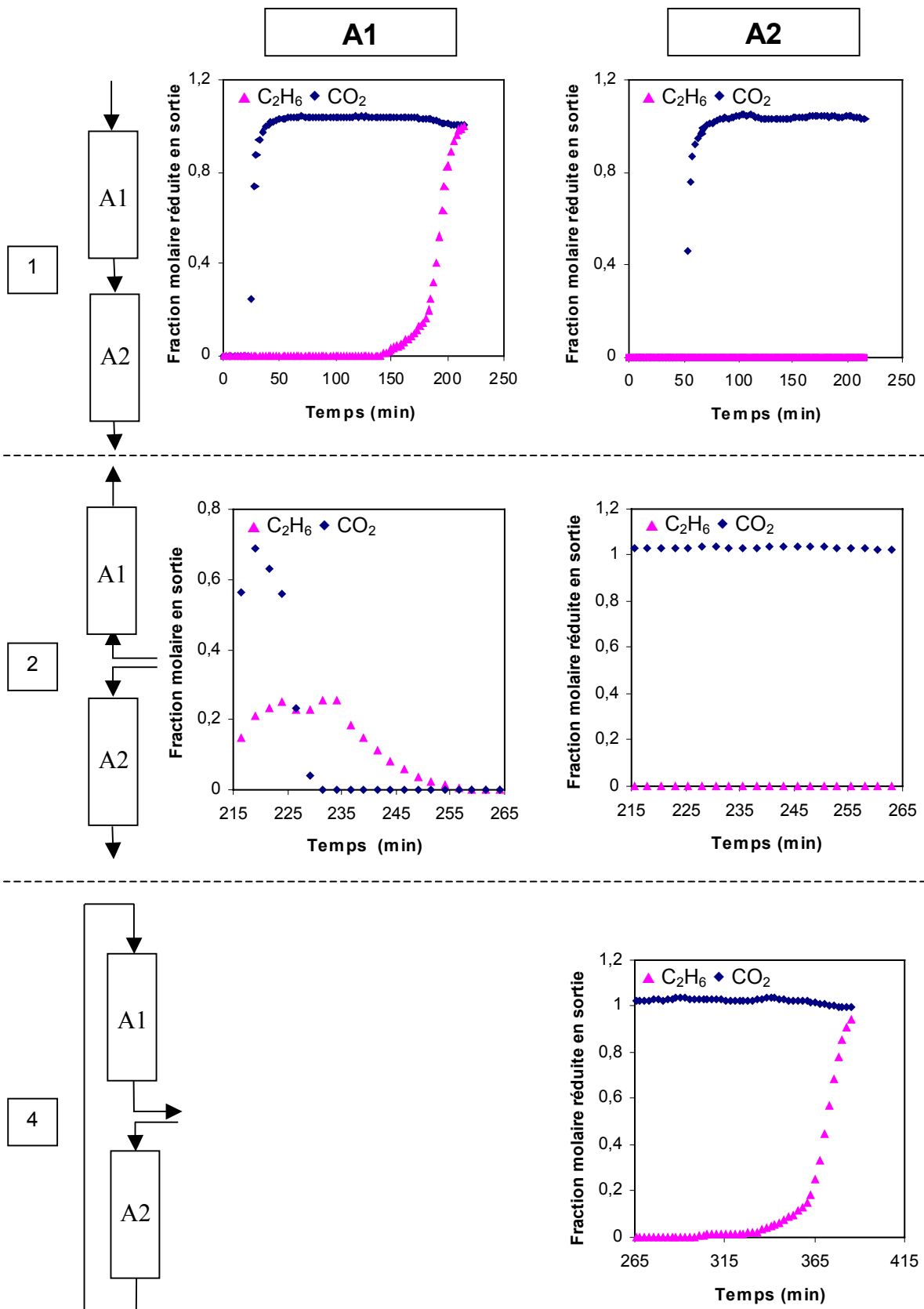


Figure 4.2 : Évolution de la fraction molaire en sortie des deux adsorbents lors des différentes étapes du cycle

Durant la phase 1, on retrouve les courbes de perçage du CO_2 et du C_2H_6 pour l'adsorbeur A1 (figure 2.24, Chapitre 2). Ces courbes de perçage représentent alors l'alimentation de l'adsorbeur A2. Le perçage du CO_2 intervient à $t = 53$ min pour l'adsorbeur A2 et celui de l'éthane est absent. Lorsque A1 est saturé ($t = 215$ min), il passe à l'étape de désorption (étape 2) qui dure 50 min. Pendant ce temps, la sortie de l'adsorbeur A2 est uniquement constituée d'azote et de CO_2 , le perçage du C_2H_6 ne se produisant pas. Le pré-refroidissement n'est pas utilisé, le lit A1 devient donc immédiatement le lit de garde après la phase de désorption, le lit A2 devenant le lit principal (étape 4). Le perçage du C_2H_6 intervient lors de cette phase et atteint sa fraction molaire en entrée à $t = 385$ min.

Cette pré-étude expérimentale nous a permis de vérifier la faisabilité du cycle de type 3 lits avec seulement 2 lits, la capacité de la colonne étant suffisante, pour les conditions d'alimentation retenues, pour que le perçage dans l'adsorbeur A2 ne se produise pas pendant l'étape 2. Cependant, notre installation expérimentale ne disposant pas de deux lits, il est impossible de tester le comportement en cycle. Pour ce faire le programme numérique présenté au chapitre 3 est utilisé.

2.3 Simulation numérique

2.3.1 Discrétisation

Pour simuler le fonctionnement en cycle, le programme numérique a été modifié pour prendre en compte la présence de deux adsorbeurs. Lorsqu'ils sont en série, le schéma numérique de la figure 4.3. est utilisé. Ce schéma permet de lier la sortie de l'adsorbeur principal avec l'entrée de l'adsorbeur de garde et de prendre en compte l'ensemble des pertes de charges étant donné que seule la sortie de l'adsorbeur de garde est à la pression atmosphérique. Les deux volumes fins de connexion sont adiabatiques et non-adsorbants. Les termes sources des bilans de masse et d'énergie sont donc nuls pour ces deux volumes comme pour les $\frac{1}{2}$ volumes aux extrémités.

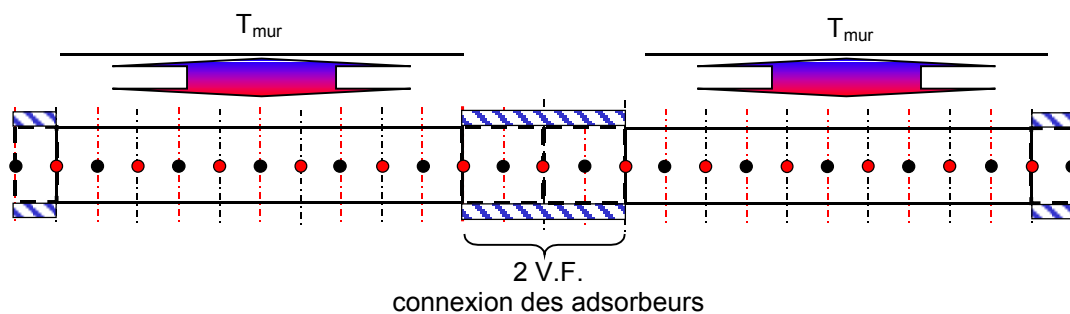


Figure 4.3 : Schéma de discrétisation avec les deux adsorbeurs en série

Lors du passage de l'adsorbeur principal à l'étape de désorption les deux « adsorbeurs numériques » sont séparés à la jonction des deux volumes de connexion et deviennent deux adsorbeurs indépendants, celui qui était adsorbeur de garde continuant une phase d'adsorption, le principal, totalement saturé en éthane, entamant la phase de pré-chauffage. À la fin de la phase de désorption, les lits sont à nouveau connectés, le lit régénéré devenant le lit de garde.

Les critères de fin de phases pour les phases de pré-chauffage et de régénération sont gardés identiques à ceux utilisés lors de l'étude paramétrique en multiconstituants du

chapitre 3. La phase d'adsorption est quant à elle stoppée lorsque la fraction molaire en sortie est égale 90% de celle en entrée. L'état cyclique permanent est considéré atteint lorsque les écarts relatifs entre les durées successives des phases sont inférieures à 1% pour les deux adsorbants.

2.3.2 Résultats

Pour les simulations, l'alimentation est un mélange 10% CO₂ – 1% C₂H₆ avec un débit total de 10 NL/min. La température d'alimentation est de 293 K, la température de refroidissement de 285 K et la température de désorption de 423 K. Le débit pour la phase de pré-chauffage est nul et vaut 2 NL/min pour la phase de régénération.

L'état cyclique permanent est atteint au bout de 3 cycles. Les durées des différentes phases du cycle sont reportées dans le tableau 4.1. A1 et A2 désignent les adsorbants. La phase dans laquelle se trouve l'adsorbant est signalée par des lettres : P pour adsorbant Principal, G pour adsorbant de Garde, PC pour adsorbant en Pré-Chauffage, R pour adsorbant en Régénération et S pour adsorbant Seul en adsorption.

Tableau 4.1 : Durée des différentes phases du cycle type 3 lits

	A1 P – A2 G	A1 PC – A2 S	A1 R – A2 S	A1 G – A2 P	A1 S – A2 PC	A1 S – A2 R
durée (min)	115	8,5	43	115	8,5	43
	Adsorption A2			Adsorption A1		

Les performances de ce cycle sont reportées dans le tableau 4.2. Dans ce tableau, les performances obtenues pour un cycle n'utilisant qu'un lit et pour le cycle de type 3 lits à deux adsorbants de la figure 4.1. Le gain attendu du cycle de type 3 lits porte sur une augmentation de la quantité d'éthane adsorbé. Aussi, la consommation énergétique spécifique est exprimée par kg d'éthane désorbé et non par kilogramme de produit désorbé comme précédemment. Les valeurs pour le cycle de type 3 lits sont données pour un adsorbant, la masse de C₂H₆ traitée par cycle et la consommation par cycle doivent donc être multipliées par deux pour avoir les performances de l'installation complète.

Tableau 4.2 : Comparaison des performances

	cycle type 1 lit	cycle type 3 lits
alimentation	discontinue	continue
taux de travail (%)	75	85
masse de C ₂ H ₆ traitée par cycle (g/cycle)	17	23
productivité C ₂ H ₆ (g/kg _{ads} .h)	2,7	2,1
consommation par cycle (kJ/cycle)	641	630
consommation spécifique (MJ/kg _{éthane})	37	27
fraction molaire moyenne (désorption) (CO ₂)	0,17	0,15
fraction molaire moyenne (désorption) (C ₂ H ₆)	0,15	0,16

Le cycle à 1 lit possède la productivité la plus élevée mais l'alimentation, et donc la production d'un flux $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ exempt d'éthane, est discontinue. Cette alimentation discontinue peut poser des problèmes dans le cas d'applications industrielles où une production continue est requise. Si ce n'est la productivité, les autres grandeurs sont favorables au cycle de type 3 lits. En effet, les consommations par cycle et par adsorbent sont proches (641 et 630 kJ), mais l'utilisation d'un cycle de type 3 lits permet de faire chuter la consommation énergétique spécifique pas de 37 à 27 MJ/kg_{éthane}, soit une économie de 27%. Cette diminution est due à la quantité supplémentaire d'éthane adsorbé par cycle. De plus, le taux de travail passe de 75 à 85%.

3 Perspectives d'application au traitement des COV

Dans ce paragraphe les premières pistes pour l'application de ce procédé à la capture des COV (Composés Organiques Volatils) sont explorées. Pour ce faire, le cas du toluène est étudié.

3.1 Étude préliminaire

3.1.1 Isotherme d'adsorption

Ne disposant pas de données expérimentales sur l'adsorption du toluène sur l'AMBERSORB 600, les données obtenues par Saisset (1999) pour l'adsorption du toluène sur l'AMBERSORB 572 sont utilisées. Pour des valeurs de pression relatives (pression partielle du composé divisée par sa pression de saturation à la température correspondante) inférieures à 0,5, l'auteur a retenu le modèle de Toth pour décrire les isothermes d'adsorption. Le modèle de Toth, présenté dans le chapitre 1 (cf. paragraphe 3.1.4), peut s'écrire également sous la forme suivante (Saisset, 1999) :

$$n = n_{\text{sat}} \frac{P}{\left(K + P^t\right)^{1/t}} \quad (4.1)$$

Les variations des différents paramètres avec la température sont données par les équations suivantes :

$$t = t_0 + \alpha \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (4.2)$$

$$n_{\text{sat}} = n_{0,\text{sat}} \left(1 - \chi(T - T_0)\right) \quad (4.3)$$

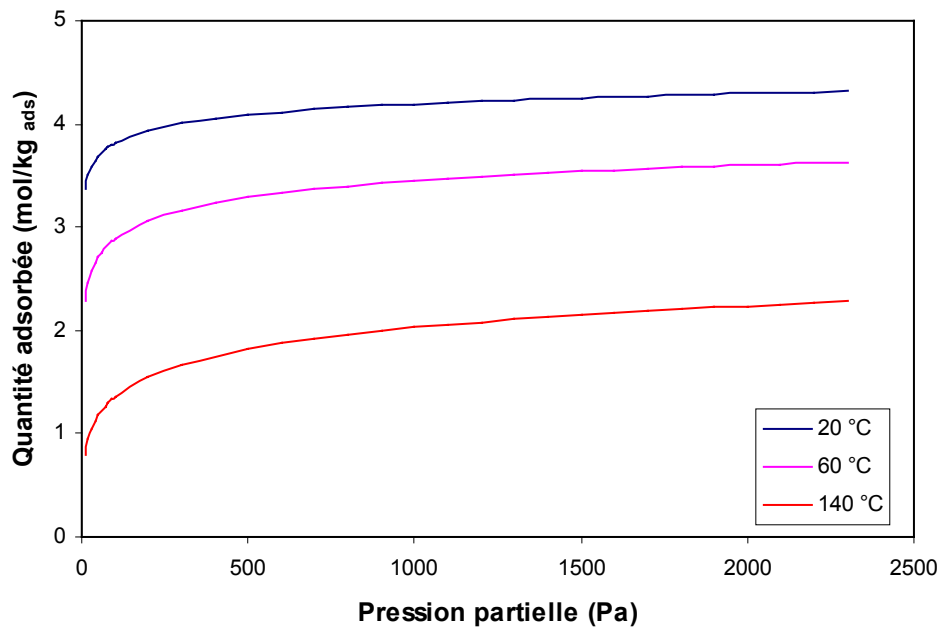
$$K = K_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (4.4)$$

Les valeurs des six paramètres ($n_{0,\text{sat}}$, χ , K_0 , Q , t_0 et α) du modèle sont donnés dans le tableau 4.3. La température de référence (T_0) retenue par Saisset (1999) est 353 K.

