Nancy-Université
INPL

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.
Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur au même titre que sa version papier. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.
D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite entraîne une poursuite pénale.

Contact SCD INPL : scdinpl@inpl-nancy.fr

LIENS

Code de la propriété intellectuelle. Articles L 122.4
Code de la propriété intellectuelle. Articles L 335.2 – L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES
LABORATOIRES DES SCIENCES DU GÉNIE CHIMIQUE

THESE
présentée par

LETTAT Kader

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

École doctorale RP2E
Spécialité : Génie des Procédés

ADSORPTION MULTI-COMPOSANT DANS LES ZÉOLITHES :

Caractérisation par méthode cyclique de la co-diffusion d'isomères mono- et di-branchés de l'hexane sur silicalite en présence d'un composé à cinétique lente.

Jury :

Rapporteurs :	G. BARON
	A. RODRIGUES
Examinateurs :	M. MAZOTTI
	M. BAILLY
	E. JOLIMAITRE
	M. TAYAKOUT-FAYOLLE
	D. TONDEUR

Soutenance prévue le 05/12/2008

RESUME

Adsorption multi-composant dans les zéolithes :
Caractérisation par méthode cyclique de la co-diffusion d'isomères mono- et di-branchés de l'hexane sur silicalite en présence d'un composé à cinétique lente.

L'objectif de cette thèse est de développer une méthode expérimentale permettant de mesurer simultanément des coefficients de co-diffusion dans les zéolithes, pour des mélanges de paraffines en C6 mono et di-branchées, dont les cinétiques de diffusion sont très différentes. Les espèces sont le 2- et le 3-methyl-pentane (2MP et 3MP) et le 2-2- et le 2-3-dimethyl-butane (22DMB et 23DMB) et l'adsorbant est une silicalite. Cette méthode est basée sur la réponse en sortie d'un lit fixe d'adsorbant à une variation cyclique de la composition à son entrée. La conception d'un modèle faisant intervenir des paramètres cinétiques et thermodynamiques a également être effectuée afin de simuler les courbes de perçages des différents constituants en mélange et sur plusieurs cycles.

Les conditions expérimentales sont proches des conditions industrielles, à savoir en phase liquide et à fort taux de remplissage de l'adsorbant (185°C et 35 bars) L'écriture d'un modèle de diffusion, basé sur l'équation de Maxwell-Stefan appliquée au "Dusty Gas Model", dans ces conditions de fonctionnement, implique d'introduire des grandeurs volumiques qui permettent de redéfinir les contraintes liées à la saturation de l'adsorbant. De plus, tout en conservant la simplicité du modèle "Single File Diffusion" (pas de contre-diffusion microporeuse), nous avons montré que la prise en compte d'un flux volumique relatif associé au solide permet de conserver l'indépendance des coefficients de diffusion dans le cristal

Les simulations des courbes de perçage – sur un seul cycle pour les molécules rapides et sur plusieurs cycles pour les molécules lentes – indiquent que les coefficients de diffusion des différents isomères suivent l'ordre suivant : $D_{3MP} \approx D_{2MP} > D_{23DMB} > D_{22DMB}$, avec un écart de trois ordres de grandeurs entre le 3MP et le 22DMB, ce qui laisse supposer qu'un procédé de séparation basé sur une sélectivité diffusionnelle peut être envisagé. Cependant, les tests de perçage en condition cyclique permettant de caractériser de manière plus précise le système, il a été possible de mettre en évidence une très lente accumulation du 22DMB au cours des cycles sous certaines conditions opératoires, phénomène qui peut s'avérer indétectable sur un faible nombre de cycles et/ou sur le profils de concentration des autres espèces. Ce phénomène a pour conséquence de diminuer les performances de l'adsorbant, aussi bien d'un point de vue capacitif que d'un point de vue sélectif.

ABSTRACT

Multi-component adsorption in zeolites :
Characterization by a cyclic method of the co-diffusion of mono- and di-branched hexane isomers on silicalite, including a slow-diffusing species.

The aim of this work is to develop a new experimental method in order to determine simultaneously co-diffusion coefficients in zeolites for mixtures of single- and di-branched C6 paraffins, with totally different diffusion kinetics. The species are 2- and 3-methyl-pentane (2MP and 3MP) and 2-2- and 2-3-dimethyl-butane (22DMB and 23DMB) and the adsorbent is a silicalite. This method is based on the output measurement of an adsorbent column subjected to cyclic variations of its input concentration. The analysis of the mixture experimental breakthrough curves, on several cycles, is carried out using a mathematical model, based on Maxwell-Stefan theory of multi-component diffusion, allowing an estimation of thermodynamic and kinetic parameters.

The experimental conditions are close to industrial constraints, i.e. at very high adsorption loading, and in the liquid phase (185°C and 35 bars). This requires to develop a modified Maxwell-Stefan diffusion model, applied to the "Dusty Gas Model", including volume constraints in the crystal which implies to redefine the adsorbent saturation. Moreover, while preserving the simplicity of the "Single File Diffusion" model (no counter-diffusion), a relative volumetric flow of the solid is taken into account, allowing to ensure the independence of the diffusion coefficient of each component in the adsorbent.

The Maxwell-Stefan diffusion coefficients for the different isomers, obtained from breakthrough curves simulations – on one cycle for fast diffusing species and several cycles for slow molecules – are in the sequence : $D_{3MP} \approx D_{2MP,} > D_{23DMB} > D_{22DMB}$, with a difference of three orders of magnitude between 3MP and 22DMB. This implies that a separation process based on kinetic selectivity can be considered. The cyclic breakthrough experiments, allowing a better characterization of the system, highlight a very slow accumulation of the 22DMB isomer during cycles for specific operating conditions, which may be undetectable on a small number of cycles and on the profiles of the other components.. This phenomenon involves a decrease of the adsorbent performances, in terms of capacity as well as selectivity.

TABLE DES MATIERES

Nomenclature 10

Introduction Générale 19

Première partie : Étude Bibliographique

I. INTRODUCTION 23
I.1. L'adsorption 23
I.2. Les solides adsorbants 24
II. LES PROCÉDÉS DE SÉPARATION PAR ADSORPTION SUR LIT FIXE 25
II.1.Le lit fixe 25
II.2.Les procédés industriels 27
II.3.Séparation cinétique des hydrocarbures dans la silicalite 27
II.3.1. Les hydrocarbures 28
II.3.2. La silicalite 28
III. LES ÉQUILIBRES D'ADSORPTION 31
III.1. Les différentes isothermes 31
III.2. Modélisation des isothermes d'adsorption 32
III.2.1. Isothermes d'adsorption des corps purs 32
III.2.1.1. Loi de Henry 32
III.2.1.2. Modèle de Langmuir 32
III.2.2. Isothermes d'adsorption en mélange 33
IV. LE TRANSFERT DE MATIÈRE 34
IV.1. Phase extra-granulaire 34
IV.1.1. Bilan matière dans le lit 34
IV.1.1.1. Écoulement piston avec dispersion axiale 34
IV.1.1.2. Réacteurs parfaitement agités en série 35
IV.1.2. Dispersion axiale 35
IV.2. Phase macroporeuse 36
IV.2.1. Bilan dans les macropores 36
IV.2.2. Résistance dans le film externe 37
IV.2.3. Résistance à l'intérieur des macropores 38
IV.2.3.1. Diffusion moléculaire, D_m 39
IV.2.3.2. Diffusion de Knudsen, D_k 39
IV.2.3.3. Diffusion de surface, Ds 40
IV.2.4. Écriture selon le modèle LDF dans les macropores 40
IV.3. Phase microporeuse 41
IV.3.1. Bilan matière dans le cristal 41
IV.3.2. Les diffusivités intra-cristalline 42
IV.3.2.1. Définitions 42
IV.3.2.2. Relation entre D^{eff} et D^{MS} 44
IV.3.2.3. Relation entre D^{self} et D^{MS} 45
IV.3.3. Modélisation du transfert de matière dans le cristal 46
IV.3.3.1. Le modèle LDF 46
IV.3.3.2. Le modèle de Fick 48
IV.3.3.3. Le modèle de Chen & Yang 48
IV.3.3.4. Le modèle de Maxwell-Stefan 49
IV.4. Les méthodes de résolution des équations 51
IV.4.1. Résolution analytique 51
IV.4.2. Résolution numérique 51
IV.4.2.1. Les méthodes d'approximation d'équations 52
IV.4.2.2. Les méthodes d'approximation de solutions 52
V. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES DE DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES 53
V.1.Méthodes statiques 53
V.1.1. Gravimétrie en phase gaz 53

V.1.2. Gravimétrie en phase liquide (milieu dilué) 54
V.1.3. Gravimétrie en phase liquide (non dilué) 55
V.2. Méthodes chromatographiques 56
V.2.1. Chromatographie inverse classique 56
V.2.1.1. Principe de la méthode 56
V.2.1.2. Formes des isothermes et fronts de concentration 57
V.2.1.3. Méthode des moments 60
V.2.2. Zero Length Chromatography (ZLC) 61
VI. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX D'ADSORPTION ET DE DIFFUSION DES ALCANES EN C6 DANS LES ZÉOLITHES DE TYPE MFI 62
VI.1. Aspect thermodynamique (adsorption) 62
VI.1.1. Adsorption de corps purs 62
VI.1.2. Adsorption en mélange 63
VI.2. Aspect cinétique (diffusion) 65
VI.2.1. Diffusion en corps purs 65
VI.2.2. Diffusion en mélange 68
VII. CONCLUSION 71

Deuxième partie : Discussion Préliminaire

I. INTRODUCTION 75
II. PRÉSENCE D'UNE TRAÎNÉE EN FIN DE PERÇAGE 76
III. CAS EXTRÊME : PRÉSENCE D'UN PALIER FICTIF EN FIN DE PERÇAGE 79
IV. CONCLUSION 82

Troisième partie : Modélisation

I. INTRODUCTION 85
II. PRÉSENTATION DU MODÈLE 86
II.1. Hypothèses du modèle 86
II.2. Principe du modèle de diffusion 88
II.2.1. Prise en compte du flux molaire du solide 89
II.2.2. Représentation du solide par un volume libre 90
II.2.3. Contrainte sur les flux volumiques de diffusion 93
II.2.4. Changement de variable 94
III. ÉQUATIONS DE BILANS 95
III.1. Bilan matière volumique dans la phase fluide extra-granulaire 95
III.2. Bilan matière volumique dans les volumes morts 96
III.3. Bilan matière dans les macropores 97
III.4. Bilan matière dans le cristal 97
IV. EXPRESSION DE LA VARIATION DE LA VITESSE EN PHASE EXTRA-GRANULAIRE 100
V. EXPRESSION DES FLUX AUTOUR DU GRAIN 102
V.1. Expression du flux dans le film externe 102
V.2. Expression du flux dans les macropores 104
V.3. Expression du flux global traversant les macropores 105
V.4. Calcul du flux $N_T^{mac,k}$ dans les macropores 106
VI. INTRODUCTION DE LA THERMODYNAMIQUE 107
VII. EXPRESSION DES FLUX DE DIFFUSION DANS LE CRISTAL 109
VIII. VALIDATION DU BILAN MATIÈRE GLOBAL 112
IX. RÉCAPITULATIF DES ÉQUATIONS DU MODÈLE 113
IX.1. Phase extra-granulaire 113
IX.2. Volumes morts 113
IX.3. Phase macroporeuse 114
IX.4. Phase microporeuse 115
X. ESTIMATION DES PARAMÈTRES PAR LA MÉTHODE DU MODÈLE 117
X.1. Méthode du modèle 117

X.2. Étude de l'identifiabilité du modèle 118
X.2.1. Définition de l'identifiabilité 118
X.2.2. Détermination des paramètres identifiables 118
XI. CONCLUSION 122

Quatrième partie : Étude Expérimentale

I. INTRODUCTION 127
II. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL 128
II.1. Principe 128
II.2. Montage expérimental 129
II.3. Mise au point de l'appareillage 131
II.3.1. Les pompes 131
II.3.2. Les réchauffeurs 133
II.3.3. Le débitmètre 135
II.3.4. Les chromatographes 135
III. MISE EN FORME ET CARACTÉRISATION DU SOLIDE 136
III.1. Mise en forme 136
III.2. Caractérisation du solide 137
III.2.1. Morphologie des cristaux de silicalite 137
III.2.2. Rapport Si/Al 138
III.2.3. Picnométrie hélium 138
III.2.4. Porosimétrie Azote 139
III.2.5. Porosimétrie Mercure 140
III.2.6. Thermogravimétrie (mesure du taux de liant) 141
III.2.7. Teneur en haut (perte au feu) 142
IV. MÉTHODE D'EXPLOITATION DES COURBES DE PERÇAGE 143
IV.1. Détermination des quantités adsorbées par bilan matière 143
IV.1.1. Bilan matière global 143
IV.1.2. Bilan matière pour un échange binaire 144
IV.2. Mesure des volumes morts 145
IV.3. Mesure du volume non sélectif 147
IV.3.1. Mesure à partir des analyses porosimétriques 147
IV.3.2. Mesure à partir d'un traceur non adsorbable 150
IV.4. Mesure de la variation du débit au cours du temps 152
IV.5. Incertitude sur le calcul des quantités adsorbées 155
IV.6. Reproductibilité des cycles 156
IV.7. Influence de l'échantillonnage 157
IV.8. Détermination des différentes résistances au transfert de matière et du nombre de RPAC 159
IV.8.1. Calcul des différentes résistances au transfert de matière dans le lit 159
IV.8.1.1. Résistance au transfert dans le film externe 159
IV.8.1.2. Résistance au transfert à l'intérieur des macropores 160
IV.8.1.3. Coefficient de transfert global en phase macroporeuse 161
IV.8.1.4. Résistance au transfert à la surface du cristal 161
IV.8.1.5. Estimation de la résistance microporeuse 161
IV.8.2. Calcul de la HEPT et du nombre de RPAC 162
IV.8.2.1. Calcul de la HEPT et du nombre de RPAC dans le lit 162
IV.8.2.2. Calcul du nombre de RPAC dans le volume mort 163
V. CONCLUSION 165