Tableau 4.3 : Valeurs de l'équation de Toth pour l'adsorption du toluène sur l'AMBERSORB 572 (Saysset, 1999)

$n_{0,sat}$ (mol/kg _{ads})	χ (1/K)	K_0 (Pa ^t)	Q (J/mol)	t_0 (-)	α (-)
5,896	-1,12.10 ⁻³	40,2	-14,85.10 ³	0,149	0,084

À partir du modèle de Toth, les isothermes pour différentes températures sont tracées sur la figure 4.4. Les isothermes apparaissent comme étant de type quasiment irréversible, la pression partielle n'ayant que peu d'influence sur la quantité adsorbée. Ceci explique la difficulté d'utiliser un procédé de type PSA/VSA pour la capture des COV, la phase de désorption nécessitant d'atteindre de très faibles pressions pour être efficace. Le changement de température permet quant à lui un changement important des quantités adsorbées. Contrairement à l'éthane ou au CO₂ étudiés précédemment, les quantités adsorbées restent importantes à haute température, ce qui implique qu'il sera difficile d'obtenir une régénération complète du lit lors de la phase de désorption.

**Figure 4.4** : Isothermes d'adsorption du toluène sur l'AMBERSORB 572 (modèle de Toth)

3.1.2 Désorption

Pour la simulation, la géométrie de la colonne a été gardée identique et les caractéristiques de l'AMBERSORB 600 remplacées par celle de l'AMBERSORB 572.

La colonne est initialement saturée par un mélange azote/toluène avec une fraction molaire de toluène égale à 0,001 (1000 ppm) correspondant à une concentration massique de 4 g/m³ environ. Afin de déterminer le mode opératoire de la phase de désorption, différentes simulations ont été menées. De ces différentes simulations, les conditions opératoires suivantes ont été retenues : débit de pré-chauffage à 0,2 NL/min, débit de régénération à 2 NL/min, température de désorption 150 °C (423 K). De plus, par rapport à l'étude pour les mélanges CO₂-C₂H₆ précédentes, le gaz de purge est préalablement chauffé à la température de désorption. Cette option est nécessaire pour garantir la conduite du cycle. En effet, dans le cas contraire, les températures en entrée de colonne sont plus faibles que la température de

désorption et le lit est moins bien régénéré dans cette partie. On assiste alors à un perçage instantané lorsque la phase d'adsorption débutait immédiatement après la régénération.

La figure 4.5 représente les évolutions de la fraction molaire en sortie et la masse désorbée cumulée en fonction du temps. La fraction molaire augmente rapidement en sortie pour atteindre une valeur maximale de 0,45 (soit un enrichissement maximum de 450) avant de décroître. Elle devient, par exemple, inférieure à 0,05 à partir de $t = 165$ min.

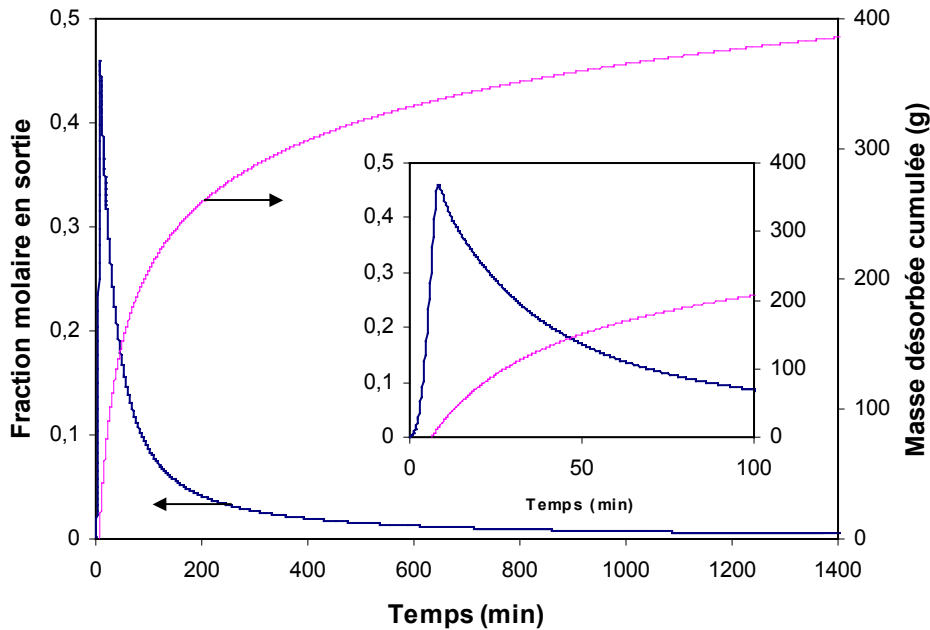


Figure 4.5 : Évolution de la fraction molaire en sortie et de la masse désorbée cumulée du toluène en fonction du temps

La masse désorbée reste faible lors des 7 premières minutes. Cette faible quantité désorbée est due au temps nécessaire pour chauffer la colonne. Elle croît ensuite de manière continue, cette croissance étant particulièrement forte pendant quelques dizaines de minutes. Pour expliquer ce comportement, les profils de quantités adsorbées à différents temps sont tracés sur la figure 4.6 et l'évolution des températures au milieu de la colonne sur la figure 4.7.

Les profils à $t = 1$ min et $t = 10$ min sont proches ce qui implique que la quantité désorbée est faible comme vu sur la figure 4.5. À $t = 30$ min, la quantité adsorbée a fortement diminué par rapport à $t = 10$ min. Pour une durée égale, le passage de 60 à 80 min ne permet pas la désorption d'une quantité importante de toluène. Ceci s'explique par le fait que la température passe de 105 °C à $t = 10$ min à 130 °C pour $t = 30$ min alors qu'elle ne passe que de 142 °C à 144 °C entre $t = 60$ min et $t = 80$ min. À $t = 80$ min l'écart entre la température du lit et la température de désorption est inférieur à 5 K. Aussi, au-delà de ce temps la variation de quantité adsorbée due à l'augmentation de température devient faible, le moteur principal de la désorption devenant alors la variation de pression partielle due au gaz de purge. Ainsi, pour avoir une variation de la quantité adsorbée du même ordre de grandeur qu'entre $t = 10$ min et $t = 60$ min, il est nécessaire de poursuivre la phase de désorption jusqu'à $t = 400$ min. En poursuivant la désorption jusqu'à une durée extrême comme 1400 min, la quantité de toluène stocké reste importante (plus de 25% de la quantité initialement adsorbée). En particulier, les quantités adsorbées en entrée de colonne sont élevées, si bien que lors de la conduite de

cycles, le sortie de l'adsorbueur ne sera pas totalement régénérée et les temps de perçage seront réduits.

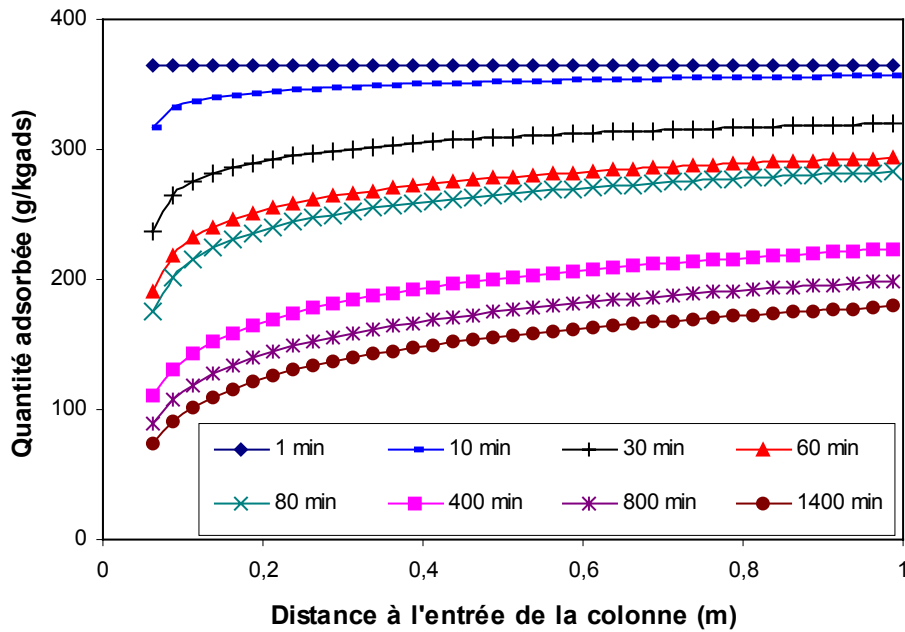


Figure 4.6 : Profils de quantité adsorbée du toluène

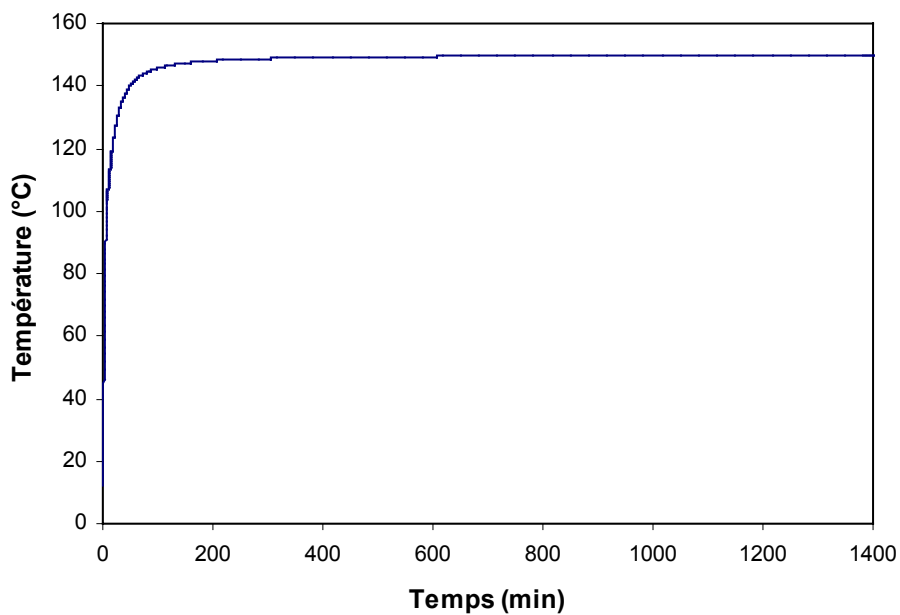


Figure 4.7 : Évolution de la température à mi-hauteur du lit en fonction du temps

3.2 Conduite de cycle

3.2.1 Conditions opératoires et critères de fin de phase

Pour l'adsorption, la fraction molaire en toluène de l'alimentation est fixée à 0,001 (1000 ppm) et le débit total à 40 NL/min. La température d'alimentation est de 293 K (20 °C)

et celle de refroidissement de 285 K (12 °C). Le critère retenu pour la fin de phase est une fraction molaire en sortie inférieure à 1% de celle en entrée pour le toluène.

Le débit de purge de la phase de pré-chauffage est de 0,2 NL/min et sa température de 423 K (150 °C) afin de chauffer également l'entrée de la colonne. La température de désorption est égale à 423 K (150 °C). La phase de pré-chauffage est arrêtée lorsque la variation de température moyenne du lit ($T - T_{init}$) représente 60% de la variation théorique maximale de température ($T_{des} - T_{init}$).

Le débit de purge de la phase de régénération est égal à 2 NL/min, les températures de purge et de désorption étant égales à 423 K (150 °C). La phase de désorption est terminée lorsque la fraction molaire en sortie du toluène est inférieure à 5%. Cette haute valeur de fraction molaire a été retenue pour deux raisons. Tout d'abord, comme constaté lors de l'étude préliminaire de la phase d'adsorption, la fraction molaire en sortie décroît rapidement et il faut des durées importantes pour diminuer sensiblement les quantités adsorbées. De plus, une fraction molaire élevée en sortie favorisera la condensation du COV pour sa récupération. Pour déterminer les conditions opératoires d'une étape suivante de condensation, le calcul de la température de rosée est nécessaire. La température de rosée est la température pour laquelle la pression partielle du composé est égale à sa pression de saturation soit dans notre cas : $P_{\text{toluène}} = P_{\text{toluène,sat}}(T_{\text{rosée}})$.

L'équation de Wagner donne la variation de la pression de saturation réduite P_{sat}^* (la pression de saturation divisée par la pression critique du composé, P_c) en fonction de la température réduite T^* (la température divisée par la température critique du composé, T_c) :

$$\ln P_{\text{sat}}^* = \frac{a(1-T^*) + b(1-T^*)^{1,5} + c(1-T^*)^3 + d(1-T^*)^6}{T^*} \quad (4.5)$$

où a, b, c, d sont des constantes fonction du composé. Pour le toluène les valeurs de ces constantes sont -7,28602 ; 1,38091 ; -2,83433 ; -2,79168, respectivement (Le Cloirec, 1998). La pression critique est de 4,10 MPa et la température critique de 591,8 K (Perry, 1997). D'autre part, en considérant le mélange azote/toluène comme un mélange de gaz parfaits on a :

$$P_{\text{toluène}} = y_{\text{toluène}} P \quad (4.6)$$

En combinant les équations (4.5) et (4.6), on peut tracer l'évolution de la température de rosée en fonction de la fraction molaire pour une pression totale donnée. La figure 4.8 représente cette évolution pour une pression totale de 101325 Pa, qui est la pression à laquelle est récupérée la sortie dans le procédé TSA étudié. Pour le mélange avec une fraction molaire de toluène égale à 0,001 la température de rosée est de 243 K (-30 °C) alors qu'elle n'est plus que de 318 K (45 °C) pour un mélange avec une fraction molaire de 0,1. Un mélange fortement concentré permettra donc une condensation à moindre coût énergétique.

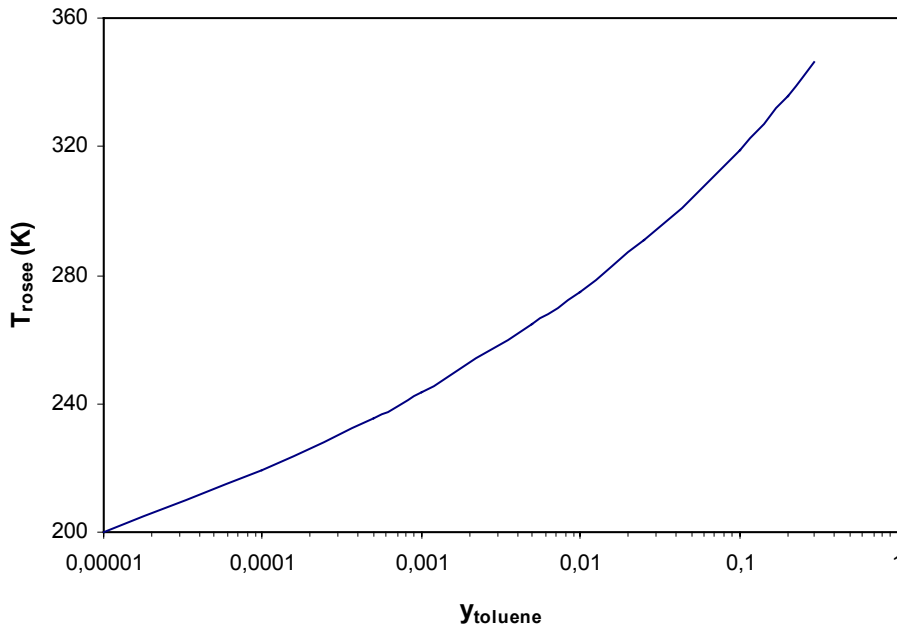


Figure 4.8 : Évolution de la température de rosée en fonction de la fraction molaire ($P = P_{atm}$)

Contrairement à l'étude sur le mélange $CO_2-C_2H_6$, une phase de pré-refroidissement est utilisée. Cette phase est obligatoire du fait de la désorption incomplète du lit, avec des quantités adsorbées résiduelles importantes sur l'ensemble de l'adsorbant. En effet, en raison de cette désorption incomplète, l'enchaînement direct de la phase d'adsorption après la phase de désorption entraîne un perçage immédiat. La phase de pré-refroidissement permet d'augmenter la capacité d'adsorption grâce au refroidissement de l'adsorbant, donc d'adsorber le toluène encore présent dans la phase gazeuse et donc d'éviter un perçage immédiat lors du passage à la phase d'adsorption. Pour cette phase, la température de refroidissement est de 285 K, le débit de gaz de purge de 2 NL/min à une température de 293 K. Elle est interrompue lorsque la température moyenne de l'adsorbant est inférieure à 293 K.

Pour l'obtention du régime cyclique les critères suivants ont été retenus : la différence entre les durées de deux phases d'adsorption successives est inférieure à 10 min et pour les phases de pré-chauffage, régénération et pré-refroidissement inférieure à 1 min. La valeur pour la phase d'adsorption a été choisie élevée pour tenir compte de la longue durée de cette phase. D'autre part, afin de diminuer le temps de calcul, la simulation démarre par une opération de désorption du lit initialement saturé par un mélange avec une fraction molaire en toluène de 0,001 à une température de 285 K.

3.2.2 Résultats

La convergence est obtenue au bout de trois cycles. La durée de la phase d'adsorption est de 1324 min, celle du pré-chauffage de 6 min, celle de la régénération de 163 min et celle du pré-refroidissement de 19 min. Le taux de travail est donc de 88% grâce à un temps d'immobilisation de la colonne (pré-chauffage, régénération et pré-refroidissement) faible devant le temps d'adsorption.

La figure 4.9 représente l'évolution de la fraction molaire en sortie en fonction du temps. Durant la phase d'adsorption la fraction molaire en toluène reste inférieure à $2 \cdot 10^{-8}$ pendant

1271 min avant d'augmenter pour atteindre la valeur de fin de phase de 10^{-5} . Le flux de sortie remplit les critères réglementaires de concentrations maximales admissibles. En effet, pour le toluène, la VME (concentration moyenne maximale admissible, qui représente la teneur pondérée pour 8 h/j et 40 h/semaine de travail) est de 100 ppm. La VLE (concentration moyenne maximale, qui représente la teneur maximale ne pouvant être dépassée pendant plus de 15 min) est quant à elle de 150 ppm (Le Cloirec, 1998).

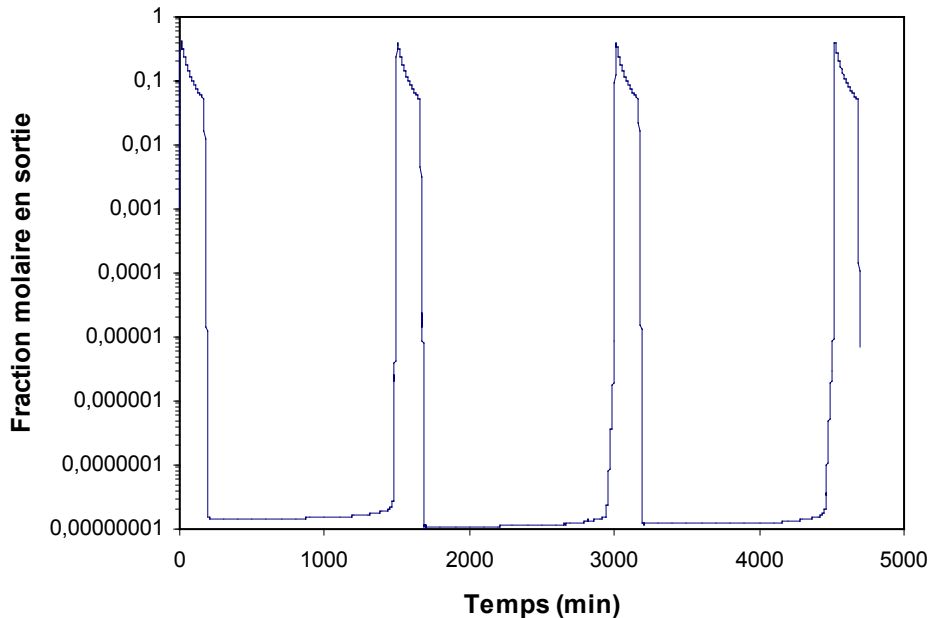


Figure 4.9 : Évolution de la fraction molaire en sortie en fonction du temps

Bien que le lit ne soit pas totalement régénéré (en raison du critère retenu pour la fin de la phase de désorption), la fraction molaire en sortie au début de la phase d'adsorption reste faible du fait de la présence de l'étape de pré-refroidissement. En effet, à la fin de la phase de désorption, la fraction molaire en toluène en entrée (qui sera la sortie lors de la phase d'adsorption) est de $1,2 \cdot 10^{-3}$, ce qui est effectivement au-dessus du critère de fin d'adsorption (10^{-5}). Le pré-refroidissement permet de ré-adsorber le toluène résiduel dans la phase gazeuse et ainsi d'atteindre une fraction molaire de $2,4 \cdot 10^{-8}$ avant le début de la phase d'adsorption pour d'éviter un perçage immédiat.

Durant la phase de désorption la fraction molaire du toluène atteint des valeurs élevées (0,42 au maximum). La fraction molaire moyenne, calculée pour la phase de désorption plus la phase de pré-refroidissement, vaut 0,16 soit un enrichissement de 160. Cette valeur très élevée démontre la capacité de ce procédé à fortement concentrer un COV initialement dilué. Il est à noter que cette valeur est largement supérieure à celle obtenue pour des procédés TSA à désorption par gaz chaud. Ainsi dans l'étude de Yun *et al.* (2000) la valeur maximale d'enrichissement instantané, qui représente la valeur maximale de la fraction molaire en sortie divisée par celle en entrée, est inférieure à 3 dans le cas du traitement d'un effluent avec une fraction molaire de 0,003 en benzène. Cette fraction molaire moyenne de 0,16 correspond à une température de rosée de 330 K (57 °C). En fin de désorption, l'effluent a une fraction molaire en toluène de 0,05 ce qui correspond à une température de rosée de 304 K (31 °C). Ces températures de rosée sont élevées si bien que la condensation du toluène peut se faire au moyen d'un condenseur alimenté avec de l'eau du réseau (285 K, 12 °C). Le procédé permet donc de récupérer le toluène par condensation sans installation d'un groupe de

refroidissement, ce qui était le cas pour l'alimentation initiale à 1000 ppm qui correspondait à une température de rosée de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La consommation énergétique est de 855 kJ par cycle. La répartition de cette consommation est représentée sur la figure 4.10. Contrairement à l'étude pour le mélange $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ où la part d'énergie utilisée pour la désorption ne représentait que 9% de l'énergie totale (cf. chapitre 2, paragraphe 5.4), elle représente ici 24%. Ceci est dû à la plus forte quantité de composé adsorbée. Même en ajoutant la contribution des pertes thermiques, soit environ 30% de la consommation totale pour notre installation (cf. chapitre 2), l'énergie de désorption équivaut encore à 16% de la consommation totale.

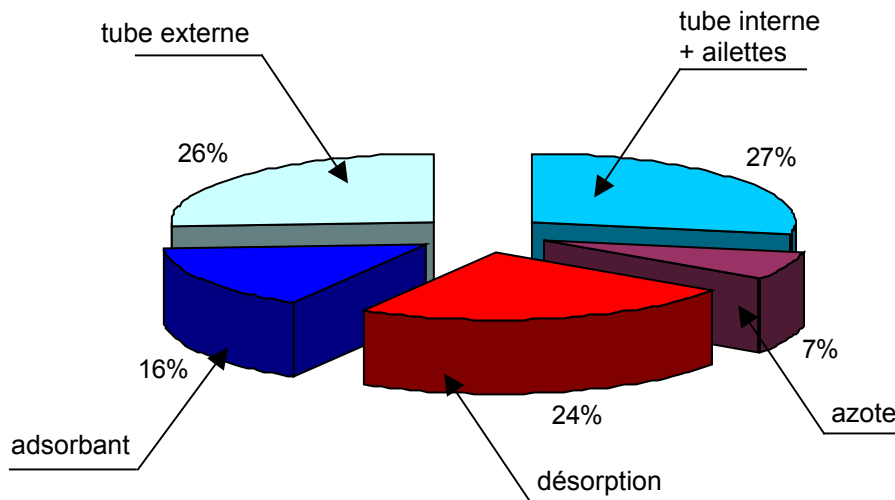


Figure 4.10 : Répartition de la consommation énergétique

La consommation spécifique s'élève à $3,7\text{ MJ/kg}_{\text{toluène}}$ ($5,33\text{ MJ/kg}_{\text{toluène}}$, en tenant compte des pertes). Cette valeur se situe dans la partie basse des valeurs relevées par LeVan et Schweiger (1989) qui s'échelonnent de 2 à 45 MJ/kg et proche des valeurs indiquées par Le Cloirec (1998) pour des procédés industriels utilisant l'adsorption sur charbon actif. Par exemple, un procédé de récupération d'heptane installé dans une usine de 3M France, utilisant le balayage direct par vapeur d'eau à $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour la phase de désorption, a une consommation spécifique de $8,1\text{ MJ/kg}_{\text{heptane}}$.

4 Conclusion

Deux perspectives ont été abordées dans ce chapitre. La première a permis de montrer la faisabilité d'un cycle de type 3 lits avec seulement deux adsorbateurs. Les performances énergétiques sont meilleures que pour un cycle à 1 lit, la consommation spécifique diminuant de 27%. La poursuite de cette étude impliquerait la recherche des paramètres d'influence afin d'optimiser le design de l'installation à l'application et d'appliquer ce type de cycle à la capture de COV. De plus, il serait intéressant de comparer les performances de ce cycle à celles d'un cycle à plusieurs adsorbateurs fonctionnant en parallèle pour différentes applications.

La deuxième perspective concerne l'application du procédé d'adsorption à chauffage et refroidissement indirects présenté dans cette thèse à la capture de COV, le toluène étant pris comme modèle. Les performances énergétiques obtenues sont de l'ordre de grandeur des procédés industriels de capture de COV par adsorption TSA classique. De plus, la phase de désorption permet d'obtenir une forte concentration avec un enrichissement de 160. Ce fort enrichissement facilite la condensation et donc la récupération du toluène. En effet, grâce au procédé d'adsorption, pour une alimentation à 1000 ppm en toluène, la température de rosée passe de -30 °C à $+57\text{ °C}$. Cette augmentation de la température de rosée permet donc d'utiliser l'eau du réseau pour la condensation du toluène à la place d'un groupe frigorifique. Cette étude pourrait être poursuivie en étudiant l'intégration globale de l'ensemble des procédés nécessaires à un traitement complet des COV (déshumidification, adsorption, condensation, etc.). Cette application finale nécessiterait, comme pour le cas du cycle multi-lits, une étude sur le changement d'échelle afin d'adapter la géométrie de la colonne à l'application.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objet de ce mémoire est un procédé d'adsorption TSA (Temperature Swing Adsorption). Après un rappel des différents mécanismes régissant le phénomène d'adsorption, les procédés TSA et PSA (Pressure Swing Adsorption) ont été présentés. Les procédés TSA souffrent de deux inconvénients majeurs : leur consommation énergétique et des temps de cycle relativement longs. Différentes solutions ont été proposées pour améliorer les performances de ces procédés mais elles font généralement appel à de l'énergie électrique. Le nouveau procédé étudié dans ce travail, fait appel à un adsorbent équipé d'un échangeur interne. Grâce à cet échangeur, il est possible de chauffer -par condensation de vapeur d'eau- ou de refroidir -par circulation d'eau- de manière indirecte l'adsorbent.

Deux parties composent l'approche expérimentale. La première est axée sur le comportement thermique de l'adsorbent. Malgré la présence de gradients thermiques radiaux, le chauffage de l'adsorbent peut être considéré comme rapide, et s'effectue simultanément sur toute la hauteur de la colonne. Les gradients thermiques axiaux sont quant à eux faibles avec des écarts de température inférieurs à 10 K entre le haut et le bas de l'adsorbent. Durant la phase d'adsorption, le débit d'eau limite l'échauffement du lit dû à l'adsorption des composés. La valeur de ce débit n'a pas d'influence sur les temps de perçage en opération unitaire. En cycle, une valeur de débit trop faible entraîne une dégradation des performances à cause d'une descente en température de l'adsorbent trop lente.