Cinquième partie : Exploitation des Résultats

I. INTRODUCTION 168
II. RÉSULTATS DES TESTS SUR UN CYCLE 169
II.1. Bilan matière dans le cas binaire : Calcul des quantités adsorbées 169
II.1.1. Résultats obtenus 169

II.1.2. Prise en compte de l'écart de densité des molécules 170
II.1.3. Prise en compte de la variation de la vitesse 171
II.1.4. Conclusion 172
II.2. Tests de perçage avec des composés rapides 173
II.2.1. Détermination des paramètres thermodynamiques du 2MP et du 3MP 173
II.2.1.1. Détermination des concentrations adsorbées en corps purs 173
II.2.1.2. Isotherme de co-adsorption 3MP/2MP 176
II.2.2. Détermination des paramètres cinétiques du 2MP et du 3MP 179
II.2.2.1. Détermination des paramètres cinétiques à partir du 2nd moment de la courbe 180
II.2.2.2. Estimation des paramètres cinétiques pour les deux espèces mono-branchées à partir du modèle 184
II.2.3. Vérification des paramètres estimés pour le 3MP et le 2MP 189
II.2.4. Détermination des paramètres du nC7 191
II.2.4.1. Détermination des concentrations adsorbées à saturation 191
II.2.4.2. Estimation des paramètres b(nC7) et D(nC7) par le modèle 193
II.2.4.3. Vérification des paramètres estimés pour le nC7 194
II.2.5. Conclusion 195
II.3. Tests de perçage avec des composés lents 197
II.3.1. Détermination des paramètres du 23DMB 198
II.3.1.1. Détermination des concentrations adsorbées à saturation 198
II.3.1.2. Isotherme de co-adsorption 3MP/23DMB 200
II.3.1.3. Estimation des paramètres b(23DMB) et D(23DMB) par le modèle 205
II.3.1.4. Vérification des paramètres estimés pour le 23DMB 208
II.3.2. Détermination des paramètres du 22DMB 211
II.3.2.1. Quantité maximale de 22DMB adsorbée au cours d'un cycle 211
II.3.2.2. Co-adsorption du 3MP et du 22DMB 213
II.3.2.3. Estimation des paramètres b(22DMB) et D(22DMB) par le modèle 216
II.3.3. Conclusion 220
III. RÉSULTATS DES TESTS SUR PLUSIEURS CYCLES 222
III.1. Introduction 222
III.2. Cycles de perçage avec des composés rapides 223
III.2.1. Validation de la méthodologie expériementale 223
III.2.2. Courbes simulées 225
III.3. Cycles de perçage avec des composés lents 226
III.3.1. Étude du comportement du 23DMB en cycle 226
III.3.1.1. Courbes expérimentales avec du 23DMB 226
III.3.1.2. Courbes simulées avec du 23DMB 228
III.3.1.3. Conclusion pour les tests avec du 23DMB 229
III.3.2. Étude du comportement du 22DMB en cycle 229
III.3.2.1. Courbes expérimentales avec du 22DMB 229
III.3.2.2. Courbes simulées avec du 22DMB 238
III.3.2.3. Conclusion pour les expériences avec du 22DMB 245
III.4. Conclusion pour les tests sur plusieurs cycles 246

Conclusions et perspectives 249

Références Bibliographiques 253

Annexes 263

NOMENCLATURE

a_p : surface spécifique du grain (m^{-1})

a_c : surface spécifique du cristal (m^{-1})

b_j : coefficient thermodynamique de Langmuir du composé j ($m^3.mol^{-1}$)

$b_{j,A}$: coefficient thermodynamique de Langmuir du constituant j relatif au site A ($m^3.mol^{-1}$)

$b_{j,B}$: coefficient thermodynamique de Langmuir du constituant j relatif au site B ($m^3.mol^{-1}$)

C_j^f : concentration du composé j dans la phase fluide extra-granulaire ($m^3.mol^{-1}$)

C_j^m : concentration du composé j dans la phase macroporeuse ($m^3.mol^{-1}$)

C_j^* : concentration du composé j dans la phase fluide fictive en équilibre avec la phase adsorbée ($m^3.mol^{-1}$)

C_T^f : concentration totale de la phase fluide extra-granulaire ($m^3.mol^{-1}$)

C_T^m : concentration totale de la phase macroporeuse ($m^3.mol^{-1}$)

C_T^* : concentration totale dans la phase fluide fictive en équilibre avec la phase adsorbée ($m^3.mol^{-1}$)

$C_f^{E,j}$: concentration du constituant j en entrée de colonne ($m^3.mol^{-1}$)

$C_f^{S,ini,j}$: concentration de sortie initiale du constituant j ($m^3.mol^{-1}$)

$\overline{d_n}$: diamètre moyen en nombre des cristaux de silicalite (μm)

d_p: diamètre des grains (m)

$D_{j,NC+1}$: coefficient de diffusion de Maxwell-Stefan, représentant le frottement entre le composé j et le solide ($m^2.s^{-1}$)

D_{ij} : coefficient de contre-diffusion dans les cristaux, représentant le frottement entre le composé i et le composé j ($m^2.s^{-1}$)

D_L : dispersion axiale dans le lit ($m^2.s^{-1}$)

D_A : dispersion axiale dans le volume mort ($m^2.s^{-1}$)

D_m : diffusivité moléculaire dans le phase extra-granulaire ($m^2.s^{-1}$)

D_p, D^{mac}: diffusivité macroporeuse définie selon une loi de type Fick ($m^2.s^{-1}$)

D^f diffusivité dans le film externe autour du grain ($m^2.s^{-1}$)

D^{mic} : diffusivité dans le film autour des cristaux ($m^2.s^{-1}$)

D_c : diffusivité effective dans les micropores ou diffusivité de Fick ($m^2.s^{-1}$)

D_c^* : facteur pré-exponentiel de l'éq.39 ($m^2.s^{-1}$)

D^{MS} : diffusivté de Maxwell-Stefan ($m^2.s^{-1}$)

D^{eff} : diffusivité effective ($m^2.s^{-1}$)

D^{self} : coefficient d'auto-diffusion ($m^2.s^{-1}$)

D_{AA}, D_{AB}, D_{BA}, D_{BB} : diffusivités constituants la matrice de Fick selon le modèle de Chen & Yang ($m^2.s^{-1}$)

D_{A0}, D_{B0} : diffusivités de Fick des molécules A et B à taux de recouvrement nul de l'adsorbant ($m^2.s^{-1}$)

D_k : diffusivité de Knudsen ($m^2.s^{-1}$)

D_s : diffusivté de surface macroporeuse ($m^2.s^{-1}$)

D_s^* : facteur pré-exponentiel de l'éq.31 ($m^2.s^{-1}$)

E_a : énergie d'activation ($J.mol^{-1}$)

f_j^* : fugacité de la phase fluide fictive en équilibre avec la phase adsorbée (-)

K : pente de l'équilibre d'adsorption basée sur le volume du grain (-)

K_a : pente de l'isotherme d'adsorption basée sur le volume du cristal (-)

k_j^f : coefficient de transfert de matière à la surface du grain ($m\ s^{-1}$)

k_j^c : coefficient de transfert de matière à la surface du cristal ($m\ s^{-1}$)

k_j^m : coefficient de transfert de matière global dans les macropores concentré (ou lumped) dans le film autour du grain ($m\ s^{-1}$)

k^{mic} : coefficient de transfert de matière dans le film autour du cristal ($m\ s^{-1}$)

k : coefficient de transfert de matière global défini par la loi LDF ($m\ s^{-1}$)

L : longueur d'un RPAC dans la colonne (m)

L_T, L_{col} : longueur totale du lit (m)

L_{mort1} : longueur du volume mort en amont de la colonne (m)

L_{mort2} : longueur du volume mort en aval de la colonne (m)

M_j : masse molaire du constituant j ($g.mol^{-1}$)

M_{tamis}, m_s : masse de solide dans la colonne (g)

M_{crist} : masse de cristaux (g)

N_A : constante d'Avogadro (mol^{-1})

NC : nombre de constituants (-)

NZ, N_{RPAC} : nombre de RPAC dans la colonne (-)

NZ_{mort1} : nombre de RPAC dans le volume mort en amont de la colonne (-)

NZ_{mort2} : nombre de RPAC dans le volume mort en aval de la colonne (-)

NR : nombre de points de collocations (-)

N_{acc}^j : nombre de moles accumulées du constituant j dans la colonne (mol)

N_{ads}^{j} : nombre de moles adsorbées du constituant j dans la colonne (mol)

N_{fluide}^{j} : nombre de moles du constituant j dans la phase fluide (mol)

N_{mort}^{j} : nombre de moles du constituant j dans le volume mort (mol)

N_{NS}^{j} : nombre de moles du constituant j dans le volume non-sélectif (mol)

N_{j}^{c} : densité de flux molaire du constituant j dans le cristal (mol.m^{-2}.s^{-1})

N_{j}^{mic} : densité de flux molaire du constituant j à la surface du cristal (mol.m^{-2}.s^{-1})

N_{j}^{p} : densité de flux molaire du constituant j dans le grain (mol.m^{-2}.s^{-1})

N_{j}^{mac} : densité de flux molaire du constituant j à la surface du grain (mol.m^{-2}.s^{-1})

N_{T}^{mac} : densité de flux molaire totale à la surface du grain (mol.m^{-2}.s^{-1})

P : Pression dans la colonne (Pa)

$P°$: Pression de vapeur saturante des différents constituants (Pa)

q_j : concentration du constituant j en phase adsorbée (mol.m^{-3} de cristaux)

$\overline{q_j}$: concentration moyenne du constituant j en phase adsorbée en sortie du lit (mol.m^{-3} de cristaux)

q_{j}^{sat} : concentration adsorbée du constituant j à saturation (mol.m^{-3} de cristaux)

$q_{j}^{sat,A}$: concentration adsorbée du constituant j à saturation relatif au site A (mol.m^{-3} de cristaux)

$q_{j}^{sat,B}$: concentration adsorbée du constituant j à saturation relatif au site B (mol.m^{-3} de cristaux)

$Q_{mol}^{E,j}$: débit molaire d'entrée de l'espèce j dans la colonne (mol.s^{-1})

$Q_{mol}^{S,j}$: débit molaire de sortie de l'espèce j (mol.s^{-1})

$Q_{mol}^{S,ini,j}$: débit molaire de sortie initial de l'espèce j (mol.s^{-1})

$Q_{mol}^{S,fin,j}$: débit molaire de sortie final de l'espèce j (mol.s^{-1})

$Q_{vol}^{E,j}$: débit volumique d'entrée de l'espèce j dans la colonne (mL.min^{-1})

$Q_{vol}^{S,ini,j}$: débit volumique de sortie initial de l'espèce j (mL.min^{-1})

r_c : coordonnée radiale dans le cristal (m)

r_p : coordonnée radiale dans le grain (m)

R_c : rayon des cristaux (m)

R_p: rayon des grains (m)

R : constante des gaz parfaits (R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1})

T : température (K)

T_{col}° : température de la colonne (K)

t_{mort} : temps mort (s)

t_R : temps de rétention moyen dans la colonne (s)

u_f^0 : vitesse en fût vide à l'entrée de la colonne ($m.s^{-1}$)

u_f^k : vitesse en fût vide au RPAC k dans la colonne ($m.s^{-1}$)

υ_i : vitesse interstitielle dans la colonne ($m.s^{-1}$)

u_j : vitesse de diffusion de l'espèce j en phase adsorbée, relative au solide ($m.s^{-1}$)

$\overline{u_m}$: vitesse molaire moyenne de diffusion des NC+1 espèces dans le cristal ($m.s^{-1}$)

$\overline{u_v}$: vitesse volumique moyenne de diffusion des NC+1 espèces dans le cristal ($m.s^{-1}$)

v_j : vitesse de diffusion de l'espèce j en phase adsorbée, relative à la vitesse moyenne des NC+1 espèce ($m.s^{-1}$)

v_j : volume molaire du constituant j ($m^3.mol^{-1}$)

V_μ, V_{micro} : volume microporeux (mLg^{-1})

V_{macro} : volume macroporeux (mLg^{-1})

$V_{méso}$: volume mésoporeux (mLg^{-1})

V_{grain} : volume d'un grain de silicalite (mL)

V_{liant} : volume de liant (mL)

V_{solide}, V_s : volume de solide non poreux (mL)

V_{maille} : volume d'une maille de silicalite ($Å^3$)

V_{mort} : volume mort de l'installation (mL)

V_{NS} : volume non-sélectif dans la colonne (mL)

V_{int} : volume interstitiel (mL)

V_{col} : volume total de la colonne (mL)

w_j : vitesse de propagation d'un point d'un front de concentration du constituant j dans la colonne ($m.s^{-1}$)

w' :vitesse de propagation d'un front de concentration "compressif" dans la colonne ($m.s^{-1}$)

ω_j : fraction massique du constituant j (-)

x_j : fraction molaire du constituant j dans l'adsorbant (-)

y_j , X_j: fraction molaire du constituant j dans la phase fluide (-)

z : coordonnée axiale dans le lit (m)

α_{ij} : facteur de séparation (sélectivité) entre les constituants i et j (-)

α^k : terme de vitesse relative en fût vide au RPAC k dans la colonne (-)

ε_i : porosité interstitielle (-)

ε_p : porosité macroporeuse (-)

ε_c : porosité microporeuse (-)

ϕ_j^f : fraction volumique du constituant j en phase extra-granulaire (-)

$\phi_j^{f,0}$: fraction volumique du constituant j en entrée de colonne (-)

ϕ_j^m : fraction volumique du constituant j dans les macropores (-)

ϕ_j^c : fraction volumique du constituant j dans le cristal (-)