Dans le second volet de l'étude expérimentale, différents résultats sur des opérations de perçage, de désorption et de cycles en mono et multiconstituants (le dioxyde de carbone et/ou l'éthane étant les composés adsorbables) ont permis de montrer l'intérêt d'un tel adsorbent. En effet, du fait du chauffage indirect, seul un débit de purge réduit est requis pour la phase de désorption. Ce faible débit, associé à un chauffage simultané de l'ensemble de la colonne, contribue à l'obtention d'une sortie fortement enrichie en désorbat. Ainsi, pour une colonne initialement saturée avec 1% d'éthane, la fraction molaire moyenne en éthane durant la désorption est de 18%. Des bilans énergétiques systématiques sur les expériences montrent néanmoins que les consommations énergétiques spécifiques (quantité d'énergie nécessaire pour désorber 1 kg de désorbat) de ce nouveau procédé sont élevées par rapport aux valeurs de la littérature. Ce résultat s'explique par l'importance des pertes thermiques sur l'installation expérimentale (30% de l'énergie totale) et des faibles quantités adsorbées du fait du choix de l'éthane et du CO₂ comme composés adsorbables. Ces performances seraient sans doute différentes avec un adsorbent de taille industrielle, les pertes thermiques ne représentant alors que quelques pour cent de la consommation énergétique totale.

Un modèle numérique a également été présenté et validé. Deux objectifs étaient associés à l'utilisation de ce modèle : (1) la compréhension du comportement local de l'adsorbent et la comparaison avec un adsorbent adiabatique utilisé pour les cycles TSA classiques, et (2) la mise en évidence l'influence de différents paramètres caractéristiques de la gestion des cycles sur une large plage de valeur.

(1) De nombreuses différences de comportement avec l'adsorbent adiabatique ont pu être ainsi établies. Grâce au refroidissement du lit, l'influence de l'augmentation de température due à l'adsorption est limitée. En particulier, dans le cas du traitement de mélanges, l'adsorption du composé le plus fortement adsorbé se déroule à une température proche de la température de refroidissement du lit. Ainsi, la capacité d'adsorption pour ce composé n'est pas affectée par l'augmentation de température liée à l'adsorption du composé le plus faiblement adsorbé. L'emploi d'un adsorbent muni d'un échangeur limite également l'impact de la température d'entrée de l'alimentation. En effet, l'échangeur permet de refroidir le débit d'alimentation et donc de conserver des performances proches de celles obtenues pour une alimentation à basse température. Le refroidissement par l'échangeur permet enfin de

s'affranchir de l'influence de la température initiale du lit pour des cas où elle grève les performances de l'adsorbeur adiabatique. Du fait de la complexité des phénomènes mis en jeu pour le nouvel adsorbeur, un critère simplifié -car basé uniquement sur l'efficacité du refroidissement du lit par l'échangeur- est proposé. Bien que validé pour diverses conditions de fonctionnement en opération unitaire, il est apparu, lors de l'étude en cycle, que pour des températures élevées un pré-refroidissement était nécessaire alors que le critère était vérifié. Ce critère devra donc à terme être complété pour prendre en compte d'autres paramètres comme la capacité d'adsorption à température élevée.

En phase de désorption, contrairement à l'adsorbeur adiabatique, l'augmentation de la température de désorption permet de diminuer notablement le temps de désorption. En revanche, l'augmentation du débit de purge ne permet pas de diminution sensible du temps de désorption dans le cas du nouvel adsorbeur.

(2) Une plage de température de désorption a été recommandée pour nos conditions opératoires. Une température inférieure aboutit à une phase de désorption inefficace. Une température supérieure empêche, quant à elle, l'omission du pré-refroidissement. À l'intérieur de la plage, l'augmentation de la température de désorption conduit à une augmentation de la productivité et du taux de travail mais au prix d'une consommation énergétique accrue.

L'augmentation du débit de purge de régénération améliore les performances en terme de consommation énergétique et de productivité au détriment de l'enrichissement des composés. Au final, le choix du débit de purge doit se faire en fonction des contraintes d'utilisation.

Bien que les résultats présentés ici ne soient valables que dans le cas de notre application, les mêmes tendances devraient se retrouver pour d'autres conditions opératoires. En revanche, le calcul des plages de fonctionnement doit être effectué pour chaque nouveau cas, le comportement et les performances étant fortement dépendants de la composition de l'alimentation.

Deux pistes sont évoquées pour la poursuite de cette étude. Tout d'abord, du fait du chauffage par condensation de vapeur, la durée de la phase de désorption est largement plus courte que celle de la phase d'adsorption pour certaines conditions opératoires. De ce constat, un cycle de type 3 lits (1 lit en adsorption, 1 lit de garde et 1 lit en désorption) mais n'utilisant matériellement que deux lits est proposé. Pour une consommation énergétique par adsorbeur identique à celle obtenue pour un cycle à 1 lit, la consommation énergétique spécifique de ce nouveau cycle est inférieure de 27%. Ce nouveau cycle permet donc une meilleure utilisation de l'énergie. Pour compléter ces premiers résultats, la première étape serait la recherche des paramètres d'influence. La seconde consisterait à l'application de ce cycle à la capture de COV et au passage à l'échelle vers une installation de taille industrielle.

La deuxième porte sur l'utilisation du nouvel adsorbeur pour la capture de COV avec le toluène comme COV modèle. Les performances énergétiques obtenues sont de l'ordre de grandeur des procédés industriels de capture de COV par adsorption TSA classique. De plus, la phase de désorption permet d'obtenir une forte concentration avec un enrichissement de 160. Ce fort enrichissement résulte en une élévation de la température de rosée qui facilite la mise en place d'une étape de condensation pour la récupération du toluène. Ainsi, l'emploi d'eau du réseau est suffisant pour assurer la condensation du toluène alors qu'un groupe frigorifique est normalement nécessaire. L'étude de l'intégration globale de l'ensemble des procédés nécessaires à un traitement complet des COV (déshumidification, adsorption, condensation, etc.) constitue la poursuite naturelle de ce travail.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Basmadjian D. (1975)**, On the possibility of omitting the cooling step in thermal gas adsorption cycles, *Can. J. Chem. Eng.*, **53**, p. 234-238
- Basmadjian D., Ha K.D. et Pan C.Y. (1975a)**, Nonisothermal desorption by gas purge of single solutes from fixed-beds adsorbers. Part I Equilibrium theory, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **14**(3), p. 328-340
- Basmadjian D., Ha K.D. et Proulx D.P. (1975b)**, Nonisothermal desorption by gas purge of single solutes from fixed-beds adsorbers. Part II Experimental verification of equilibrium theory, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **14**(3), p. 340-347
- Basmadjian D. et Wright D.W. (1981)**, Non-isothermal sorption of ethane-carbon dioxide mixtures in beds of 5A molecular sieves, *Chem. Eng. Sci.*, **36**(5), p. 937-940
- Bonjour J., Mativet A., Chalfen J.B. et Meunier F. (2000)**, Identification du coefficient de transfert de chaleur par convection à travers un milieu poreux, *Proc. 3èmes Journées Tunisiennes sur les Écoulements et les Transferts (JTET 2000)*, Ste Tunisienne de Physique : Sfax, p. 167-171
- Bonjour J., Chalfen J.B. et Meunier F. (2002)**, Temperature swing adsorption process with indirect cooling and heating, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**(23), p. 5802-5811
- Bonjour J., Clause M. et Meunier F. (2003)**, Etude d'un procédé de capture de polluants par cycles TSA avec chauffage et refroidissement indirects. Partie 1 : analyse paramétrique des performances, *SFGP2003*, St Nazaire, 8 p.
- Bonjour J., Rocha L. A. O., Bejan A. et Meunier F. (2004)**, Dendritic fins optimization for a coaxial two-stream heat exchanger, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **47**(1), p. 111-124
- Bonnissel M., Luo L., et Tondeur D. (1998)**, Fast thermal swing adsorption using thermoelectric devices and new adsorbent, *Proc. 6th Conf. Fundamentals of Adsorption (FOA6)*, F. Meunier Editor (Elsevier), p. 1065-1070
- Bourdin V., Gray P.G., Grenier Ph. et Terrier, M.F (1998)**, An apparatus for adsorption dynamics studies using infrared measurement of the adsorbent temperature, *Rev. Sci. Inst.*, **69**(5), p. 2130-2136
- Clause M., Bonjour J. et Meunier M. (2002)**, Removal of pollutant mixtures from air streams with an indirect heating and cooling temperature swing adsorption process, *Proc. Air Pollution 2002 conf.*, Ségovie, 10 p.
- Clause M., Bonjour J. et Meunier M. (2003a)**, Influence of the presence of CO₂ in the feed of an indirect heating TSA process for VOC removal, *Adsorption*, **9**(1), p. 77-85
- Clause M., Bonjour J. et Meunier F. (2003b)**, Etude d'un procédé de capture de polluants par cycles TSA avec chauffage et refroidissement indirects. Partie 2 : analyse locale du comportement de l'adsorbent, *SFGP2003*, St Nazaire, 8 p.
- Cussler E.L. (1997)**, Diffusion, mass transfer in fluid systems, *Cambridge University Press, Cambridge*, 580 p.

- Dąbrowski A. (2001)**, Adsorption – from theory to practice, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **93**(3), p.135-224
- Da Silva F.A., Da Silva J. et Rodrigues A.E. (1999)**, A general package for the simulation of cyclic adsorption processes, *Adsorption*, **5**(3), p. 229-244
- Delage F. (2000)**, Échauffement des lits de charbon actif lors de l'adsorption de composés organiques volatils : étude expérimentale et modélisation, *Thèse de Doctorat, Université de Poitiers*, 279 p.
- Do D.D. (1998)**, Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, *Series on Chemical Engineering, Vol. 2, Imperial College Press, London*, 891 p.
- Grenier Ph., (2001)**, LIMIS-CNRS Orsay France, communication personnelle
- Huang C.C. et Fair J.R. (1988)**, Study of the adsorption and desorption of multiple adsorbates in a fixed bed, *AIChE J.*, **34**(11), p. 1861-1876
- Huang C.C. et Fair J.R. (1989)**, Parametric analysis of thermal swing cycles for multicomponent adsorption, *AIChE J.*, **35**(10), p. 1667-1677
- Humphrey J.L. et Keller G.E. (2001)**, Procédés de séparation, techniques, sélection, dimensionnement, *Dunod Industries Techniques, Paris*, 356 p.
- Hwang K.S., Jun J.H. et Lee W.K. (1995)**, Fixed-bed adsorption for bulk component system. Non equilibrium, non-isothermal and non adiabatic model, *Chem. Eng. Sci.*, **50**(5), p. 813-825
- Ko D., Kim M., Moon I. et Choi D. (2001)**, Novel thermal swing adsorption process with a cooling jacket for benzene-toluene-p-xylene purification, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**(22), p. 4973-4982
- Ko D., Kim M., Moon I. et Choi D. (2002)**, Analysis of purge gas temperature in cyclic TSA process, *Chem. Eng. Sci.*, **57**(1), p. 179-195
- Kumar R. et Dissinger G.R. (1986)**, Nonequilibrium, nonisothermal desorption of single adsorbate by purge, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **25**(2), p. 456-464
- Leavitt F.W. (1962)**, Non-isothermal adsorption in large fixed bed, *Chem. Eng. Prog.*, **58**(8), p. 54-59
- Le Cloirec P. (1998)**, Les composés organiques volatiles dans l'environnement, *Lavoisier Tec&Doc, Paris*, 735 p.
- LeVan M.D. et Schweiger T.A.J. (1989)**, Steam regeneration of adsorption beds: theory and experiments, *Proc. 3rd Conference on Fundamentals of Adsorption (FOA3), Engineering Foundation: New-York*, p. 487-496
- Mativet A., (1997)**, Étude expérimentale d'un procédé de chauffage et de refroidissement par changement de phase du fluide caloporteur, *Thèse de Doctorat, Université de Paris XI*, 202 p.

- Mativet A., Meunier F., Chalfen J.B. et Marvillet C. (1999)**, Experimental study of heat transfer during film condensation in transient conditions in a vertical smooth tube, *Exp. Heat Transfer*, **12**(3), p. 247-263
- Mersmann A., Fill B., Hartmann R. et Maurer S. (2000)**, The potential of energy saving by gas-phase adsorption, *Chem. Eng. Technol.*, **23**(11), p. 937-944
- Myers A.L. et Prausnitz J.M. (1965)**, Thermodynamics of mixed-gas adsorption, *AIChE J.*, **11**(1), p. 121-127
- O'Brien J.A. et Myers A.L. (1984)**, Physical adsorption of gases on heterogeneous surfaces, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **80**, p.1467-1477
- O'Brien J.A. et Myers A.L. (1985)**, Rapid calculations of multicomponent adsorption equilibria from pure isotherm data, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**(4), p. 1188-1191
- O'Brien J.A. et Myers A.L. (1988)**, A comprehensive technique for equilibrium calculations in adsorbed mixtures: the generalized FastIAS method, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**(11), p. 2085-2092
- Pan C.Y., et Basmadjian D. (1967)**, Constant-pattern adiabatic fixed-bed adsorption, *Chem. Eng. Sci.*, **22**(3), p. 285-297
- Pan C.Y. et Basmadjian D. (1970)**, An analysis of adiabatic sorption of single solutes in fixed beds: pure thermal wave formation and its practical implications, *Chem. Eng. Sci.*, **25**(11), p. 1653-1664
- Pan C.Y. et Basmadjian D. (1971)**, An analysis of adiabatic sorption of single solutes in fixed beds: equilibrium theory, *Chem. Eng. Sci.*, **26**(1), p. 45-57
- Patankar S.V. (1980)**, Numerical heat transfer and fluid flow, *Series in computational methods in mechanics and thermal sciences*, Taylor & Francis, New-York, 197 p.
- Perry R.H. (1997)**, Perry's chemical engineer's handbook 7th ed, *Chemical Engineering Series*, McGraw-Hill, New-York, 2623 p.
- Ratto M., Lodi G. et Costa P. (1996)**, Sensivity analysis of a fixed-bed gas-solid TSA: the problem of design with uncertain model, *Sep. Technol.*, **6**(4), p. 235-245
- Reichle D., Houghton J., Kane B. et Ekmann J. (1999)**, Carbon sequestration research and development, *US Department of Energy report*
- Rhee H.K. et Amundson N.R. (1970)**, An analysis of an adiabatic adsorption column: Part II. Adiabatic adsorption of a single solute, *Chem. Eng. J.*, **1**(4), p. 279-290
- Rhee H.K., Heerdt E.D. et Amundson N.R. (1970)**, An analysis of an adiabatic adsorption column: Part I. Theoretical development, *Chem. Eng. J.*, **1**(3), p. 241-254