ϕ_j^* : concentration adimensionnelle du constituant j dans la phase fluide fictive en équilibre avec la phase adsorbée (-)

ϕ_j^{fmort1} :fraction volumique du constituant j dans le volume mort en amont de la colonne (-)

ϕ_j^{fmort2} : fraction volumique du constituant j dans le volume mort en aval de la colonne (-)

θ_j : fraction d'occupation du constituant j en phase adsorbée (-)

θ_t : fraction totale d'occupation des molécules en phase adsorbée (-)

θ_{NC+1} :fraction des sites vacants non occupés par les molécules (-)

μ_j^c : potentiel chimique de l'espèce j en phase adsorbée (J.mol^{-1})

μ_j^* :potentiel chimique de l'espèce j dans la phase fluide fictive en équilibre avec la phase adsorbée (J.mol^{-1})

μ : viscosité de la phase fluide (Pa s)

μ_1 : moments d'ordre 1 ou temps de rétention (s)

μ_2 : moments d'ordre 2 (s²)

σ^2 : moment centré d'ordre 2 (s²)

Ω : section de la colonne (m²)

ρ : masse volumique de la phase fluide (kg m-3)

$\rho_{structurale}$, ρ_{crist} : densité structurale de la silicalite (g de cristaux.mL^{-1})

ρ_{grain} : densité d'un grain de silicalite (g d'extrudés.mL^{-1})

$\rho_{squelettale}$, ρ_{sol} : densité squelettale de la silicalite (g de solide non poreux.mL^{-1})

ρ_{liant} : densité du liant (g de liant.mL^{-1})

τ : tortuosité (-)

τ_{liant} : taux de liant (-)

τ_{crist} : taux de cristallinité (-)

τ_{eau} : teneur en eau (-)

γ^{liq} : coefficient d'activités des constituants du mélange en phase fluide (-)

λ_{ij} : coefficient de probabilité dans l'approche de Chen & Yang (-)

$[\Gamma]$: matrice des éléments thermodynamique dans l'équation de Maxwell-Stefan

$[B]$: matrice des éléments définis par les éq.76 et 77 dans l'équation de Maxwell-Stefan

$[Đ]$ **:** matrice des éléments diffusifs dans l'équation de Maxwell-Stefan

Pe : nombre de Peclet relatif aux grains d'extrudés

Re : nombre de Reynolds

Sh : nombre de Sherwood

Sc : nombre de Schmidt

TiPB : 1,3,5-Triisopropylbenzène

3MP : 3-methylpentane

2MP: 2-methylpentane

22DMB : 2,2-dimethylbutane

23DMB : 2,3-dimethylbutane

nC6 : n-hexane

nC7 : n-heptane

i-C8 : iso-octane

RPAC : Réacteur Parfaitement Agité Continu

HEPT : Hauteur Equivalente à un Plateau Théorique

INTRODUCTION GENERALE

Une des propriétés clés des carburants est l'indice d'octane, qui mesure la qualité de la combustion d'un carburant automobile dans un moteur à allumage commandé, et en particulier sa résistance aux cliquetis. Depuis la suppression du plomb tétraéthyle dans les essences, les composés aromatiques (toluène, xylène) permettent de maintenir un indice d'octane élevé, et donc une bonne qualité de combustion de nos carburants. Ces composés, issus des procédés de reformage catalytique, permettent par la même occasion la valorisation des coupes C5-C8 de distillation directe du pétrole brut. Cependant, la toxicité reconnue des aromatiques conduit à une diminution de leur teneur dans les essences, ce qui implique de développer de nouvelles voies de valorisation des composés linéaires et mono-branchés à faibles indices d'octane contenus dans les naphtas.

Une des méthodes retenue est d'enrichir les essences en paraffines di-branchées, dont l'indice d'octane est plus important que celui des paraffines linéaires et mono-branchées. Pour ce faire, une réaction d'isomérisation suivie d'une séparation des paraffines de différents degrés de ramification est nécessaire. Cependant, cette dernière étape est rendue difficile par la similitude des molécules à séparer.

Une des solutions envisagées est la séparation sur lit fixe d'adsorbant par sélectivité diffusionnelle, c'est à dire basée sur la différence de cinétique de diffusion entre les différentes molécules. En effet, si le solide utilisé a un diamètre de pores proche du diamètre des molécules, plus les molécules sont branchées, plus elles ont des chances de diffuser lentement. On peut ainsi obtenir des temps de sortie du lit fixe différents pour chaque produit.

Les travaux réalisés jusqu'à présent à l'IFP montrent qu'il est effectivement possible de tirer parti de ces différences de vitesses de diffusion pour effectuer la séparation envisagée. Cependant les résultats ont également mis en évidence la difficulté de déterminer simultanément les coefficients de diffusion des isomères rapides et des isomères lents. Or, il a été montré que la cinétique de diffusion d'une molécule était fortement influencée par la présence des autres molécules en mélange. C'est pourquoi il est nécessaire de réaliser des tests en multi-constituants et non seulement en corps purs. Cependant, la détermination des coefficients de diffusion en mélange est rendue difficile car les conditions opératoires pour lesquelles les temps caractéristiques de diffusion sont sensibles sont par nature très différentes - et donc incompatibles - pour des molécules rapides et lentes.

Ainsi, la mauvaise connaissance des phénomènes qui régissent la diffusion dans les solides rend ces procédés de séparation difficiles à concevoir. On peut par exemple trouver dans la littérature des valeurs de coefficients de diffusion complètement différents, alors que l'adsorbant et la molécule étudiés sont les mêmes. En outre, tous les auteurs ne sont pas d'accord concernant la variation de ces diffusivités avec la température et la concentration. Enfin, la plupart des données de la littérature rendent comptes de mesures effectuées en phase gaz, à faible taux de remplissage et en mono-constituant, conditions opératoires très différentes des conditions industrielles souhaitées.

L’objectif de cette thèse est donc :

- de développer une méthode expérimentale de détermination de coefficients de co-diffusion en mélange et en phase liquide afin d’étudier simultanément le comportement d’hydrocarbures en C6, mono- et di-branchées, sur des lits fixes de zéolithes de type MFI,
- de concevoir et valider un modèle permettant de simuler les courbes de perçage en mélange de ces hydrocarbures.

Après un premier chapitre consacré à l'étude bibliographique, on montrera dans le deuxième chapitre, présenté sous forme de discussion préliminaire, la limitation des méthodes classiques de chromatographie pour l'étude des cinétiques très lentes.

Le modèle mis au point pour l'exploitation des résultats, ainsi qu'une étude critique des modèles de la littérature, seront présentés dans le troisième chapitre.

La mise au point du montage expérimental, permettant de mesurer la réponse d’une colonne d'adsorbant à une variation cyclique de sa concentration à son entrée, fera l'objet du quatrième chapitre. C'est le caractère cyclique de cette méthode, c'est-à-dire une succession de phases d’adsorption et de désorption, qui permet d'estimer des coefficients de co-diffusion pour des mélanges de composés dont les cinétiques sont très différentes. Cette méthode, basée sur des échanges entre molécules qui s'adsorbent et molécules qui se désorbent, rend également possible la mesure d'écarts de quantités adsorbées de très faibles amplitudes dans le lit d'adsorbant.

Le cinquième chapitre sera consacré à l'exploitation des résultats expérimentaux. A partir des courbes de perçages et à l’aide du modèle de lit fixe préalablement mis au point , les paramètres cinétiques et les équilibres d’adsorption de chaque hydrocarbure seront estimés sous différentes conditions opératoires. Le comportement des molécules sur un seul cycle d'adsorption/désorption nous permettra d'estimer les paramètres des molécules rapides. Les courbes sur plusieurs cycles seront utilisées pour de déterminer les paramètres des molécules lentes.

Enfin, la conclusion générale et les perspectives feront l’objet du dernier chapitre.

Première Partie

Étude Bibliographique

I. INTRODUCTION

Pour l'ensemble de cette partie, on peut se référer aux ouvrages suivants [1-4]

I.1. L'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé **adsorbat**, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé **adsorbant**. Ce phénomène exothermique est dû à l'existence de forces d'interactions entre le solide et les molécules. La nature de ces interactions diffère selon le couple adsorbat/adsorbant.

Lorsque les interactions sont de nature électrostatique ou de Van der Waals, on parle de **physisorption**. Les forces inter-moléculaires mises en jeu sont alors relativement faibles entre les molécules d'adsorbat et le solide adsorbant. C'est un phénomène faiblement énergétique, rapide et réversible. Il se distingue de la **chimisorption** faisant intervenir des liaisons chimiques, et qui est un phénomène fortement énergétique, lent et irréversible. Dans le cadre de cette étude, nous n'allons traiter que du cas de la physisorption.

En règle générale, le phénomène d'adsorption, appliqué à la séparation d'un mélange ou à la purification d'un fluide, est basé sur une adsorption sélective des différents constituants par le solide poreux. Cette sélectivité conduit à une variation locale de la concentration, c'est-à-dire que la concentration dans le solide est différente de celle dans le fluide.

Le choix du solide adsorbant est principalement conditionné par sa sélectivité pour un système donné. Il est possible de définir un critère de sélectivité appelé **facteur de séparation** défini de la manière suivante :

$$\alpha_{ij} = \frac{x_i / x_j}{y_i / y_j} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

avec x : fraction molaire des constituants i et j dans l'adsorbant,
y : fraction molaire des constituants i et j dans la phase fluide.

Dans la plupart des procédés de séparation par adsorption, la sélectivité apparaît lorsque les molécules s'adsorbent sur le solide à des concentrations différentes à l'équilibre. Les molécules ayant plus d'affinités avec le solide vont s'adsorber de manière préférentielle, soit parce que leurs interactions sont plus fortes, soit parce qu'elles peuvent s'adsorber sur certains sites, difficiles d'accès pour d'autres molécules. On parle alors de **sélectivité thermodynamique**, basée essentiellement sur des lois d'équilibre d'adsorption qui régissent les différences de quantités adsorbées de molécules sur le solide.

Il est toutefois possible qu'apparaisse une sélectivité, même lorsque les molécules s'adsorbent en quantité équivalente sur le solide. C'est le cas lorsque les molécules ne diffusent pas toutes à la même vitesse dans l'adsorbant. On parle alors de **sélectivité cinétique**. Le cas typique dans lequel on retrouve cette situation est la séparation de mélange d'isomères par adsorption.

Dans l'industrie, la plupart des procédés de séparation par adsorption sont réalisés sur **lit fixe**, c'est-à-dire que l'adsorbant, généralement sous forme de granulés, constitue une couche épaisse (le "lit") maintenue fixe dans une "colonne", le tout étant percolé par les fluides. Une des caractéristiques de cette opération, par rapport à d'autres techniques de séparation (comme la distillation), réside dans son fonctionnement transitoire et cyclique. Le solide ne pouvant

accumuler indéfiniment de la matière, il doit être régénéré après chaque phase d'adsorption. Cette étape, appelée **désorption**, est réalisée soit par diminution de la pression ou augmentation de la température, soit par déplacement des molécules adsorbées par un autre constituant plus favorablement adsorbé.

I.2. Les solides adsorbants

Les solides adsorbants ont pour particularité de présenter des surfaces spécifiques (surface par unité de volume) importantes, ce qui permet de maximiser les quantités adsorbées. Il existe une grande variété de solides adsorbants, dont voici les principaux :

Les charbons actifs : adsorbants formés par calcination de différentes matières organiques, suivi d'une étape d'activation. Ils présentent une distribution de taille de pores assez large qui est fonction des conditions de fabrication. La surface interne est essentiellement hydrophobe et va permettre l'adsorption de molécules non polaires.

Les gels de silice : adsorbants présentant une distribution assez large de taille de pores, se situant à l'échelle des mésopores. Ils ont une capacité à adsorber aussi bien les molécules polaires qu'apolaires, souvent par condensation capillaire.

Les zéolithes : adsorbants caractérisés par une structure cristalline régulière parfaitement définie, le plus souvent constitués de silico-aluminates. Cette structure, généralement microporeuse, varie selon la méthode de fabrication et la composition en silicium et aluminium. Les zéolithes sont utilisées comme tamis moléculaires par leur faculté à ne pas adsorber les molécules plus grandes que la taille de leurs pores.

Les polymères réticulés, auxquels on a conféré une structure micro- ou nanoporeuse, ou encore une fonctionnalité chimique, par exemple échangeuse d'ions.

L'adsorption n'est plus vraiment un phénomène de surface lorsque l'on considère des adsorbants de type zéolithe ou charbon actif microporeux, pour lesquels les molécules adsorbées ont des dimensions très proches de celles des pores du solide. L'adsorption se fait alors plutôt en volume, une limitation stérique empêchant la formation de plusieurs couches de physisorption. Pour les zéolithes en particulier, la capacité d'adsorption est totalement sous forme nanoporeuse, il ne peut donc exister au sein de celles-ci de molécules en "phase fluide" au sens macroscopique de ce terme. La seule phase dans laquelle les molécules peuvent exister et diffuser est la phase adsorbée. Néanmoins, la forme industrielle des zéolithes est telle que la structure zéolithique proprement dite est englobée dans une structure à porosité "méso- ou macroscopique", dans laquelle l'existence de "phase fluide" au sens classique est possible, ce qui donne son sens à la notion d'équilibre entre phases introduite plus haut.

Pour un mélange à séparer donné, le choix de l'adsorbant dépend principalement :

- de l'équilibre d'adsorption pour les produits concernés, c'est à dire de la relation entre les concentrations en phase fluide et en phase solide,
- des cinétiques de diffusion des molécules dans l'adsorbant,
- de la stabilité et du coût du solide.

II. LES PROCÉDÉS DE SÉPARATION PAR ADSORPTION SUR LIT FIXE

II.1. Le lit fixe

Les procédés industriels de séparation par adsorption sont généralement conçus autour d'un ou plusieurs lits fixes de solides adsorbants, aussi appelés **colonnes d'adsorption**. Ces lits fixes sont des colonnes en général cylindriques, remplies de particules d'adsorbant, à travers lesquels circule un fluide contenant plusieurs composants que l'on cherche à séparer. Le composant qui diffuse le moins vite ou qui s'adsorbe en moins grande quantité ressort de la colonne avant les autres, ce qui permet de le récupérer sous une forme purifiée.

Lorsque les cristaux d'adsorbants sont très petits (de l'ordre de quelques microns), il est nécessaire de former des particules par agglomération de ces cristaux, afin de minimiser les pertes de charge dans le lit. Comme il a été mentionné plus haut, c'est fréquemment le cas des adsorbants de type zéolithique, qui peuvent donc se présenter sous deux formes différentes :

- sous forme de cristaux,
- sous forme d'agglomérats de cristaux (contenant ou non un liant), appelés **particules** (ou grains, ou granulés, ou extrudés).

Un lit fixe est typiquement constitué de trois niveaux de porosités, qui correspondent à trois niveaux de résistances au transfert de matière (cf. Figure 1) :

Premier niveau **: le lit**. Le fluide s'écoule au travers du lit dans l'espace laissé libre par les particules. Cet espace, occupé par la phase fluide **extra-granulaire** (ou phase externe), est caractérisé par la porosité du lit ou porosité interstitielle ε_i.

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

Troisième niveau **: les cristaux**. Les espèces sont transférées à la surface puis au sein des cristaux. L'espace entre les molécules dans lequel les espèces diffusent est donc occupé par la phase adsorbée **intra-cristalline** (ou microporeuse), pour lequel le diamètre des pores est inférieur à 20 Å. La porosité des cristaux, qui est due à l'arrangement spécifique des molécules entre elles, est appelée microporosité ε_c.

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

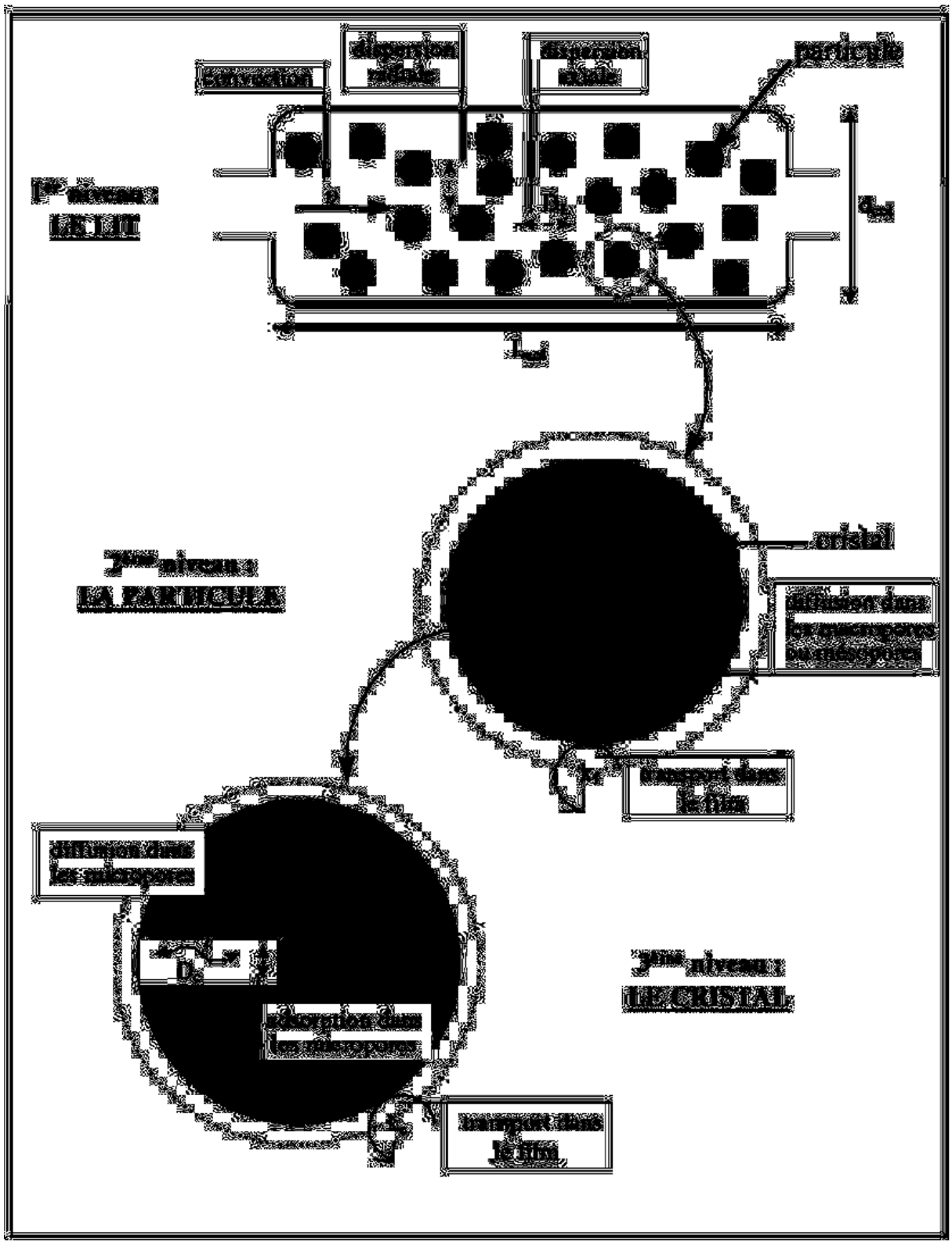


Figure 1 *: les niveaux de porosité du lit et les résistances au transfert de masse associées [1].*

II.2. Les procédés industriels

Les principaux procédés industriels de séparation utilisent les mises en œuvre connues sous les noms suivants : PSA (Pressure Swing Adsorption ou Adsorption Modulée en Pression), TSA (Temperature Swing Adsorption ou Adsorption Modulée en Température), Lit Mobile (Moving Bed) ou contre-courant vrai, Lit Mobile Simulé (Simulated Moving Bed SMB), également appelé "contre courant simulé" (cf. Yang [5], Wauquier [6]).

Chacune de ces mises en oeuvre permet de transformer une opération initialement discontinue en un procédé continu cyclique. En effet, un lit fixe a régulièrement besoin d'être régénéré, ce qui implique une succession de phases qui induisent un procédé discontinu, peu intéressant du point de vue industriel. Ces familles de procédés ont donc été mises au point pour pouvoir produire en continu le produit désiré.

Le TSA et le PSA se caractérisent d'une part par l'utilisation en parallèle de plusieurs **lits fixes** (de 2 à 10 selon le procédé) chacun fonctionnant de manière cyclique, d'autre part par l'utilisation **d'énergie mécanique ou thermique** pour actionner la désorption. Dans le cas le plus simple à 2 lits, pendant qu'une phase d'adsorption a lieu dans l'un des lits, l'autre est en phase de régénération. Le flux de gaz à traiter est donc orienté alternativement vers un lit ou vers l'autre. La différence entre ces deux procédés réside principalement dans le mode de désorption et la nature de l'énergie apportée : augmentation de la température pour le TSA (énergie thermique) et variation de la pression pour le PSA (énergie mécanique).

Les applications les plus courantes du PSA sont le séchage de l'air [7;8], la purification de l'hydrogène [9], la séparation de paraffines de faibles masses molaires [10], la production d'oxygène et d'azote à partir d'air [11-13]. Le TSA est également utilisé pour éliminer l'eau de divers produits : des composés organiques, de l'alcool (sous forme gazeuse ou liquide), etc. Cette mise en œuvre est généralement dédiée à la purification, c'est à dire à la séparation d'un produit contenu sous forme de trace.

Le **lit mobile** est quant à lui basé sur un mouvement du solide adsorbant dans la colonne, à contre courant par rapport au fluide. A la sortie de la colonne, le solide saturé en adsorbat est régénéré, ce qui permet d'effectuer cette opération en continu. Pour le lit mobile simulé, ce n'est plus l'adsorbant qui est en mouvement, mais les positions d'alimentation et de soutirage des fluides. Dans ces deux types de mise en œuvre, l'énergie motrice de la séparation est non plus de nature thermique ou mécanique, mais de nature chimique: elle provient de l'énergie de Gibbs d'un éluant ou désorbant ou solvant. Celui-ci se retrouve mélangé aux produits séparés, ce qui donne lieu à une séparation secondaire (par exemple une distillation) qui permet à la fois de récupérer les produits purs et de recycler le désorbant.

Des procédés de type lits mobiles simulés fonctionnent actuellement au niveau industriel, pour des séparations à grande échelle comme les isomères du xylène, des paraffines branchées et linéaires, du fructose et du glucose (cf. [5;6]). A échelle plus petite, la technique du LMS et ses dérivés se répandent de plus en plus pour des séparations à haute valeur ajoutée, notamment des énantiomères à fonction thérapeutique.

II.3. Séparation cinétique des hydrocarbures dans la silicalite

Le choix entre les deux types de sélectivité (thermodynamique et cinétique) dépend principalement des caractéristiques des produits que l'on cherche à séparer. En effet, la séparation basée sur la différence d'équilibre thermodynamique étant mieux maîtrisée que la séparation cinétique, elle est en général préférée à celle-ci. Si les équilibres d'adsorption sont trop proches, cette approche n'est plus avantageuse, et on peut alors envisager la séparation

diffusionnelle, à condition que les molécules concernées aient des diamètres moléculaires différents.

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

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

II.3.1. Les hydrocarbures

Les hydrocarbures étudiés sont tous des isomères du n-hexane et ont donc pour formule brute C_6H_{14}. Quelques données les concernant, se trouvent dans le Tableau 1 :

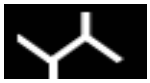
Molécule	**Diamètre critique (Å)**	**RON**	**T_{eb} (°C)**
n-hexane (nC6) 	4.3	31	68.8
2-méthyl-pentane (2MP) 	5.2	74.4	60.8
3-méthyl-pentane (3MP) 	5.4	75.5	63.2
2,2-diméthyl-butane (22DMB) 	6.3	94	49.8
2,3-dimétyl-butane (23DMB) 	5.8	105	58.1

Tableau 1 *: Diamètre critique [14],indice d'octane [15]et températures d'ébullition des hydrocarbures étudiés*

Ces hydrocarbures ont des points d'ébullition très proches, ce qui rend leur séparation par distillation très difficile. Par contre, leurs différents niveaux de ramification entraînent des diamètres critiques (diamètre du plus petit cylindre qui peut renfermer la molécule) différents. Ces molécules ont donc des vitesses de diffusion différentes dans un adsorbant dont le diamètre des pores est de l'ordre de grandeur de leur diamètre critique.

II.3.2. La silicalite

En général, la structure des zéolithes résulte de l'assemblage tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- par mise en commun d'un atome d'oxygène. Cet assemblage de tétraèdres fait apparaître une importante porosité dans laquelle les molécules vont pouvoir s'adsorber. La zéolithe choisie pour cette étude est la **silicalite**, variété désaluminée des zéolithes de structure MFI (rapport Si/Al > 150). Cette zéolithe, dont la structure est identique à celle des zéolithes ZSM-5, cristallise dans un système orthorhombique, dont la maille élémentaire contient 96 tétraèdres de type SiO_2.

La zéolithe ZSM-5 et la silicalite sont décrites par la formule brute suivante [16] :

$Na_n[Al_nSi_{96-n}O_{192}]$ avec n < 27

Dans le cas de la ZSM-5, n = 3 et dans le cas de la silicalite, n = 0.

L'absence d'Aluminium dans ce dernier cas a des conséquences importantes. Elle implique la neutralité électrique de la structure et donc l'absence de cations compensateurs. Il en résulte un caractère hydrophobe (peu d'affinités pour l'eau), et une bonne stabilité thermique (jusqu'à 800°C).

La masse molaire d'une maille de silicalite est donc de 96*M(SiO_2), soit de :

$M_{silicalite}$ = 5768 g/mol.

La silicalite est caractérisée par deux systèmes de canaux interconnectés, dont les sections sont des anneaux de dix atomes d'oxygène. Sa structure est présentée ci-dessous :



Figure 2 : *structure cristalline de la silicalite*

Elle est constituée :

- de canaux droits, parallèles à l'axe Y, de longueur 4,6 Å dont l'ouverture est quasi circulaire de dimensions 5.4 x 5.6 Å.
- de canaux sinusoïdaux ou "zig-zag", disposés dans le plan (X,Z), de section elliptique de dimension 5.1 x 5.5 Å.
- d'intersections entre les deux types de canaux, qui définissent des cavités presque sphériques dont le diamètre est compris entre 8 et 9 Å.

Afin de faciliter la visualisation du réseau cristallin de la silicalite, le système microporeux dans lequel vont s'adsorber les molécules peut être représenté de la manière suivante :

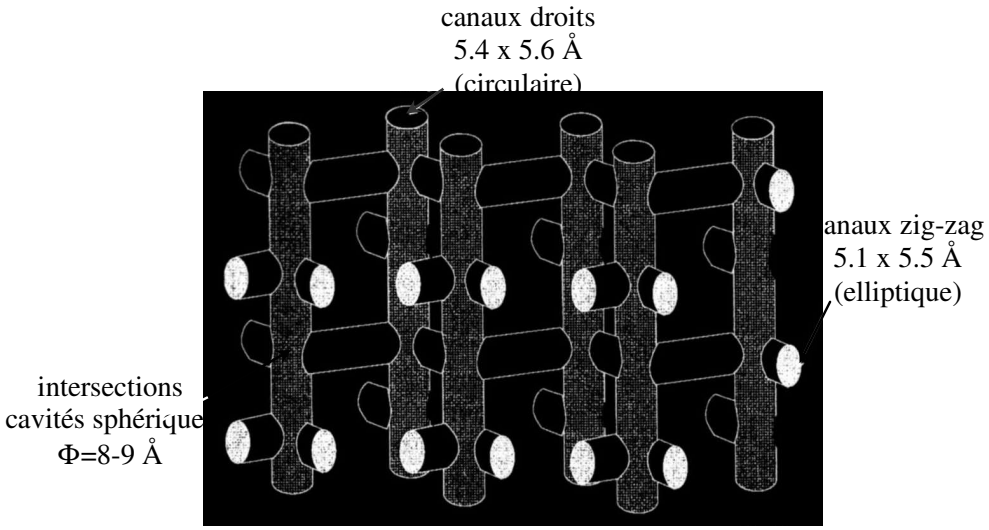


Figure 3. : *Microporosité tridimensionnelle de la silicalite*

Par maille, on dénombre quatre intersections, quatre canaux droits et quatre canaux zig-zag. La structure orthorhombique de la silicalite peut être définie par un prisme droit dont la base est un rectangle, les paramètres de maille a, b et c étant respectivement de 20.1 Å, 19.9 Å et 13.4 Å. Le volume d'une maille de silicalite est donc de $\mathbf{V_{maille} = 5341\ Å^3}$.