- Richter E., Schütz W. et Myers A.L. (1989)**, Effect of adsorption equation on prediction of multicomponent adsorption equilibria by the ideal adsorbed solution theory, *Chem. Eng. Sci.*, **44**(8), p. 1609-1616
- Ruthven D.M. (1984)**, Principles of adsorption and adsorption processes, *John Wiley & Sons, New-York*, 433 p.
- Salden A., T. Boger et G. Eigenberger (1998)**, “Combined vacuum and temperature swing adsorption process for the removal and recovery of organic components from waste-air systems”, *Proc. 6th Conf. Fundamentals of Adsorption (FOA6)*, F. Meunier Editor (Elsevier) p. 915-920
- Saysset S. (1999)**, Procédé d’adsorption sur adsorbant carboné avec régénération thermique par effet joule direct, *Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine*, 225 p.
- Schork J.M. et Fair J.R. (1988)**, Parametric analysis of thermal regeneration of adsorption beds, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**(8), p. 457-469
- Sircar S., Kumar R. et Anselmo K.J. (1983)**, Effects of column nonisothermality or nonadiabaticity on the adsorption breakthrough curves, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **22**(1), p. 10-15
- Sircar S. et Kumar R. (1983)**, Adiabatic adsorption of bulk binary gas mixtures: analysis by constant pattern model, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **22**(2), p. 271-280
- Sircar S. et Kumar R. (1985)**, Equilibrium theory for adiabatic desorption of bulk binary gas mixtures by purge, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**(2), p. 358-364
- Sircar S. et Myers A.L. (1985)**, Gas adsorption operations: equilibrium, kinetics, column dynamic and design, *Adsorpt. Sci. Technol.*, **2**, p. 69-87
- Schweiger T.A.J. et LeVan M.D. (1993)**, Steam regeneration of solvent adsorbers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**(10), p. 2418-2429
- Sun L.M. et Meunier F. (2003)**, Adsorption, aspects théoriques, *Techniques de l’ingénieur*, **JP(J2730)**, 16 p.
- Yang R.T. (1997)**, Gas separation by adsorption processes, *Series on Chemical Engineering, Vol. 1, Imperial College Press, London*, 352 p.
- Yun J.H., Choi D.K. et Moon H. (2000)**, Benzene adsorption and hot purge regeneration in activated carbon beds, *Chem. Eng. Sci.*, **55**(22), p. 5857-5872

ANNEXE A.1

Conditions opératoires pour le chromatographe en phase gaz

Matériel de détection

- Chromatographe Hewlett-Packard 5890 Series II associé à un intégrateur Hewlett-Packard 3396 series III
- Colonne garnie SUPELCO HaySep D de longueur 2 mètres et de diamètre interne 0,75 mm.
- détecteur de type TCD (Thermal Conductivity Detector)

Conditions opératoires

gaz vecteur : azote (débit 24 ml/min)

L'azote plutôt que l'hélium a été retenu comme gaz vecteur du chromatographe afin que l'azote présent dans les échantillons prélevés sur la colonne ne soit pas détecté. Ainsi, les chromatogrammes obtenus sont simplifiés.

Les différents paramètres et temps de rétention sont résumés dans le tableau suivant :

Composés séparés	CO ₂ /C ₂ H ₆
Température du four	100 °C
Température du détecteur	150 °C
Fréquence d'échantillonnage	2,5 min
Durée de l'analyse	2 min
Temps de rétention	
CO ₂	1 min
C ₂ H ₆	1,3 min

ANNEXE A.2

Résultats expérimentaux complémentaires en monoconstituant

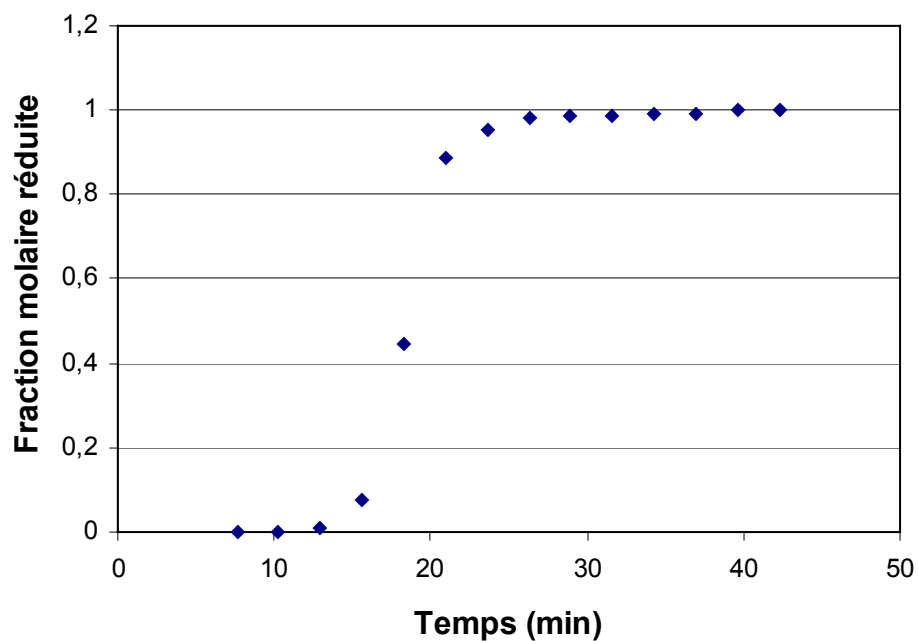


Figure A.2.1 : Perçage 1% CO₂ – 20 NL/min (fraction molaire)

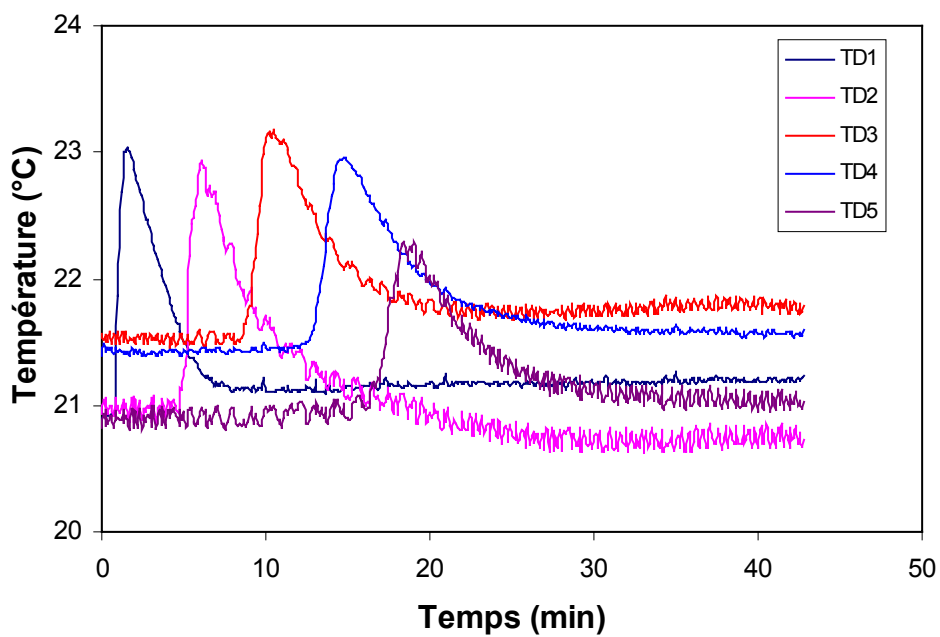


Figure A.2.2 : Perçage 1% CO₂ – 20 NL/min (températures)

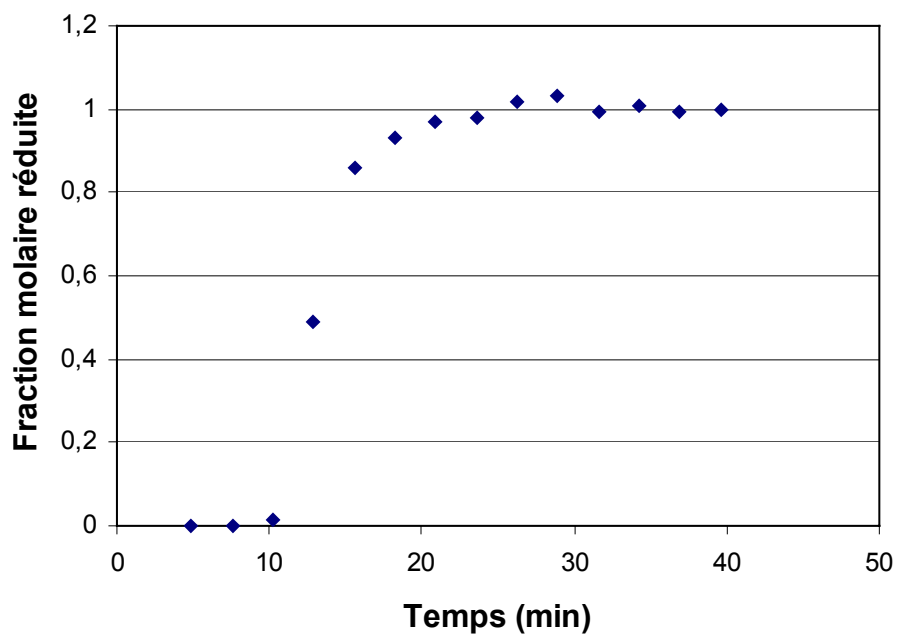


Figure A.2.3 : Perçage 10% CO₂ – 20 NL/min (fraction molaire)

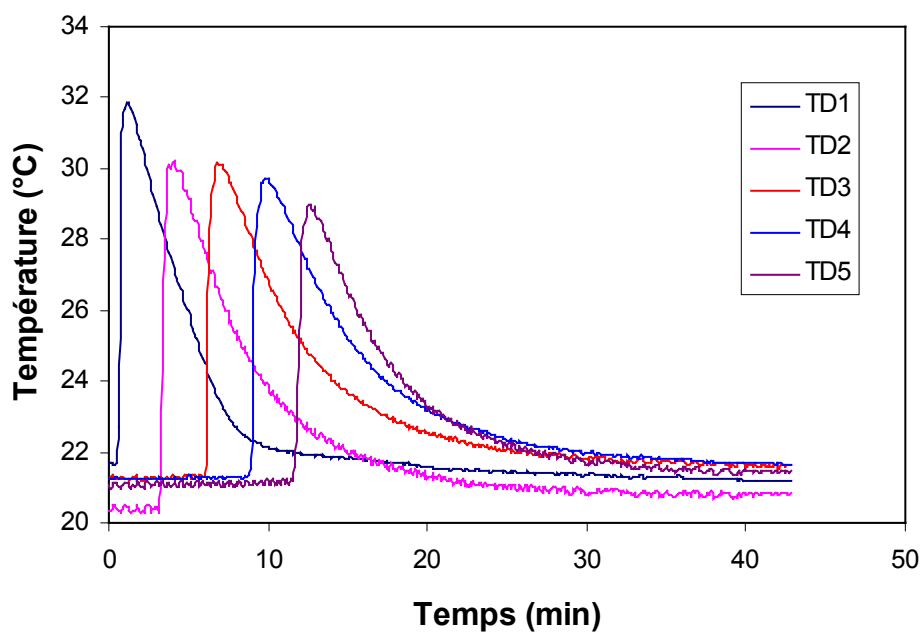


Figure A.2.4 : Perçage 10% CO₂ – 20 NL/min (températures)

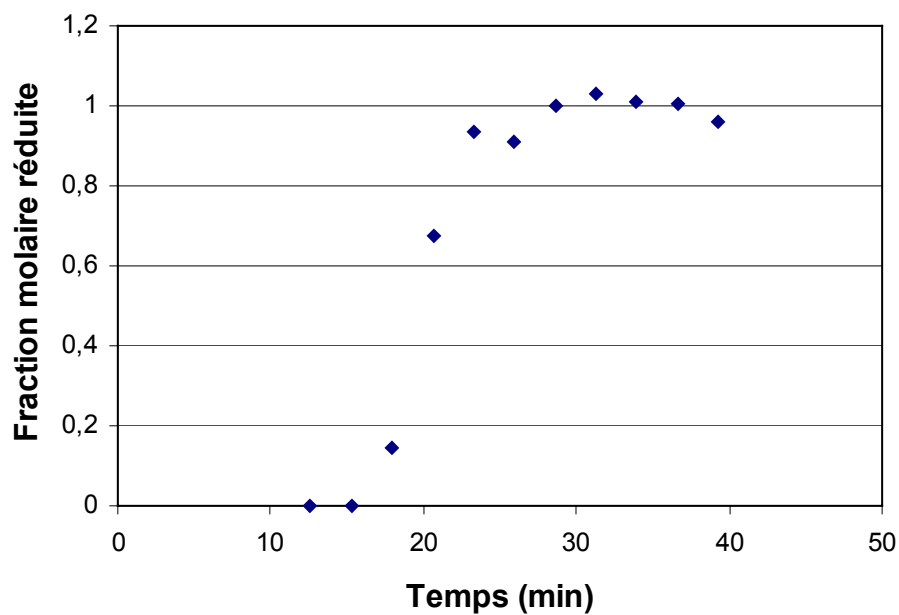


Figure A.2.5 : Perçage 350 ppm CO₂ – 20 NL/min (fraction molaire)

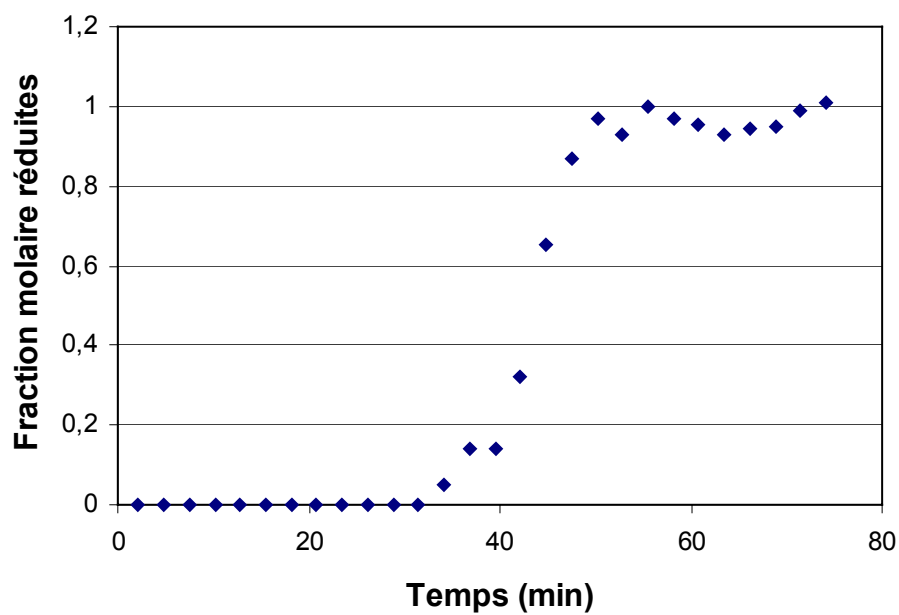


Figure A.2.6 : Perçage 350 ppm CO₂ – 10 NL/min (fractions molaires)