La silicalite a été choisie pour cette étude car :

- les diamètres de ses canaux sont de l'ordre de grandeur des diamètres critiques des molécules que l'on cherche à séparer,
- elle est d'ores et déjà produite commercialement pour une utilisation en catalyse,
- les données extraites de la littérature montrent une différence de cinétique de diffusion en corps purs pour les composés étudiés [1;14;17-22].

Le caractère hydrophobe et la tenue en température mentionnés plus haut peuvent également constituer des avantages.

III. LES ÉQUILIBRES D'ADSORPTION

III.1. Les différentes isothermes

L'isotherme d'adsorption est la courbe qui relie la concentration à l'équilibre d'un produit adsorbé sur un solide en fonction des concentrations en phase fluide des *NC* constituants adsorbables du mélange, pour une température donnée :

$$q_i^* = f(C_j) \qquad j = 1 \text{ à } NC \qquad \text{(Eq. 2)}$$

où q* et C représentent respectivement les concentrations de l'adsorbat en phase adsorbée et dans la phase fluide environnante à l'équilibre.

En phase liquide, et dans le cas des zéolithes, les isothermes d'adsorption sont généralement exprimées en quantité de molécules adsorbées par maille (ou par cage) de cristal en fonction de la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide. Il est également possible de les exprimer en fraction molaire de l'adsorbat en phase adsorbée en fonction de sa fraction molaire (ou activité pour les solutions non idéales) en phase fluide.

L'isotherme ne dépend que du mélange (nature et concentration des produits), de l'adsorbant, et des conditions de température et de pression.
Brunauer & al. ont divisé les isothermes en 5 classes, représentées sur la Figure 4.

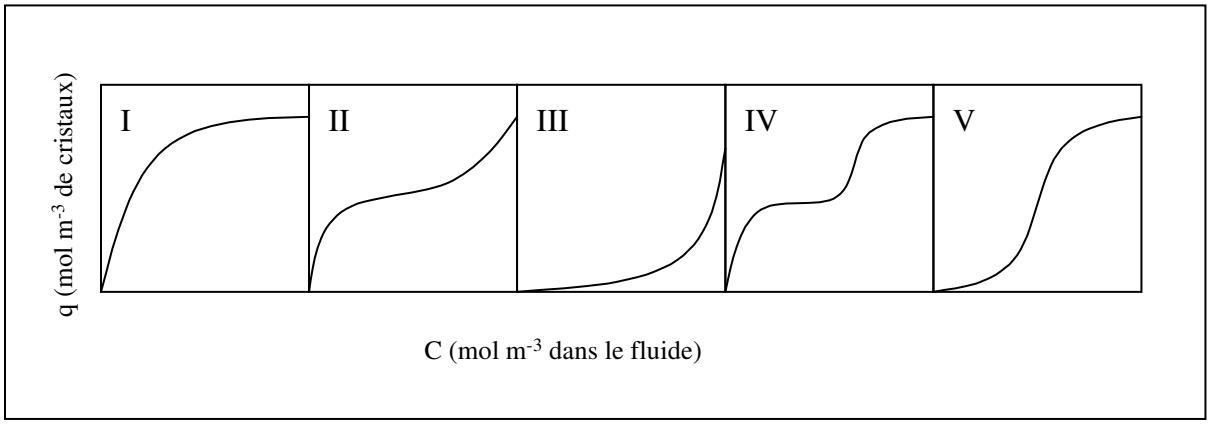


Figure 4 *: les différentes isothermes selon la classification de Brunauer*

Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption monocouche. Ils sont généralement obtenus dans des adsorbants microporeux, dans lesquels le dépôt d'une monocouche d'adsorbat suffit à saturer les micropores.

Les isothermes de type II et III sont plutôt caractéristiques des adsorbants possédant une répartition de taille de pores. L'adsorption est multicouche jusqu'à condensation capillaire dans les pores lors de la saturation. Les isothermes de type III traduisent des interactions entre adsorbats plus forts que les interactions adsorbat/adsorbant.

Les isothermes de type IV et V correspondent à la formation simultanée de plusieurs couches d'adsorption, le type V traduisant des interactions entre adsorbats plus forts que les interactions adsorbat/adsorbant.

III.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption, les isothermes d'adsorption obtenues expérimentalement sont généralement modélisées à l'aide de relations théoriques basées sur des lois thermodynamiques dont l'utilisation est parfois discutable. Il existe de nombreuses relations décrivant les isothermes d'adsorption provenant de modèles thermodynamiques ou cinétiques, mais il est courant d'utiliser les relations découlant des modèles les plus simples et d'étendre leur utilisation à des cas plus complexes.

III.2.1. Isothermes d'adsorption des corps purs

Il n'est pas nécessaire de présenter ici l'ensemble des modèles thermodynamiques largement développés dans la littérature [2] (BET, Freundlich, Van der Waals, Polanyi-Dubinin, statistique...). Nous présentons néanmoins la loi de Henry qui est la loi d'équilibre la plus simple à utiliser et le modèle de Langmuir qui est le modèle le plus utilisé dans la littérature pour représenter les isothermes de type I, généralement observées lors de l'adsorption sur zéolithe.

III.2.1.1. Loi de Henry

Lorsque les concentrations en adsorbat sont très faibles, le phénomène d'adsorption est un phénomène linéaire. On peut alors relier les concentrations en phase fluide et en phase adsorbée selon une relation appelée loi de Henry :

$$q_j = K_j.C_j \qquad \text{(Eq. 3)}$$

Le coefficient K_j est appelé constante de Henry.

III.2.1.2. Modèle de Langmuir

Ce modèle s'écrit de la manière suivante :

$$\theta_j = \frac{q_j}{q_j^{sat}} = \frac{b_j.C_j}{1+b_j.C_j} \qquad \text{(Eq. 4)}$$

θ_j représente le taux de recouvrement de l'adsorbant en constituant *j,*
$b_j=k_a/k_d$, est la constante d'équilibre définie comme étant le rapport entre les constantes cinétiques d'adsorption et de désorption.
q_j^{sat} représente la concentration à saturation en phase adsorbée du constituant *j.*

Les hypothèses du modèle de Langmuir sont les suivantes :

- Les sites d'adsorption sont parfaitement identifiés,
- Les sites ne peuvent adsorber qu'une seule molécule,
- Tous les sites sont équivalents d'un point de vue énergétique,
- Il n'y a aucune interaction entre les molécules adsorbées.

Ces hypothèses sont très rarement vérifiées dans le cas des zéolithes, il est néanmoins possible de les assouplir pour des zéolithes de type MFI pour lesquelles nous pouvons définir deux types de sites d'adsorption (les canaux et les intersections). Nous écrivons alors un modèle dit de **Langmuir bisite** (ou bi-Langmuir) défini de la manière suivante :

$$q_j = q_j^{sat,A} \cdot \frac{b_{j,A}.C_j}{1+b_{j,A}.C_j} + q_j^{sat,B} \cdot \frac{b_{j,B}.C_j}{1+b_{j,B}.C_j} \qquad \text{(Eq. 5)}$$

Le modèle de Langmuir représente l'augmentation de la concentration en phase adsorbée avec la concentration en adsorbat dans le fluide. En revanche, ce modèle est mal adapté pour représenter l'état de saturation en tant que tel, qui est une limite mathématique du modèle lorsque la concentration en adsorbat et/ou la constante d'équilibre tend vers l'infini ($b_jC_j >> 1$). Ce point sera discuté plus en détail par la suite.

III.2.2. Isothermes d'adsorption en mélange

De la même manière que pour les corps purs, il existe de nombreux modèles permettant de représenter les isothermes en mélange. Ces modèles peuvent être divisés en trois groupes :

- Les équations généralisées des isothermes en corps purs (Langmuir généralisé, BET, Dubinin...).
- Les équations basées sur la thermodynamique macroscopique (IAS, RAS...) [23]
- Les équations basées sur la thermodynamique statistique [24]

Bien que les deux derniers groupes soient plus significatifs d'un point de vue thermodynamique, ils sont assez peu utilisés car, lorsqu'ils sont insérés dans un modèle général de procédé, ils requièrent un temps de calcul très important. Les équations généralisées sont souvent suffisantes pour bien représenter les isothermes en mélange. Nous présentons ici le modèle de **Langmuir généralisé** que nous utilisons lors de cette étude :

$$q_j = q_j^{sat} \cdot \frac{b_j.C_j}{1+\sum_{i=1}^{NC} b_j.C_j} \qquad \text{pour un Langmuir monosite} \qquad \text{(Eq. 6)}$$

$$q_j = q_j^{sat,A} \cdot \frac{b_{j,A}.C_j}{1+\sum_{i=1}^{NC} b_{j,A}.C_j} + q_j^{sat,B} \cdot \frac{b_{j,B}.C_j}{1+\sum_{i=1}^{NC} b_{j,B}.C_j} \qquad \text{pour un Langmuir bisite} \qquad \text{(Eq. 7)}$$

Nous pouvons noter que le facteur de séparation défini au § I.1. est constant et peut s'écrire pour deux constituants *i* et *j* dans le cas d'un Langmuir monosite :

$$\alpha_{ij} = \frac{q_i/C_i}{q_j/C_j} = \frac{q_i^{sat}.b_i}{q_j^{sat}.b_j} \qquad \text{(Eq. 8)}$$

IV. LE TRANSFERT DE MATIÈRE

Pour les procédés de séparation basés sur des sélectivités cinétiques, la connaissance des limitations cinétiques aux différentes échelles du lit est primordiale. Ces phénomènes sont complexes car ils s'appuient sur différents mécanismes, fonctions des propriétés physiques et géométriques du système, telles que la dimension des pores ou la concentration en adsorbat. D'une manière générale, la cinétique d'adsorption globale dans les adsorbants bidisperses peut être limitée par les étapes suivantes (cf Figure 1) :

- dispersion axiale,
- transfert de masse à la surface des particules,
- transfert de masse macroporeux,
- transfert de masse à la surface des cristaux,
- transfert de masse microporeux,
- cinétique d'adsorption intrinsèque.

La cinétique d'adsorption intrinsèque est généralement très rapide. Par conséquent, il est admis que la cinétique d'adsorption globale est uniquement limitée par les processus de transport, que nous allons décrire ci-dessous, en allant de la phase extra-granulaire jusqu'à la phase adsorbée. Nous présenterons également dans cette partie les différents modèles associés à ces processus de transfert de matière, ainsi que les différentes équations de bilan matière dans lesquelles ces modèles vont s'intégrer. Dans cette description multi-échelle de la colonne, nous nous limiterons aux systèmes isothermes dans lesquels les pertes de charge sont négligeables car c'est le cas dans notre système. Enfin, nous verrons les différentes méthodes de résolution des équations associées au transfert de matière.

IV.1. Phase extra-granulaire

IV.1.1. Bilan matière dans le lit

L'hydrodynamique dans les lits fixes a été longuement étudiée dans la littérature [25;26]. Les bilans de matière en phase extra-granulaire ne se différencient en général les uns des autres qu'en ce qui concerne la représentation de la dispersion axiale. Les deux modes de représentation les plus couramment utilisés pour l'écoulement dans les lits fixes sont :

- le modèle piston avec dispersion axiale,
- le modèle de RPAC (Réacteurs Parfaitement Agités Continus) en série.

IV.1.1.1. Écoulement piston avec dispersion axiale

Ce modèle tient compte de la dispersion en ajoutant au terme représentant l'écoulement piston pur un terme diffusif. L'expression générale du bilan matière en phase extra-granulaire, sur une tranche de colonne perpendiculaire à l'écoulement moyen, pour un composé *j*, s'écrit pour ce modèle [27] :

$$\frac{\partial C_j^f}{\partial t} = -\frac{\partial (v_i . C_j^f)}{\partial z} + D_L . \frac{\partial^2 C_j^f}{\partial z^2} - \frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i} . a_p . N_j^{mac} \qquad \text{(Eq. 9)}$$

(1) (2) (3) (4)

Avec (1) : terme d'accumulation
(2) : terme convectif
(3) : terme dispersif
(4) : terme d'échange entre la phase extra-granulaire et la phase macroporeuse.

Conditions limites en z = 0 : égalité des flux de part et d'autre de l'entrée de la colonne.

$$D_L.\left.\frac{\partial C_j^f}{\partial z}\right|_{z=0+} = \upsilon_{i(z=0+)}.C^f_{j(z=0+)} - \upsilon_{i(z=0-)}.C^f_{j(z=0-)} \qquad \text{(Eq. 10)}$$

Conditions limites en z = L : la concentration ne varie plus à la sortie de la colonne.

$$\left.\frac{\partial C_j^f}{\partial z}\right|_{z=L} = 0 \qquad \text{(Eq. 11)}$$

D_L représente le terme de dispersion axiale, supposé commun à toutes les espèces.

a_p représente la surface spécifique des grains d'adsorbants, égale à $\frac{3}{R_p}$ pour des grains sphériques.

IV.1.1.2. Réacteurs parfaitement agités en série

Cette approche consiste à représenter l'écoulement extra-granulaire par un nombre fini de réacteurs parfaitement agités continus. Chaque réacteur est de longueur L et à la même section que la colonne. Le modèle s'écrit en effectuant le bilan matière pour une espèce *j* sur chaque RPAC, *k* :

$$\frac{\partial C_j^{f,k}}{\partial t} = \frac{\upsilon_i^{k-1}}{L} C_j^{f,k-1} - \frac{\upsilon_i^k}{L} C_j^{f,k} - \frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i}.a_p.N_j^{mac,k} \qquad \text{(Eq. 12)}$$

(1) (2) (3) (4)

Avec (1) : terme d'accumulation
(2) : terme convectif du réacteur k-1 au réacteur *k*
(3) : terme convectif du réacteur k au réacteur *k+1*
(4) : terme d'échange entre la phase extra-granulaire et la phase macroporeuse.

Dans ce modèle le terme de dispersion axiale est implicitement pris en compte. En effet, dans le cas d'un système linéaire, il existe une relation entre le nombre de RPAC nécessaire pour représenter l'écoulement dans la colonne et le coefficient de la dispersion axiale [28] :

$$N_{RPAC} = \frac{\upsilon_i.L_{col}}{2.D_L} \qquad \text{(Eq. 13)}$$

IV.1.2. Dispersion axiale

La dispersion axiale dans la phase extra-granulaire est due à la fois à la diffusion moléculaire et aux irrégularités locales de l'écoulement dans le milieu poreux (séparation et

recombinaison des lignes de courant). L'effet de la diffusion moléculaire étant faible en phase liquide, il est possible d'exprimer la dispersion axiale de la manière suivante :

$$D_L = \frac{2.R_p.v_i}{Pe} \qquad \text{(Eq. 14)}$$

Pour un écoulement dans un lit de particules en phase liquide, le nombre de Peclet de grains Pe varie très peu avec la vitesse (entre 0,5 et 2) [29] . Il est néanmoins possible de déterminer Pe à l'aide de la corrélation empirique suivante [30] :

$$\varepsilon_i.Pe = 0,20 + 0,011.Re^{0,48} \quad , \qquad 10^{-3} < \mathrm{Re} < 10^{3} \qquad \text{(Eq. 15)}$$

IV.2. Phase macroporeuse

IV.2.1. Bilan dans les macropores

Lorsque le diamètre des macropores est suffisamment important, le transport à l'intérieur de ceux-ci se fait majoritairement en phase fluide. En supposant qu'il n'y a pas d'adsorption dans le milieu macroporeux, le bilan matière s'écrit dans le cas général, en géométrie sphérique, pour un composé *j* [31] :

$$\frac{\partial C_j^m}{\partial t} = -\frac{1}{r_p^2}.\frac{\partial\left(r_p^2.N_j^p\right)}{\partial r_p} - \frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p}.a_c.N_j^{mic} \qquad \text{(Eq. 16)}$$

(1) (2) (3)

Avec (1) : terme d'accumulation
(2) : flux de matière traversant les macropores
(3) : terme d'échange entre la phase macroporeuse et la phase microporeuse

Conditions limites en $r_p = 0$: symétrie sphérique au centre du grain.

$$N_j^p\Big|_{r_p=0} = 0 \qquad \text{(Eq. 17)}$$

Conditions limites en $r_p = R_p$: continuité des flux entre les phases externe et macroporeuse.

$$N_j^p\Big|_{r_p=R_p} = -N_j^{mac} \qquad \text{(Eq. 18)}$$

a_c représente la surface spécifique des cristaux, égale à $\frac{3}{R_c}$ pour des cristaux sphériques.

La résistance au transfert de matière dans les macropores est en général composée de deux résistances en série :

- la résistance dans le film externe,
- la résistance à l'intérieur des macropores.

En supposant que l'unique phénomène de transport à l'échelle macroporeuse est la diffusion, le flux N^p pour les deux résistances s'exprime en général par une relation de type Fick :

$$N_j^p\Big|_{r_p=R_p} = -D_j^f.\left.\frac{\partial C_j^f}{\partial r_p}\right|_{r_p=R_p} = -k^f.\left(C_j^f - C_j^m\Big|_{r_p=R_p}\right) \qquad \text{dans le film externe} \qquad \text{(Eq. 19)}$$

$$N_j^p = -D_j^{mac}.\frac{\partial C_j^m}{\partial r_p} \qquad \text{à l'intérieur du grain} \qquad \text{(Eq. 20)}$$

Il est également possible de tenir compte d'un terme convectif en plus de la diffusion afin de respecter la contrainte volumique dans les macropores [32].

IV.2.2. Résistance dans le film externe

Entre la phase fluide et la surface des particules se situe donc une résistance diffusionnelle, que l'on peut représenter à l'aide d'un modèle de film. Le coefficient de transfert de matière correspondant, introduit dans l'éq.**Erreur ! Liaison incorrecte.**, est noté k^f. Sa valeur dépend des conditions hydrodynamiques régnant dans la colonne ainsi que du coefficient de diffusion dans le film. Dans nos conditions, la diffusion dans le film externe ne se fait que par diffusion moléculaire. En supposant que celle-ci est identique pour tous les composés, nous avons donc : $D^f = D_m$.

Pour les systèmes en phase liquide, la diffusion moléculaire peut être estimée à partir de la formule de Wilke-Chang [33] :

$$D_m = 7{,}4.10^{-8}.\frac{(\phi.M)^{1/2}.T}{\mu.v^{0,6}} \qquad \text{(Eq. 21)}$$

ϕ étant le facteur d'association du solvant (sans dimension et égal à 1 pour les hydrocarbures)
v étant le volume molaire de la molécule à sa température normale d'ébullition, en cm^3/mol,
μ étant la viscosité exprimée en cP.
M étant la masse volumique de la molécule

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

$$Sh = \frac{2.k^f.R_p}{D_m} \qquad \text{(Eq. 22)}$$

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

auteurs	domaine d'application	Corrélations	
Ranz & Marshall [34]		$Sh = 2 + 0.6.\mathrm{Re}^{1/2}.Sc^{1/3}$	(Eq. 23)
Wilson & Geankoplis [35]	0.0015<Re<55	$Sh = \frac{1.09}{\varepsilon_i}.\mathrm{Re}^{0.33}.Sc^{0.33}$	(Eq. 24)
	55<Re<1050	$Sh = \frac{0.25}{\varepsilon_i}.\mathrm{Re}^{0.69}.Sc^{0.33}$	(Eq. 25)
Wakao & Funazkri [36]	3<Re<10^4	$Sh = 2 + 1.1.\mathrm{Re}^{0.6}.Sc^{1/3}$	(Eq. 26)

Tableau 2 *: corrélations pour le nombre de Sherwood*

avec $\mathrm{Re} = \frac{\rho.v_i.\varepsilon_i.2.R_p}{\mu}$ (Eq. 27)

$$Sc = \frac{\mu}{\rho.D_m} \quad \text{(Eq. 28)}$$

Wakao & Funazkri [36] ont montré que les corrélations de leurs prédécesseurs étaient erronées, du fait d'une mauvaise prise en compte de la dispersion axiale lors de l'exploitation des résultats expérimentaux : une sous-estimation de la dispersion axiale entraîne une sous-estimation des autres coefficients de transfert pour une expérience donnée. Lorsque la dispersion axiale est correctement évaluée, la corrélation de Wakao et Funazkri permet de représenter correctement l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus.

IV.2.3. Résistance à l'intérieur des macropores

Lorsque l'on parle de résistance dans les macropores, cela englobe l'ensemble des phénomènes de transfert de matière en milieu poreux. Le transfert dans les macropores est généralement décrit par des coefficients de diffusion effectifs qui sont une combinaison de différents mécanismes et qui varient selon certaines propriétés physiques et géométriques du système [37] (voir Figure 5). La valeur du D^{mac} va donc dépendre du régime de diffusion dans lequel on se trouve :

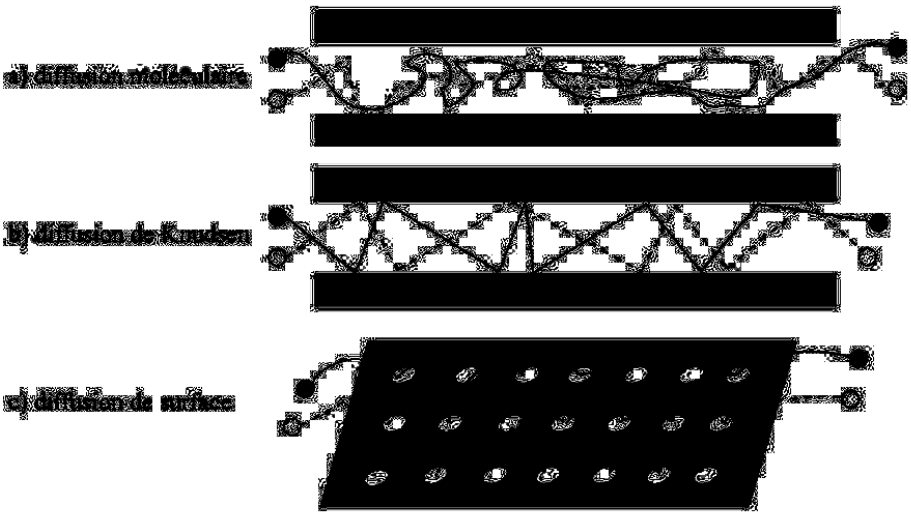


Figure 5 : *Modèles de transfert de matière dans les macropores [37]*

IV.2.3.1. Diffusion moléculaire, D_m

Ce mécanisme est majoritaire lorsque la taille des molécules est très faible par rapport à la taille des pores. La résistance au flux de matière ne provient alors que de la collision entre les molécules (Figure 5a). Le transport dans les pores n'a alors lieu que par diffusion moléculaire, tout comme pour la phase fluide, mais corrigée par la tortuosité des pores qui va avoir pour effet de diminuer la cinétique globale de diffusion. On a alors :

$$D^{mac} = \frac{D_m}{\tau} \qquad \text{(Eq. 29)}$$

La diffusivité moléculaire d'un liquide peut être estimée à partir de sa viscosité en utilisant la formule de Wilke-Chang vue précédemment [33] ou de Stokes-Einstein [29].

IV.2.3.2. Diffusion de Knudsen, D_k

Ce mécanisme intervient lorsque le diamètre des pores est de l'ordre de grandeur de la taille des molécules, ce qui signifie que les collisions entre les molécules et la paroi du pore sont plus fréquentes que les collisions des molécules entre elles (Figure 5b). La résistance au flux de matière provient alors de la collision entre les molécules et la paroi du pore. Dans le régime de Knudsen, chaque espèce diffuse indépendamment, et la diffusivité d'une espèce donnée est donc indépendante de la composition du mélange.

La diffusivité de Knudsen dépend de la température et peut être estimée à l'aide de l'expression suivante :

$$D_k = 97.R_p.\sqrt{\frac{T}{M}} \qquad \text{(Eq. 30)}$$

IV.2.3.3. Diffusion de surface, Ds

La diffusion moléculaire et la diffusion de Knudsen décrivent toutes deux la diffusion des molécules dans les pores en phase fluide. Mais il est quelquefois indispensable de tenir compte de la diffusion des molécules adsorbées sur la surface des macropores selon un mécanisme bidimensionnel (Figure 5c), appelée diffusion de surface. La contribution de ce mécanisme à la diffusivité totale peut ne pas être négligeable, malgré la faible mobilité des molécules adsorbées, lorsque l'épaisseur de la couche adsorbée est importante, et lorsque le rayon des pores est faible. Contrairement aux autres modes de diffusion présentés ci-dessus, la diffusion de surface est un processus activé (dépendance vis à vis de la température) de sauts d'un site à un autre, analogue à la diffusion dans les micropores qui peut être représenté par la relation suivante :

$$D_s = D_s^* . \exp\left(\frac{-E_a}{RT} \right) \qquad \text{(Eq. 31)}$$

Comme nous l'avons indiqué au § IV.2.1, nous supposerons néanmoins dans cette étude que l'adsorption à la surface des macropores est négligeable.

IV.2.4. Écriture selon le modèle LDF dans les macropores

Les modèles de transfert de matière macroporeux décrits précédemment se présentent sous forme d'équations aux dérivées partielles et n'admettent généralement pas de solutions analytiques. Il est alors nécessaire de résoudre numériquement le système. Cette résolution nécessite une discrétisation de l'espace r_p conduisant à un système d'équations différentielles ordinaires.

Le moyen le plus efficace pour simplifier ces équations en éliminant les coordonnées spatiales liées aux particules, sans toutefois négliger les résistances au transfert de matière, est d'utiliser le modèle dit de LDF (Linear Driving Force). On suppose dans ce modèle que le gradient de concentration est nul dans les macropores. La résistance interne au transfert de matière est alors concentrée ("lumped") dans un film autour du grain. Le flux de matière correspondant est égal au flux d'entrée à la surface du grain, N^{mac}. Le bilan matière dans les macropores devient alors :

$$\frac{\partial C_j^m}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon_p} . a_p . N_j^{mac} - \frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p} . a_c . N_j^{mic} \qquad \text{(Eq. 32)}$$

La résistance globale au transfert de matière est alors constituée de deux résistances en série situées toutes les deux autour du grain.