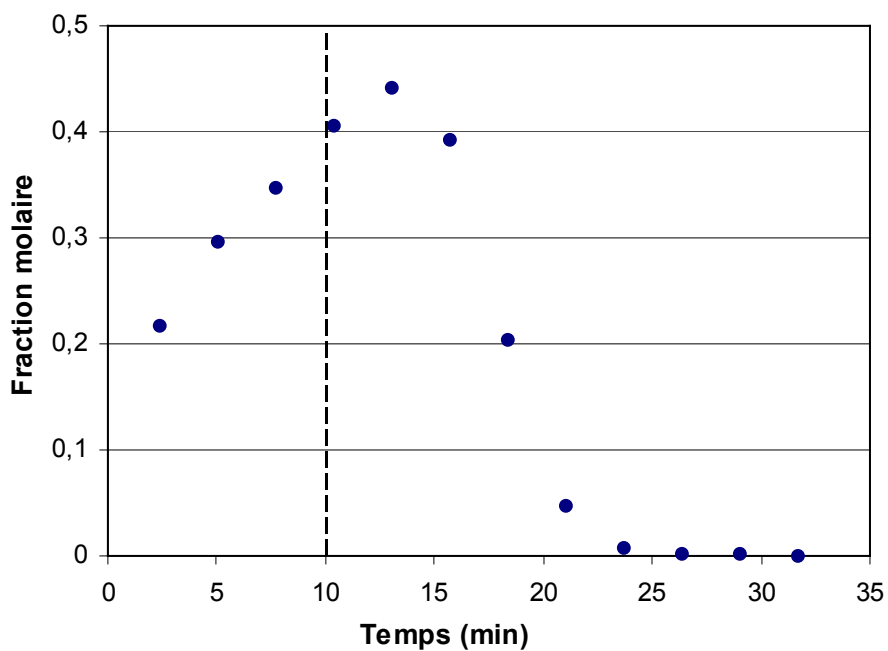


Figure A.2.7 : Désorption d'un lit saturé à 350 ppm CO₂ (chauffage continu)

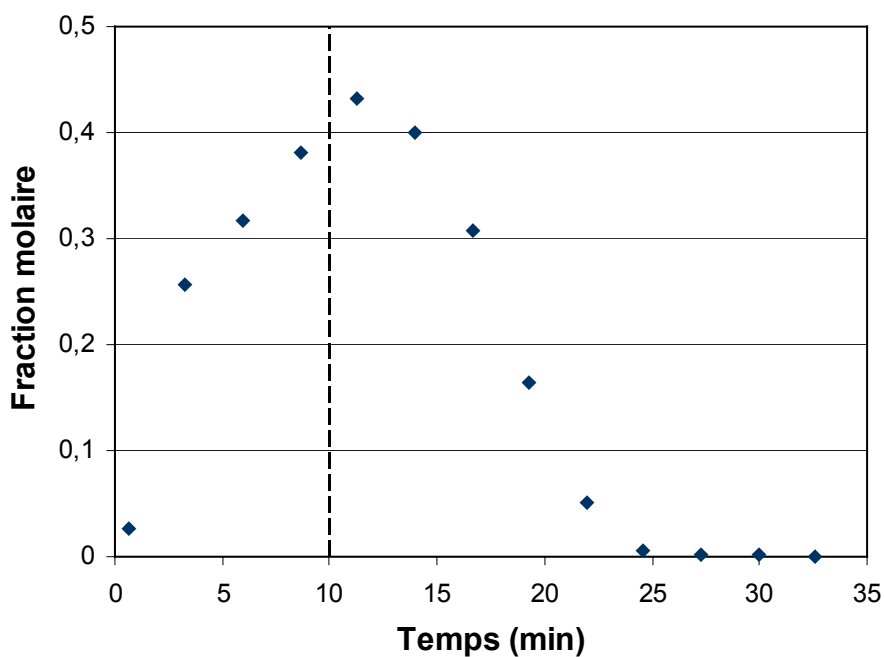


Figure A.2.8 : Désorption d'un lit saturé à 350 ppm CO₂ (chauffage arrêté après le pré-chauffage)

ANNEXE A.3

**Calcul de la consommation énergétique d'une machine
thermodynamique réversible effectuant la séparation de deux gaz**

La figure A.3.1 représente un système thermodynamique réversible permettant de séparer un flux (1) composé d'un mélange gazeux (A+B) en un flux (2) comportant A et B, avec A concentré, et un flux (3) ne comportant que B. Les pressions et températures en entrée et en sortie sont égales (P_0 et T_0). Ce système fonctionne entre deux sources de température T_0 et T_1 avec $T_0 < T_1$.

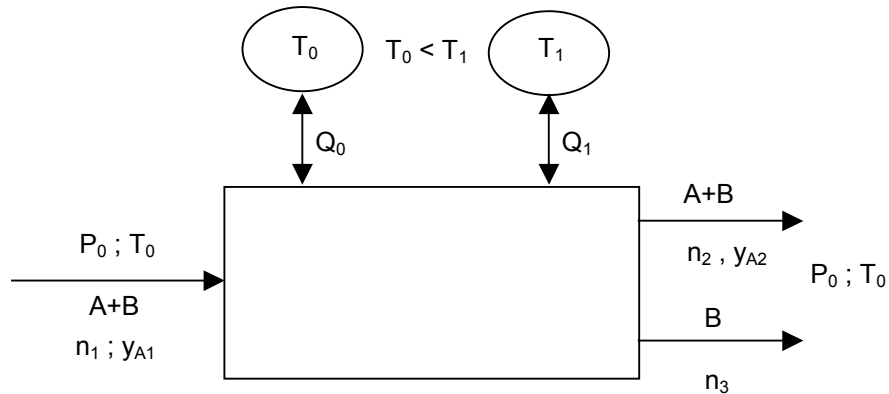


Figure A.3.1 : Schéma d'un système thermodynamique permettant la séparation d'un flux gazeux bi-constituant en un flux monoconstituant et un flux bi-constituant

En régime permanent, le premier principe appliqué à ce système se met sous la forme suivante :

$$Q_0 + Q_1 + \sum_{e,s} (n\bar{h})_{e,s} = 0 \quad (\text{A.3.1})$$

De plus, les pressions et températures en entrée/sortie étant égales, le bilan des flux enthalpiques de ce système est nul $\left(\sum_{e,s} (n\bar{h})_{e,s} = 0 \right)$.

Le deuxième principe s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_1}{T_1} + \sum_{e,s} (n\bar{s})_{e,s} + \Delta S_{\text{irr}} = 0 \quad (\text{A.3.3})$$

Comme on cherche l'énergie minimale nécessaire à la séparation, les différentes transformations se feront de manière réversible ($\Delta S_{\text{irr}} = 0$). On obtient :

$$\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_1}{T_1} = n_{B2}\bar{s}_{B2} + n_{A2}\bar{s}_{A2} + n_{B3}\bar{s}_{B3} - n_{A1}\bar{s}_{A1} - n_{B1}\bar{s}_{B1} \quad (\text{A.3.4})$$

Comme $n_{A1} = n_{A2}$ et que $n_{B3} = n_{B1} - n_{B2}$, l'équation (A.3.4) peut se mettre sous la forme :

$$\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_1}{T_1} = n_{A1}(\bar{s}_{A2} - \bar{s}_{A1}) + n_{B1}(\bar{s}_{B3} - \bar{s}_{B1}) + n_{B2}(\bar{s}_{B2} - \bar{s}_{B3}) \quad (\text{A.3.5})$$

En prenant comme hypothèse que les gaz se comportent comme des gaz parfaits idéaux, on peut écrire :

$$d\bar{s} = \bar{c}_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \quad (\text{A.3.6})$$

soit

$$\bar{s}_{i,e} - \bar{s}_{i,s} = \bar{c}_p \ln \frac{T_e}{T_s} - R \ln \frac{P_{i,e}}{P_{i,s}} \quad (\text{A.3.7})$$

comme pour le système étudié $T_e = T_s = T_0$ et que $P_{i,e-s} = y_{i,e-s}P$ on obtient :

$$\bar{s}_{i,e} - \bar{s}_{i,s} = -R \ln \frac{y_{i,e}}{y_{i,s}} \quad (\text{A.3.8})$$

En remplaçant dans (A.3.5), on obtient :

$$\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_1}{T_1} = -R \left(n_{A1} \ln \frac{y_{A2}}{y_{A1}} + n_{B1} \ln \frac{y_{B3}}{y_{B1}} + n_{B2} \ln \frac{y_{B2}}{y_{B3}} \right) \quad (\text{A.3.9})$$

De plus, on a :

$$\begin{aligned} y_{B3} &= 1 ; y_{B1} = 1 - y_{A1} ; y_{B2} = 1 - y_{A2} \\ n_{A1} &= y_{A1} n_1 ; n_{B1} = (1 - y_{A1}) n_1 ; n_{B2} = (1 - y_{A2}) \frac{y_{A1}}{y_{A2}} n_1 \end{aligned} \quad (\text{A.3.10})$$

soit :

$$Q_0 = T_0 \left(-\frac{Q_1}{T_1} + R n_1 F(y_{A1}, y_{A2}) \right) \quad (\text{A.3.11})$$

avec

$$F(y_{A1}, y_{A2}) = \left(y_{A1} \ln \frac{y_{A1}}{y_{A2}} + (1 - y_{A1}) \ln(1 - y_{A1}) + (1 - y_{A2}) \frac{y_{A1}}{y_{A2}} \ln \frac{1}{(1 - y_{A2})} \right) \quad (\text{A.3.12})$$

En substituant Q_0 dans (A.3.1) par son expression déduite du second principe (A.3.11), on a :

$$\frac{Q_1}{n_1} = \frac{-RT_0 F(y_{A1}, y_{A2})}{\left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right)} \quad (\text{A.3.13})$$

ANNEXE A.4

Résultats expérimentaux complémentaires en multiconstituants

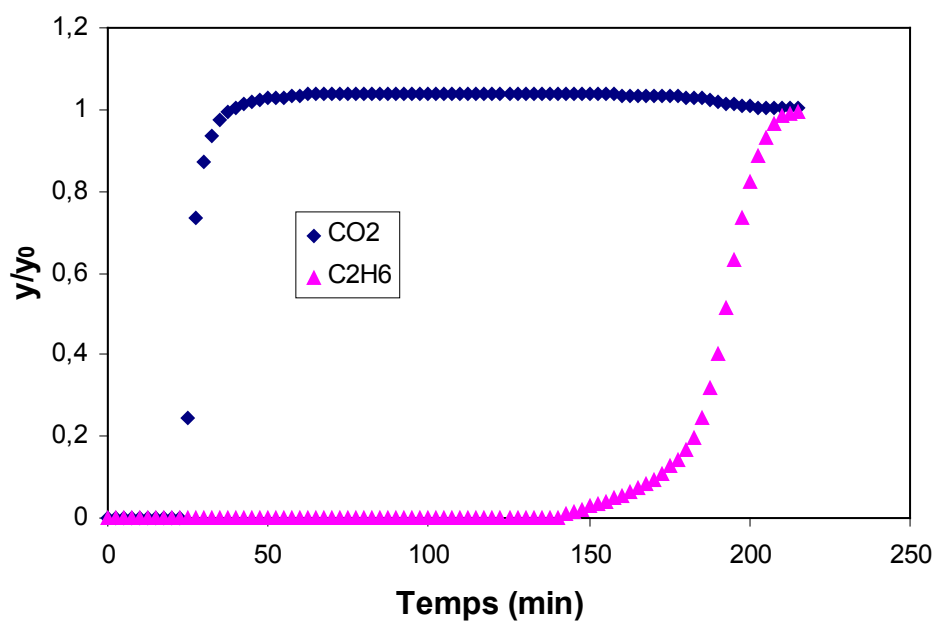


Figure A.4.1 : Perçage 10% CO_2 – 1% C_2H_6 , 10 NL/min (fraction molaire)

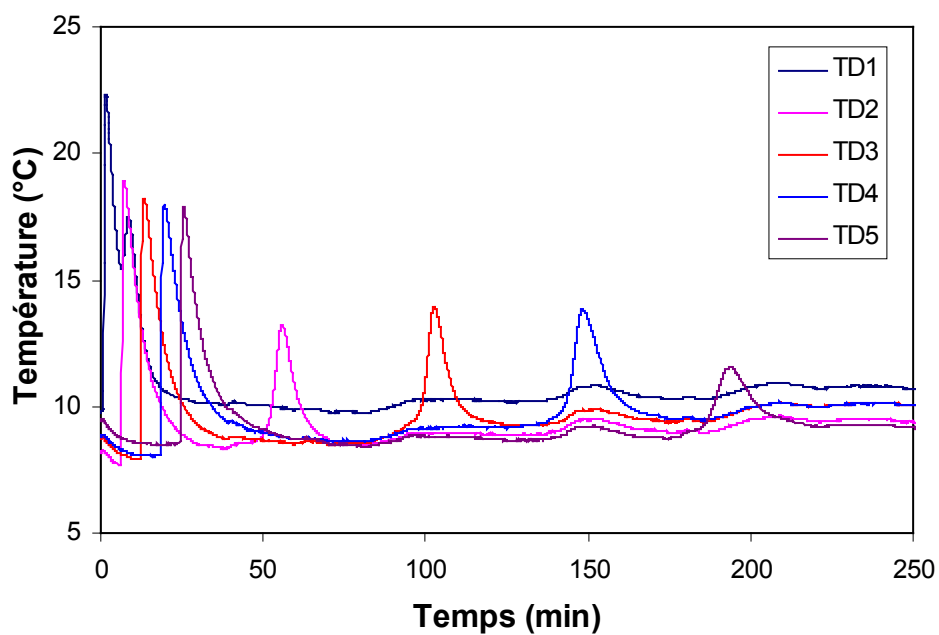


Figure A.4.2 : Perçage 30% CO_2 – 1% C_2H_6 , 10 NL/min (températures)