Le flux qui traverse le milieu macroporeux est proportionnel à la différence entre la concentration à la surface externe du solide – à l'équilibre avec l'ensemble de la phase extra-granulaire – et la concentration moyenne dans le solide. Le flux dans les macropores s'écrit alors :

$$N_j^{mac} = k^m . \left(C_j^f - C_j^m \right) \qquad \text{(Eq. 33)}$$

Le coefficient de transfert global k^m dans les macropores peut alors être exprimé comme étant la combinaison des deux coefficients de transfert macroporeux, dans le film externe et dans les macropores reporté autour du grain. Pour une particule sphérique, nous avons :

$$\frac{R_p}{3.k^m} = \frac{R_p}{3.k^f} + \frac{R_p^2}{15.\varepsilon_p.D_p} \qquad \text{(Eq. 34)}$$

IV.3. Phase microporeuse

IV.3.1. Bilan matière dans le cristal

Lorsque le diamètre des micropores est très proche de la taille des molécules, celles-ci ne peuvent échapper au champ de force exercé par la surface du solide adsorbant. C'est pourquoi il est courant d'assimiler la totalité de la matière contenue dans les micropores à une unique phase adsorbée [29;38]. En supposant donc qu'il n'y a pas de phase fluide à l'échelle du cristal, l'expression générale du bilan matière dans un cristal sphérique microporeux s'écrit pour un constituant *j* en phase adsorbée :

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = -\frac{1}{r_c^2}.\frac{\partial\left(r_c^2.N_j^c\right)}{\partial r_c} \qquad \text{(Eq. 35)}$$

(1) (2)

Avec (1) : terme d'accumulation
(2) : flux de matière traversant les micropores

Conditions limites en $r_c = 0$: symétrie sphérique au centre du cristal.

$$N_j^c\Big|_{r_c=0} = 0 \qquad \text{(Eq. 36)}$$

Conditions limites en $r_c = R_c$: continuité des flux entre les phases macro et microporeuse.

$$N_j^c\Big|_{r_c=R_c} = -N_j^{mic} \qquad \text{(Eq. 37)}$$

Tout comme pour la phase macroporeuse, la résistance au transfert de matière dans le cristal peut être représentée par deux résistances en série :

- la résistance dans le film externe microporeux (résistance de surface),
- la résistance à l'intérieur des micropores.

La résistance dans le film autour du cristal peut être exprimée, tout comme pour le film autour des macropores, par la relation suivante :

$$N_j^c\Big|_{r_c=R_c} = -D_j^{mic}.\frac{\partial C_j^m}{\partial r_c}\bigg|_{r_c=R_c} = -k^{mic}.\left(C_j^m - C_j^*\Big|_{r_c=R_c}\right) \qquad \text{(Eq. 38)}$$

Pour les adsorbants microporeux, il est courant de considérer que cette résistance de surface est négligeable par rapport à la résistance à l'intérieur du cristal. Néanmoins, plus les cristaux sont de petits diamètres et plus la résistance de surface sera prépondérante. Ainsi, plusieurs auteurs ont pu mettre en évidence l'existence d'une telle résistance avec de la silicalite [39-43].

Les équations de bilan matière dans le cristal sont reliées aux lois cinétiques et aux lois thermodynamiques régissant le système. Il est donc important de bien connaître les mécanismes physiques qui ont lieu lors du transfert de matière. Pour cela, nous utilisons des modèles plus ou moins élaborés qui doivent être le plus simple possible (malgré la complexité des processus cinétiques intra-cristallins) tout en représentant au mieux les données expérimentales.

Les différents modèles, couramment utilisés dans la littérature, ne différent que dans la manière de représenter le flux de diffusion N^c dans le cristal. Il est possible d'exprimer ce flux en utilisant différentes lois de diffusion :

- modèle de Fick classique qui relie la densité de flux au gradient de concentration,
- modèle de Chen & Yang basé sur les principes de thermodynamique irréversible en utilisant le formalisme d'Onsager,
- modèle de Maxwell-Stefan dans sa variante du "Dusty Gas Model" et considérant que la force motrice de diffusion est le gradient de potentiel chimique.

Selon les modèles, les coefficients de diffusion intra-cristallins utilisés n'ont pas toujours la même signification. Pour comprendre et choisir un modèle cinétique, il est important de savoir à quel type de diffusivité il se réfère. Ainsi, avant de décrire plus en détail les différents modèles, nous allons au préalable définir les différents types de diffusivités intra-cristalline existantes.

IV.3.2. Les diffusivités intra-cristalline

IV.3.2.1. Définitions

Les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux tridimensionnels de micropores avec un mécanisme de processus activé (saut de molécules adsorbées entre les sites d'adsorption) [44]. Tout comme pour la diffusion de surface macroporeuse, la dépendance de la diffusivité intra-cristalline vis-à-vis de la température est représentée par la relation suivante [1] :

$$D_c = D_c^* . \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \qquad \text{(Eq. 39)}$$

Le caractère activé de cette diffusion s'explique par la forte affinité entre la molécule et le solide due aux phénomènes d'adsorption : pour passer d'un site d'adsorption à un autre, la molécule doit accumuler suffisamment d'énergie pour vaincre les forces qui la lient au solide, c'est **l'énergie d'activation** (Figure 6) :

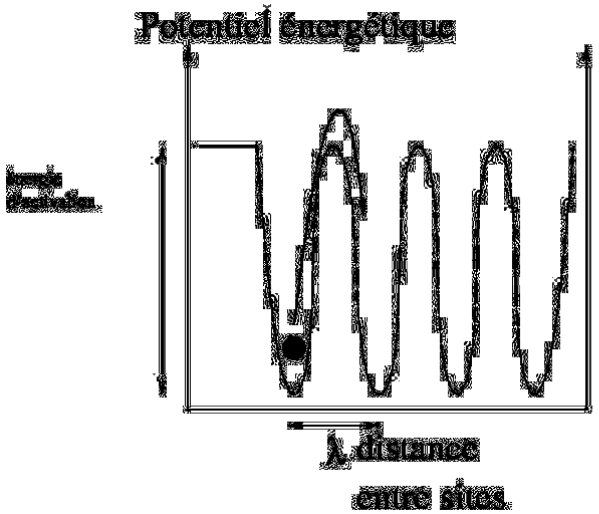


Figure 6 : *Représentation de la barrière d'énergie à franchir pour passer d'un site à un autre [4]*

Dans la littérature, on distingue en général trois types de diffusivités :

- La diffusivité effective D^{eff} (ou diffusivité de Fick, apparente, transport-diffusivity), qui relie le flux au gradient de concentration,
- La diffusivité de Maxwell-Stefan D^{MS} (corrected, ou jump-diffusivity), qui relie le flux au gradient de potentiel chimique,
- L'auto-diffusion D^{self} (ou diffusivité intrinsèque, tracer-diffusivity), qui représente le mouvement d'une molécule dans des conditions d'équilibre, c'est-à-dire en l'absence de gradient de concentration.

Lorsque la concentration tend vers 0, c'est à dire lorsqu'on se rapproche du domaine de Henry, ces trois notions se rejoignent, et on a alors $D^{eff}_{(q=0)} = D^{MS}_{(q=0)} = D^{self}_{(q=0)}$.

L'auto-diffusion ne tient compte que des interactions entre les molécules et le solide alors que la diffusivité de Fick tient compte de l'ensemble des interactions (entre molécules et entre les molécules et le solide), mais uniquement de manière globale, sans différencier les deux types d'interactions.

La diffusivité de Maxwell-Stefan, quant à elle, englobe à la fois les interactions entre les molécules et le solide, et les interactions des molécules entre elles, mais cette fois-ci en les dissociant. Ainsi, pour un mélange de plusieurs constituants *i* et *j*, on définit plusieurs types de diffusivités de Maxwell-Stefan [45] :

- D_{iv}^{MS} : coefficient d'interaction d'une molécule *i* avec le solide (noté *v*, vacant),
- D_{ii}^{MS} : coefficient d'interaction d'une molécule *i* avec une autre molécule *i*,
- D_{ij}^{MS} : coefficient de contre-diffusion d'une molécule *i* avec une molécule *j*.

Par analogie à la diffusion de Knudsen dans les macropores, Krishna [37] utilise une écriture alternative de la diffusivité D_{iv} définit par :

$$D_i^{MS} = \frac{D_{iv}^{MS}}{\theta_v} \qquad \text{(Eq. 40)}$$

$$\text{avec} \quad \theta_v = 1 - \sum_{i=1}^{NC} \theta_i$$

IV.3.2.2. Relation entre D^{eff} et D^{MS}

Pour la diffusion d'un constituant unique, la relation de Fick qui relie le flux au gradient de concentration s'écrit :

$$N_1^c = -q_1^{sat}.D_1^{eff}.\nabla\theta_1 \qquad \text{(Eq. 41)}$$

Si l'on considère que le flux diffusif est lié au gradient de potentiel chimique et non pas au gradient de concentration, on peut écrire [44] :

$$N_1^c = -q_1^{sat}.D_1^{MS}.\frac{\theta_1}{RT}.\nabla\mu_1^c \qquad \text{(Eq. 42)}$$

On introduit une pseudo-phase fluide à l'équilibre avec la phase adsorbée. En admettant l'égalité des potentiels chimiques de ces deux phases, on a alors :

$$\mu_1^c = \mu_1^{0,*} + RT.\ln(f_1^*) \qquad \text{(Eq. 43)}$$

f_1^* représente ici la fugacité de la pseudo-phase fluide.

Le gradient de potentiel chimique peut alors être exprimé de la manière suivante :

$$\frac{\nabla\mu_1^c}{RT} = \Gamma.\frac{\nabla\theta_1}{\theta_1} \qquad \text{(Eq. 44)}$$

avec $$\Gamma = \theta_1.\frac{\partial \ln f_1^*}{\partial\theta_1} = \frac{\partial \ln f_1^*}{\partial \ln\theta_1}$$

Γ étant le facteur de correction thermodynamique.

Le flux peut donc être écrit de la manière suivante :

$$N_1^c = -q_1^{sat}.D_1^{MS}.\Gamma.\nabla\theta_1 \qquad \text{(Eq. 45)}$$

On obtient la relation dite de Darken suivante :

$$D_1^{eff} = D_1^{MS}.\Gamma = D_1^{MS}.\frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln\theta_1} \qquad \text{(Eq. 46)}$$

Pour les isothermes de type Langmuir, l'éq.46 devient : $D_1^{eff} = \frac{D_1^{MS}}{1-\theta_1}$ (Eq. 47)

Une des interrogations qui a longuement alimenté la littérature était de savoir si ces coefficients de diffusion D^{eff} et D^{MS} variaient ou non avec le taux de remplissage du solide, et si oui, selon quelle tendance. Kärger et Pfeifer [46] ont montré que D^{MS} peut varier selon cinq tendances différentes en fonction de la typologie de la zéolithe, que l'on peut écrire d'une manière générale :

$$D_1^{MS}(\theta_1) = D_1^{MS}(0).\mathrm{f}(\theta_1) \qquad \text{(Eq. 48)}$$

$D_1^{MS}(0)$ représente ici la diffusivité de Maxwell-Stefan à taux de recouvrement nul,
$\mathrm{f}(\theta_1)$ représente la fonction de variation de la diffusivité en fonction du taux de recouvrement.

Pour une zéolithe de type MFI, Kärger [46] montre que $D^{MS}(0)$ peut être calculée à partir des paramètres de maille a, b et c de la zéolithe, et à partir d'un terme de probabilité de saut *v* de la molécule à travers les canaux droits (str) et les canaux zig-zag (zz). Pour les trois directions x, y et z du réseau intra-cristallin, cela s'écrit :

$$D_x(0) = \frac{1}{4} v_{zz} . a^2 \quad ; \quad D_y(0) = \frac{1}{4} v_{str} . b^2 \quad ; \quad D_z(0) = \frac{1}{4} \frac{v_{str} . v_{zz}}{v_{zz} + v_{zz}} . c^2 \qquad \text{(Eq. 49)}$$

$$D_1^{MS}(0) = \frac{1}{3}\left(D_x(0) + D_y(0) + D_z(0)\right) \qquad \text{(Eq. 50)}$$

Si la fréquence de saut d'un site à un autre est constant et indépendant du taux de remplissage, alors : $D_1^{MS}(\theta_1) = D_1^{MS}(0)$.

La diffusivité effective augmente alors fortement avec le taux de remplissage (cf éq.47). Ce comportement est observé dans le cas de molécules faiblement confinées dans la MFI (Jolimaitre [1], Xiao & Wei [20], Qureshi & Wei [47], Kapteijn & al. [48], Ruthven & Loughlin [49], Skoulidas & Sholl [50]).

En revanche, si la fréquence de saut diminue avec le taux de remplissage à cause des interactions entre molécules, c'est à dire qu'une molécule ne peut s'adsorber sur un site adjacent que si celui-ci est vacant, alors la probabilité de saut est proportionnelle à $\theta_v = 1 - \theta_1$. D'où : $D_1^{MS}(\theta_1) = D_1^{MS}(0).(1-\theta_1)$.

La diffusivité de Maxwell-Stefan diminue alors linéairement avec le taux de remplissage et la diffusivité effective est constante. Ce comportement est observé dans le cas de molécules fortement confinées dans la MFI (Cavalcante & Ruthven [17], Lemaire [18], Karger & Ruthven [51], Yucel & Ruthven [52], Skoulidas & Sholl [50]).

Dans le cas d'un mélange binaire en Single File Diffusion, c'est à dire sans possibilité de contre-diffusion entre les différentes espèces, il est possible d'écrire sous forme matricielle [53] :

$$\left[D^{eff}\right] = \begin{bmatrix} D_1^{MS} & 0 \\ 0 & D_2^{MS} \end{bmatrix} [\Gamma] \qquad \text{(Eq. 51)}$$

Soit pour les isothermes de type Langmuir :

$$\begin{bmatrix} D_{11}^{eff} & D_{12}^{eff} \\ D_{21}^{eff} & D_{22}^{eff} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_1^{MS} & 0 \\ 0 & D_2^{MS} \end{bmatrix} \frac{\begin{bmatrix} 1-\theta_2 & \theta_1 \\ \theta_2 & 1-\theta_1 \end{bmatrix}}{1-\theta_1-\theta_2} \qquad \text{(Eq. 52)}$$

IV.3.2.3. Relation entre D^{self} et D^{MS}

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le coefficient d'auto-diffusion D^{self} représente le mouvement d'une molécule en l'absence de gradient de concentration. Ce coefficient est donc mesuré à l'équilibre par des méthodes dites microscopiques (quasielastic neutron scattering et pulsed field gradient NMR) en présence de molécules "marquées" (traceur) permettant d'observer le déplacement d'une molécule dans un environnement stationnaire.