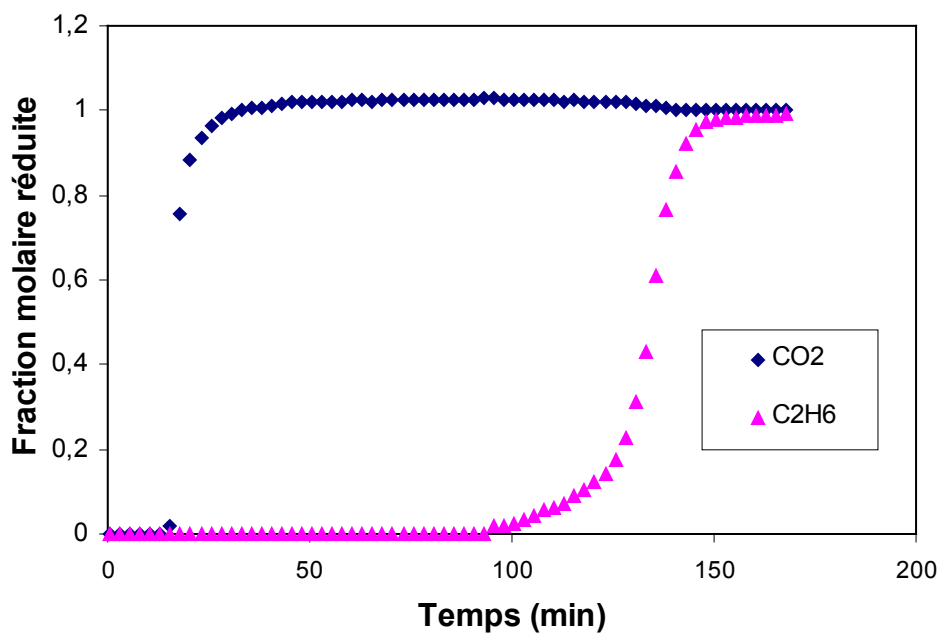


Figure A.4.3 : Perçage 30% CO₂ – 1% C₂H₆, 10 NL/min (fraction molaire)

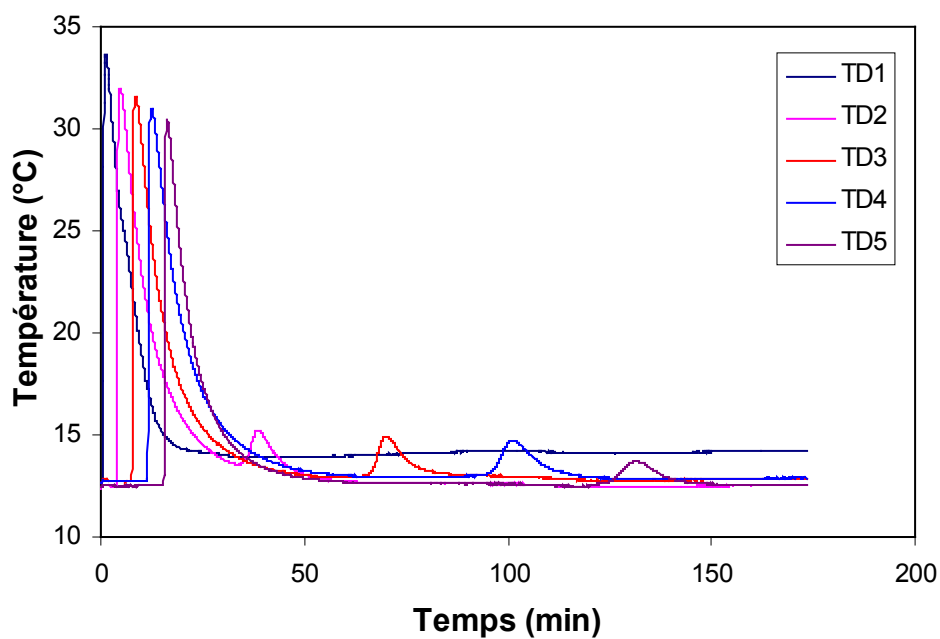


Figure A.4.4 : Perçage 30% CO₂ – 1% C₂H₆, 10 NL/min (températures)

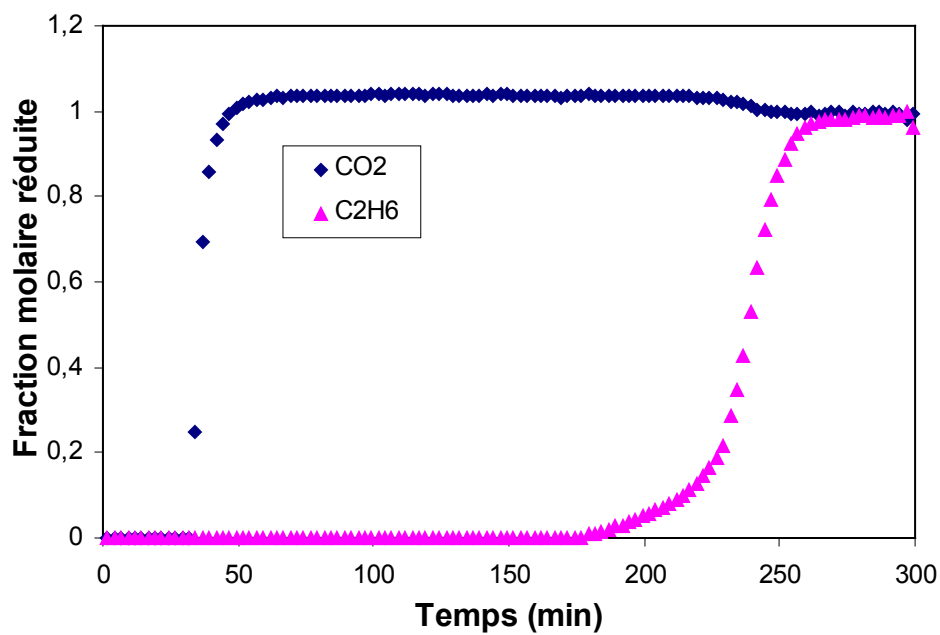


Figure A.4.5 : Perçage 5% CO₂ – 1% C₂H₆, 10 NL/min (fraction molaire)

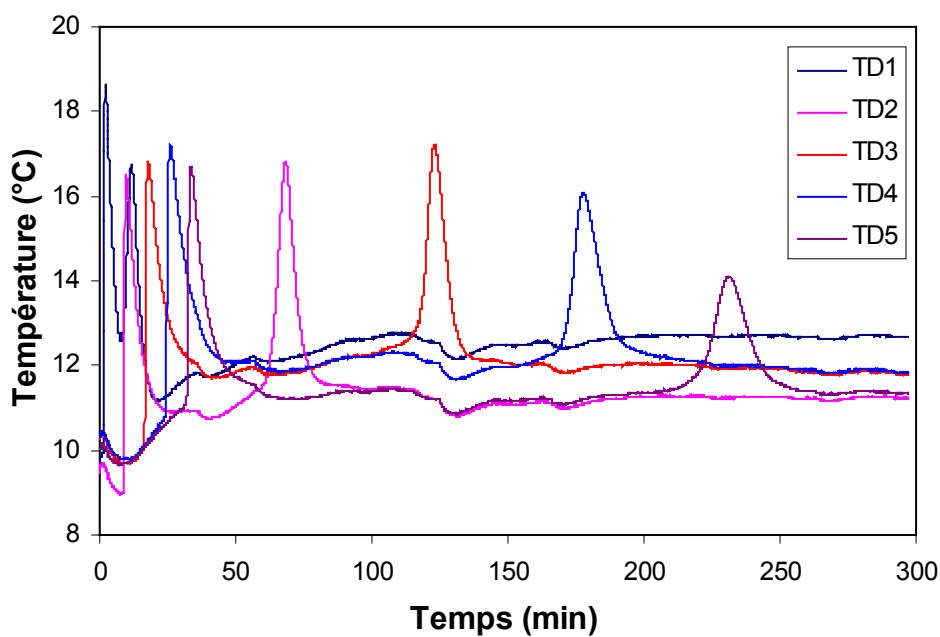


Figure A.4.6 : Perçage 5% CO₂ – 1% C₂H₆, 10 NL/min (températures)

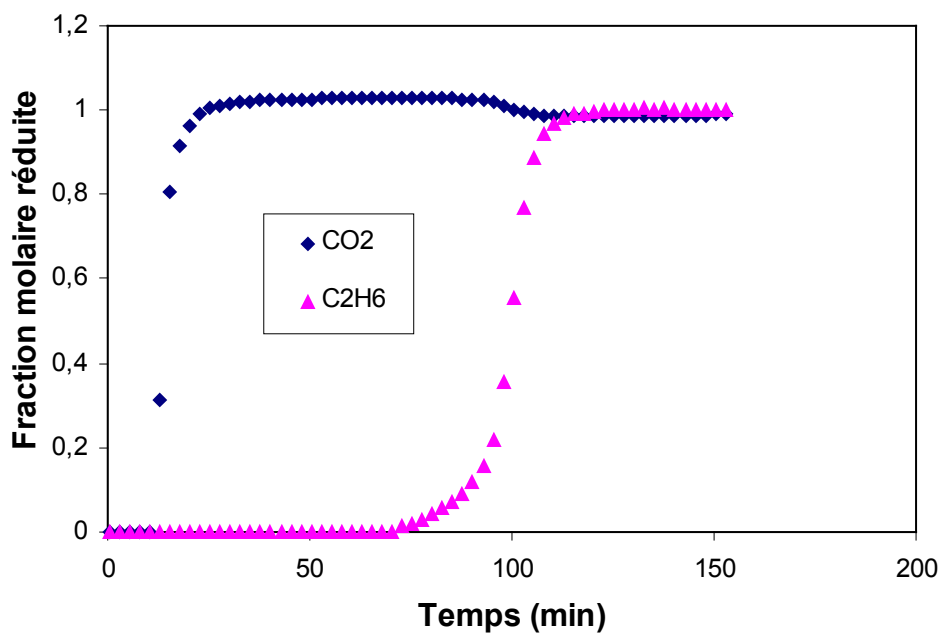


Figure A.4.7 : Perçage 10% CO₂ – 1% C₂H₆, 20 NL/min (fraction molaire)

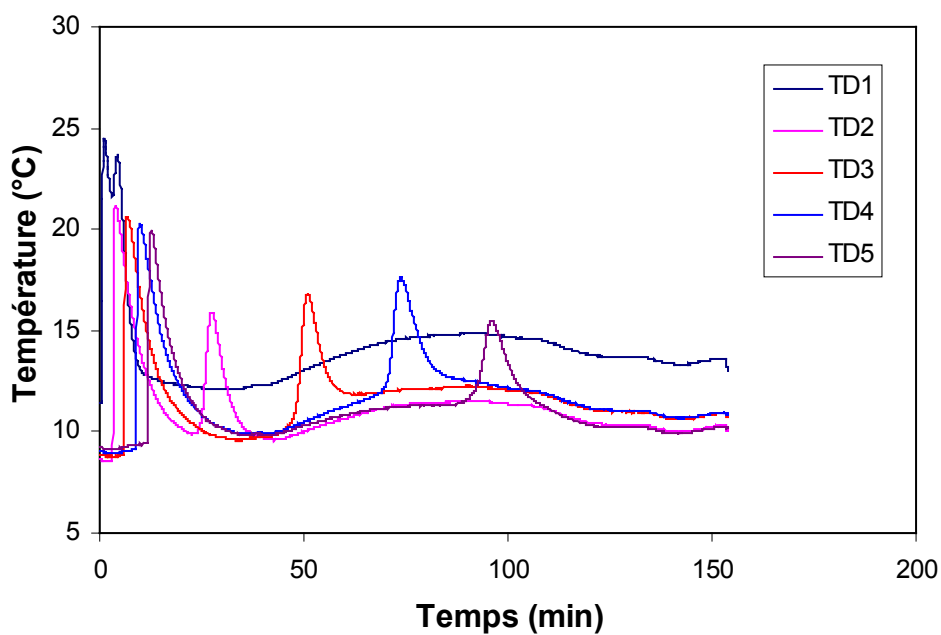


Figure A.4.8 : Perçage 10% CO₂ – 1% C₂H₆, 20 NL/min (températures)

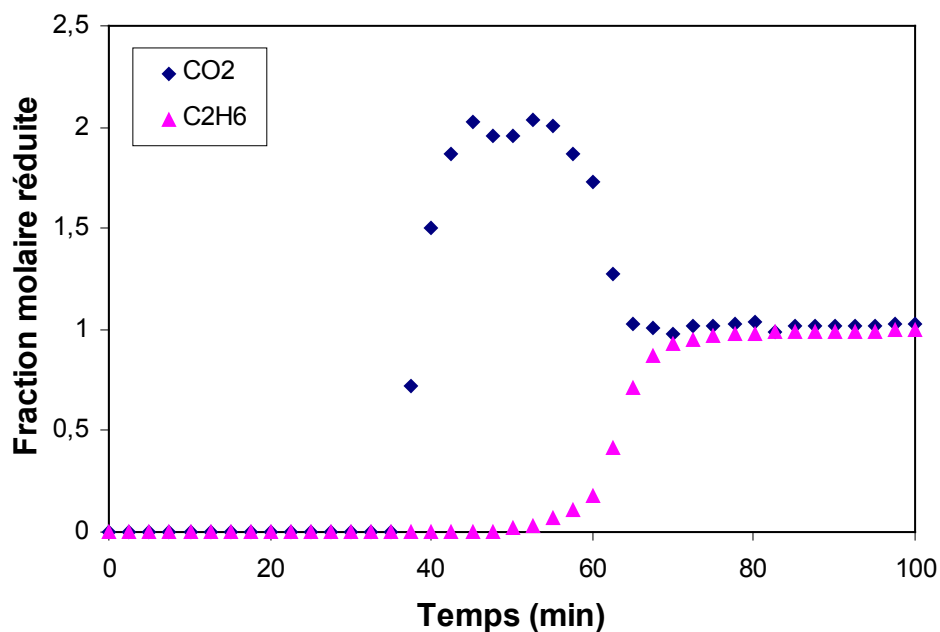


Figure A.4.9 : Perçage 1% CO₂ – 10% C₂H₆, 10 NL/min (fraction molaire)

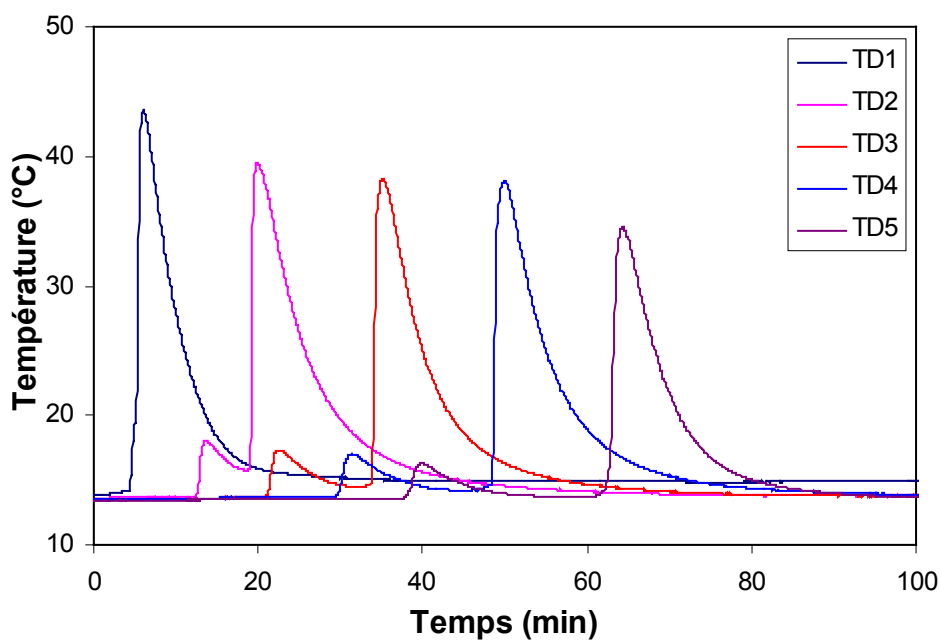


Figure A.4.10 : Perçage 1% CO₂ – 10% C₂H₆, 10 NL/min (températures)

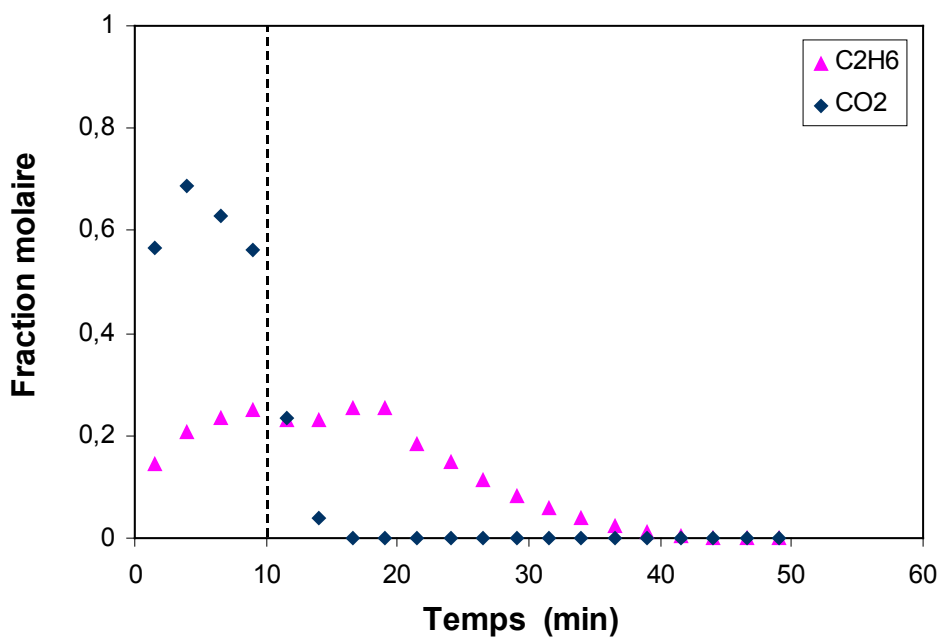


Figure A.4.12 : Désorption d'un lit saturé à 10% CO₂ - 1% C₂H₆ (des#1)

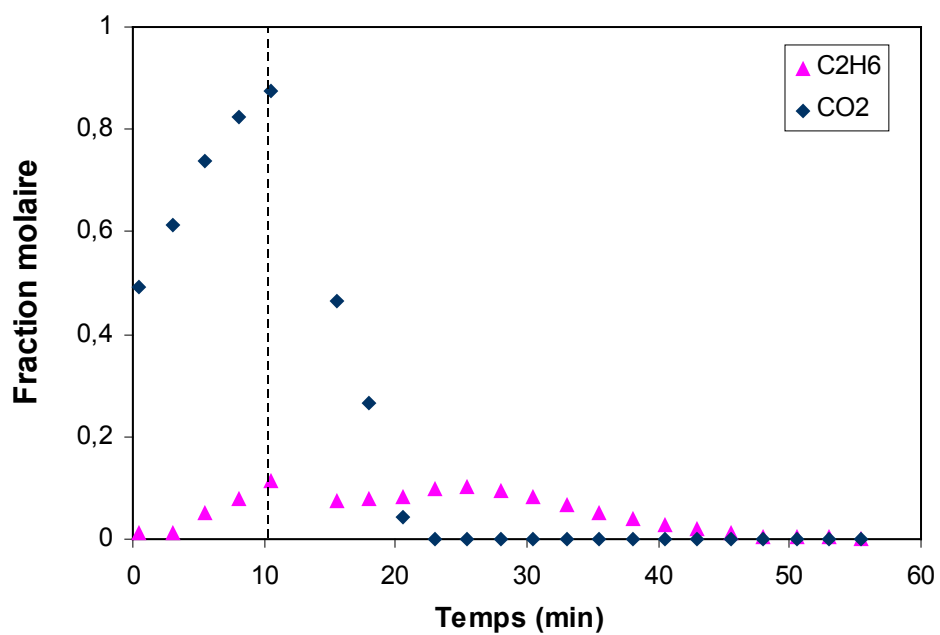


Figure A.4.13 : Désorption d'un lit saturé à 30% CO₂ - 1% C₂H₆ (des#1)

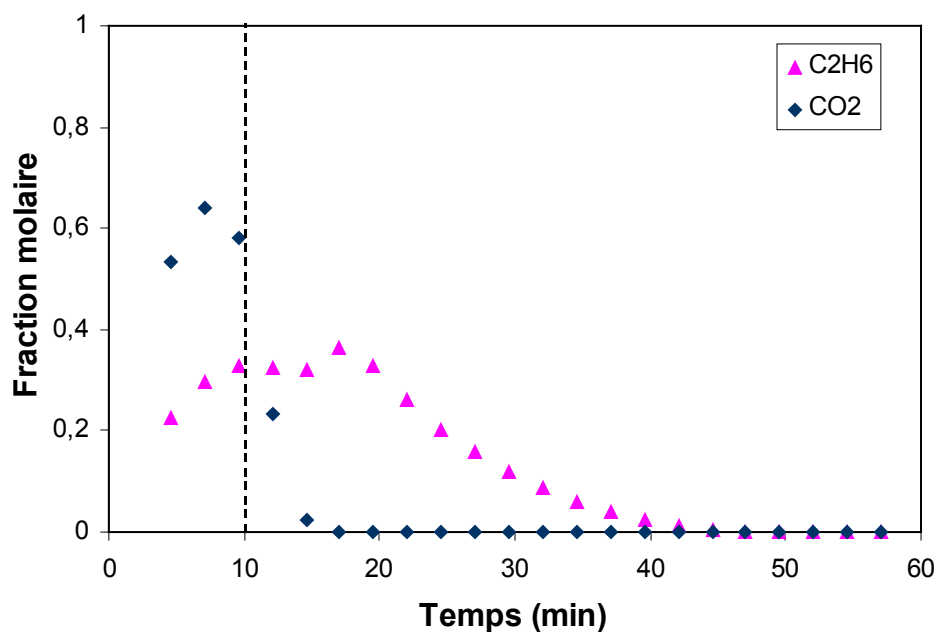


Figure A.4.14 : Désorption d'un lit saturé à 5% CO₂ - 1% C₂H₆ (des#1)

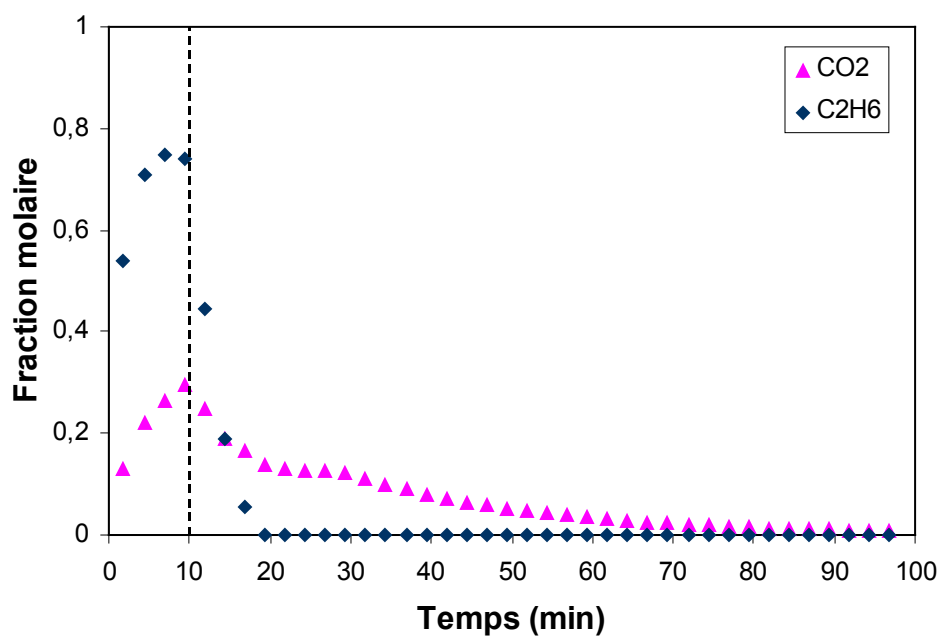


Figure A.4.15 : Désorption d'un lit saturé à 10% CO₂ - 1% C₂H₆ (des#2)

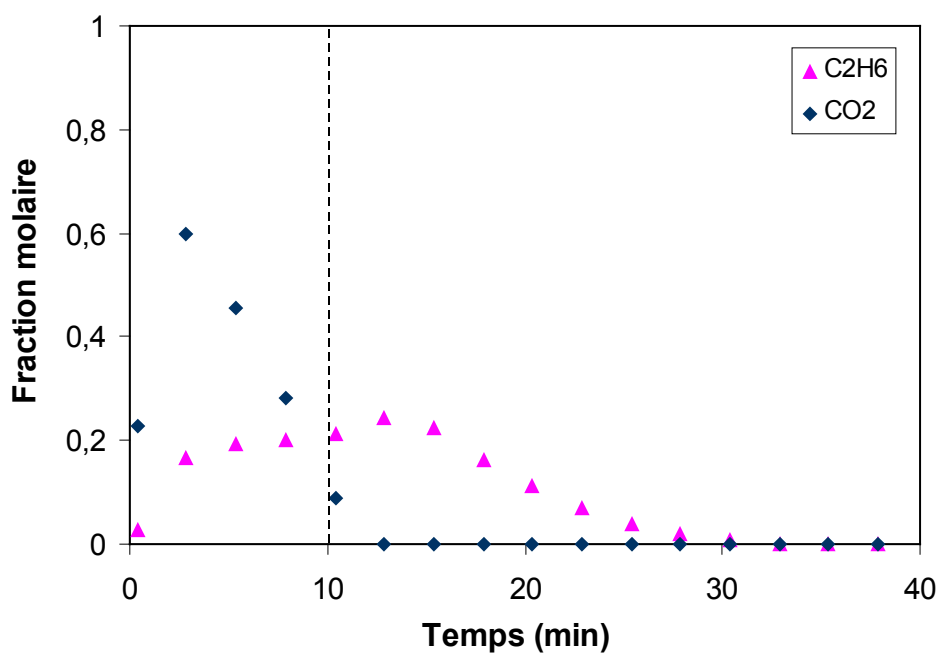


Figure A.4.16 : Désorption d'un lit saturé à 10% CO₂ - 1% C₂H₆ (des#3)

ÉTUDE D'UN PROCÉDÉ D'ADSORPTION TSA (Temperature Swing Adsorption) À CHAUFFAGE ET REFROIDISSEMENT INDIRECTS

Résumé

Ce travail concerne l'utilisation d'un nouveau procédé TSA (Temperature Swing Adsorption) pour le traitement d'effluents gazeux. Ce nouveau procédé fait appel à un adsorbent équipé d'un échangeur interne. La phase de chauffage (désorption), est assurée par condensation de vapeur d'eau tandis que lors du refroidissement (adsorption), de l'eau du réseau circule dans l'échangeur. Une étude expérimentale en mono et multiconstituants (CO_2 et/ou C_2H_6) a permis de mettre en évidence l'intérêt d'un chauffage rapide de l'adsorbent pour obtenir un enrichissement important des produits désorbés. Le comportement local de ce nouvel adsorbent a été comparé à celui d'un adsorbent TSA conventionnel au moyen d'un modèle numérique préalablement validé à partir d'expériences. En phase d'adsorption, la température d'alimentation et de la température initiale du lit n'ont que peu d'influence sur les performances du nouvel adsorbent. En phase de désorption, une température de chauffage élevée aboutit à une diminution de la durée de l'étape, contrairement au cas d'un adsorbent conventionnel. Grâce à une étude paramétrique effectuée pour des cycles, une plage de conditions opératoires (température de désorption, débits de purge) a été déterminée pour une application spécifique. Enfin, une pré-étude sur la capture de toluène a été réalisée en vue d'évaluer l'utilité de ce procédé pour la capture de composés organiques volatils (COV). Le fort enrichissement (160) obtenu en désorption permet d'augmenter la température de rosée et ainsi de faciliter sa récupération.

Mots clés : Adsorption, TSA, multiconstituants, modélisation numérique, comportement local

STUDY OF AN INDIRECT HEATING AND COOLING TSA (Temperature Swing Adsorption) PROCESS

Abstract

This work deals with a new TSA (Temperature Swing Adsorption) process for gas purification or recovery. This new process uses an adsorbent equipped with an internal heat exchanger. The heating step (desorption) is achieved by steam condensation. During the cooling step (adsorption), city network water circulates through the heat exchanger. An experimental study with mono or multicomponent (CO_2 and/or C_2H_6) feeds showed that, owing to a fast heating of the adsorbent, highly concentrated products are recovered at the outlet. The local behavior of this new adsorbent was compared with that of a conventional TSA adsorbent by means of numerical simulation, which was firstly validated from experimental results. During the adsorption step, the feed temperature and the initial bed temperature have only minor influence on the new adsorbent performances. During the desorption step, a high heating temperature results in a short step duration, contrarily to the conventional adsorbent case. Thanks to a parametric study on cycle operations, a range of operating conditions (desorption temperature, purge flow rate) was defined for one specific application. Lastly, a feasibility study on toluene capture was achieved in order to evaluate the potential of this new process for the volatile organic compound (VOC) removal. The high enrichment (160) obtained during desorption, allows to increase the dewpoint temperature, which will facilitate the final VOC recovery.

Keywords: Adsorption, TSA, multicomponent, numerical study, local behavior