Pour le cas d'un corps pur, nous aurons donc des molécules 1 et des molécules marquées 1*,qui vérifient les contraintes suivantes [54] :

$$\nabla\theta_1 + \nabla\theta_{1*} = 0 \qquad \text{(Eq. 53)}$$

$$N_1^c + N_{1*}^c = 0 \qquad \text{(Eq. 54)}$$

Le flux étant relié au coefficient d'auto-diffusion selon une loi de Fick :

avec $$N_1^c = -q_1^{sat}.D_1^{self}.\nabla\theta_1 \qquad \text{(Eq. 55)}$$

et $$N_{1*}^c = -q_{1*}^{sat}.D_{1*}^{self}.\nabla\theta_{1*} \qquad \text{(Eq. 56)}$$

Krishna [54] montre qu'en utilisant la théorie de Maxwell-Stefan appliquée à deux constituants 1 et 1*, pour lesquels $D_1^{MS} = D_{1*}^{MS}$, la densité de flux peut s'écrire :

$$N_1^c = -q_1^{sat}.\frac{1}{\left(\frac{1}{D_1^{MS}} + \frac{\theta_1 + \theta_{1*}}{D_{1,1*}^{MS}}\right)}.\nabla\theta_1 \qquad \text{(Eq. 57)}$$

Le coefficient d'auto-diffusion est alors égal à :

$$D_1^{self} = \frac{1}{\left(\frac{1}{D_1^{MS}} + \frac{\theta_1 + \theta_{1*}}{D_{1,1*}^{MS}}\right)} \qquad \text{(Eq. 58)}$$

On peut remarquer d'après l'éq.58 que le coefficient d'auto-diffusion est égal à la diffusivité de Maxwell-Stefan lorsque $D_{1,1*}^{MS} \to \infty$. En Single File Diffusion, on a donc $D_1^{self} = D_1^{MS}$.

Cette expression peut être généralisée pour plusieurs constituants [44]. Ainsi, le coefficient d'auto-diffusion du composé 1 dans un mélange binaire 1,2 peut s'écrire :

$$D_1^{self} = \frac{1}{\left(\frac{1}{D_1^{MS}} + \frac{\theta_1}{D_{1,1}^{MS}} + \frac{\theta_2}{D_{1,2}^{MS}}\right)} = D_{11}^{eff} - D_{12}^{eff} \qquad \text{(Eq. 59)}$$

IV.3.3. Modélisation du transfert de matière dans le cristal

IV.3.3.1. Le modèle LDF

L'approche la plus simple correspond à l'hypothèse d'un gradient de concentration nul dans le cristal. Ce modèle n'est applicable que pour des systèmes dont la loi d'équilibre est linéaire, c'est-à-dire à concentration faible en adsorbat, ou pour un échange équimolaire et en conditions isothermes.

Dans ce modèle, la cinétique de transfert de matière entre la phase fluide et la phase adsorbée est proportionnelle à la différence entre la concentration moyenne à un instant t au long du cristal et la concentration hypothétique à l'équilibre avec la phase fluide :

$$N_j^c = -\frac{\partial \overline{q_j}}{\partial t} = -k^c\left(q_j^* - \overline{q_j}\right) = -k^c.K_a\left(C_j^m - C_j^*\right) \qquad \text{(Eq. 60)}$$

La constante k^c représente alors un coefficient de transfert global à l'intérieur des pores. La résistance au transfert de matière est concentrée autour du cristal, tout comme nous l'avons vu pour la phase macroporeuse (cf § IV.2.4.). La constante k^c est alors définie par :

$$\frac{1}{k^c} = \frac{R_c^2}{15.D_c} \qquad \text{(Eq. 61)}$$

Remarque : Le modèle LDF peut également être étendu dans le cas linéaire pour représenter l'ensemble des résistances au transfert de matière dans le lit. On définit alors une constante k qui s'écrit comme étant une combinaison en série de l'ensemble des résistances aux différentes échelles du lit :

$$\frac{1}{k.K} = \underbrace{\frac{R_p}{3.k^f}}_{\substack{\text{résistance} \\ \text{externe}}} + \underbrace{\frac{R_p^2}{15.\varepsilon_p.D_p}}_{\substack{\text{résistance} \\ \text{macroporeuse}}} + \underbrace{\frac{R_c^2}{15.K.D_c}}_{\substack{\text{résistance} \\ \text{microporeuse}}} \qquad \text{(Eq. 62)}$$

où $$K = \varepsilon_p + (1-\varepsilon_p).K_a \qquad \text{(Eq. 63)}$$

et $$K_a = \frac{\partial q_j}{\partial C_j} \qquad \text{(Eq. 64)}$$

L'ensemble des résistances au transfert de matière peut être schématisé de la manière suivante :

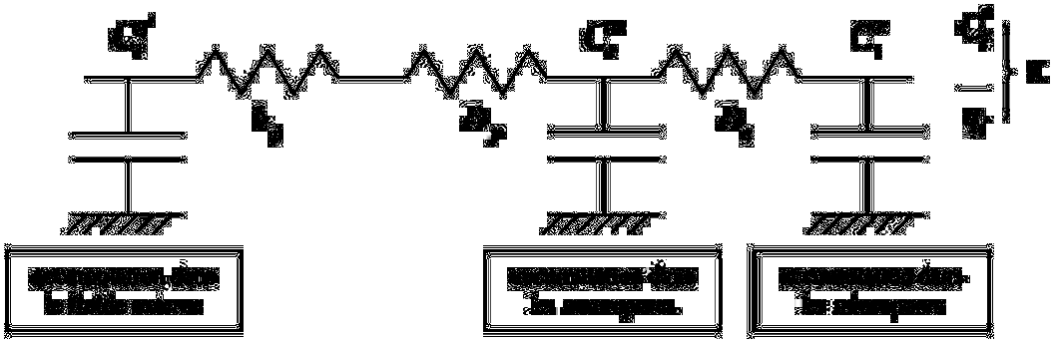


Figure 7 : *analogie électrique du transfert de matière*

Il est possible de négliger un ou plusieurs termes de l'éq.62 selon le facteur limitant du transfert de matière. Par exemple, dans le cas de la diffusion dans la silicalite, les résistances externe et macroporeuse sont souvent négligeables par rapport à la résistance dans les micropores.

IV.3.3.2. Le modèle de Fick

Le modèle LDF, de formulation très simple, ne tient pas compte du gradient de concentration dans le cristal. Le modèle de Fick permet d'améliorer la description du gradient de concentration dans le cristal. Ainsi, si l'on considère qu'à l'intérieur d'un cristal sphérique, la molécule ne se déplace que par diffusion (pas de convection en phase adsorbée), alors l'expression du flux est la suivante :

$$N_j^c = -D_j^{eff} . \frac{\partial q_j}{\partial r_c} \qquad \text{(Eq. 65)}$$

Le Bilan matière sur un cristal sphérique dont le transport est décrit pas une équation de diffusion s'écrit :

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = \frac{1}{r_c^2} . \frac{\partial}{\partial r_c} \left(r_c^2 . D_j^{eff} . \frac{\partial q_j}{\partial r_c} \right) \qquad \text{(Eq. 66)}$$

Ce bilan peut être simplifié ici si l'on considère que le coefficient de diffusion effectif dans les micropores D^{eff} est constant tout au long du cristal et ne dépend pas de la composition du mélange.

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = D_j^{eff} . \left(\frac{\partial^2 q_j}{\partial r_c^2} + \frac{2}{r_c} . \frac{\partial q_j}{\partial r_c} \right) \qquad \text{(Eq. 67)}$$

IV.3.3.3. Le modèle de Chen & Yang

Chen et Yang ont mis au point une approche cinétique de la diffusivité dans les micropores en décrivant des processus activés de déplacement d'une molécule dans un réseau monodimensionnel [55-57]. Cette approche permet de tenir compte des phénomènes de blocage d'une molécule par une autre et de modéliser l'évolution de la diffusivité apparente des molécules adsorbées en fonction du taux de remplissage du solide.



Figure 8 : *Schéma du déplacement monodimensionnel d'un constituant A dans un réseau de pores [55]*

Ce modèle s'appuie en fait sur une loi de type Fick généralisée pour laquelle le coefficient de diffusion n'est pas constant et qui tient compte des interactions entre molécules adsorbées. Chen & Yang ont développé ce modèle pour un système binaire A,B :

$$\left.\begin{aligned} J_A &= -D_{AA}.\nabla q_A - D_{AB}.\nabla q_B \\ J_B &= -D_{BA}.\nabla q_A - D_{BB}.\nabla q_B \end{aligned}\right\} (J) = -\begin{bmatrix} D_{AA} & D_{AB} \\ D_{BA} & D_{BB} \end{bmatrix}.(\nabla q) \qquad \text{(Eq. 68)}$$

$$\begin{bmatrix} D_{AA} & D_{AB} \\ D_{BA} & D_{BB} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_{A0} & 0 \\ 0 & D_{B0} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dfrac{1-(1-\lambda_{AB}).\theta_B}{1-(1-\lambda_{AA}).\theta_A-(1-\lambda_{AB}).\theta_B} & \dfrac{(1-\lambda_{AB}).\theta_A}{1-(1-\lambda_{AA}).\theta_A-(1-\lambda_{AB}).\theta_B} \\ \dfrac{(1-\lambda_{BA}).\theta_B}{1-(1-\lambda_{BB}).\theta_B-(1-\lambda_{BA}).\theta_A} & \dfrac{1-(1-\lambda_{BA}).\theta_A}{1-(1-\lambda_{BB}).\theta_B-(1-\lambda_{BA}).\theta_A} \end{bmatrix} \qquad \text{(Eq. 69)}$$

D_{A0} et D_{B0} représentent les diffusivités des espèces A et B à taux de remplissage nul.
Les paramètres λ_{ij} représentent des coefficients de probabilité définis de la manière suivante :

$$\lambda_{ij} = \frac{\textit{probabilité pour la molécule i d'aller vers un site occupé par la molécule j}}{\textit{probabilité pour la molécule i d'aller vers un site vacant}}$$

Cette approche est intéressante car, selon le type de processus cinétiques mis en jeu (interactions ou non entre molécules, mono ou bi-constituant,...), l'expression des diffusivités peut varier de manière importante. Par exemple, dans le cas du Single File Diffusion, c'est-à-dire dans le cas où une molécule A unique ne peut se déplacer que sur des sites d'adsorption vacants ($\lambda_A = 0$), sans possibilités de croiser d'autres molécules du réseau (pas de contre-diffusion), l'expression de la diffusivité s'écrit :

$$D_A = \frac{D_{A0}}{1-\theta_A} \qquad \text{(Eq. 70)}$$

Nous retrouvons ici l'équation de Darken vue précédemment (éq.47).

Les expressions peuvent cependant devenir très complexes lorsque l'on prend en compte l'ensemble des processus. Une étude plus approfondie de cette approche a été réalisée au cours de la thèse qui montre que la généralisation à un système multi-constituants peut s'avérer être lourd à modéliser (voir annexe 1).

IV.3.3.4. Le modèle de Maxwell-Stefan

Le modèle suivant développé par Krishna [45] est dérivé du "Dusty Gas Model" et des travaux de Maxwell et Stefan. Le Dusty Gas Model définit la phase solide comme étant une espèce de masse infinie immobile, et l'équation de Maxwell-Stefan considère que la force motrice gouvernant la diffusion est le gradient de potentiel chimique et non pas le gradient de concentration.

Dans un système multi-constituants à NC+1 espèces (la NC+1ème étant le solide), un bilan de forces peut être écrit en tenant compte à la fois des interactions entre le solide et les molécules mais également des interactions entre les molécules.

A l'équilibre des forces, on obtient l'équation suivante :

$$-\nabla\mu_i^c = RT.\sum_{j=1}^{NC}\theta_j.\frac{\left(v_i - v_j\right)}{D_{ij}} + RT.\theta_{NC+1}.\frac{\left(v_i - v_{NC+1}\right)}{D_{i,NC+1}} \qquad i = 1 \text{ à } NC \qquad \text{(Eq. 71)}$$

(1) (2) (3)

Avec (1) : force motrice de la diffusion (gradient de potentiel chimique)
(2) : frottement entre le composé *i* et les composés *j*
(3) : frottement entre le composé *i* et le solide

Sachant que la densité de flux du composé *i* peut s'écrire, en supposant que q^{sat} est identique pour tous les constituants :

$$N_i^c = q^{sat}.\theta_i.v_i \qquad \text{(Eq. 72)}$$

Et en considérant que le solide est stationnaire ($v_{NC+1} = 0$), on a alors :

$$-\frac{\theta_i}{RT}.\nabla\mu_i^c = \sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{NC}\frac{\theta_j.N_i - \theta_i.N_j}{q^{sat}.D_{ij}} + \frac{\theta_{NC+1}.N_i}{q^{sat}.D_{i,NC+1}} \qquad i = 1 \text{ à } NC \qquad \text{(Eq. 73)}$$

En considérant l'égalité des potentiels chimiques des deux phases solide et fluide à l'équilibre thermodynamique, il est possible de réécrire l'éq.73 sous la forme matricielle suivante :

$$-q^{sat}.[\Gamma].(\nabla\theta) = [B].(N^c) \qquad \text{(Eq. 74)}$$

avec : $\Gamma_{ij} = \theta_i.\frac{\partial \ln f_i}{\partial\theta_i}$ $\qquad i, j = 1 \text{ à } NC$ $\qquad$ (Eq. 75)

$$B_{ii} = \frac{\theta_{NC+1}}{D_{i,NC+1}} + \sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{NC}\frac{\theta_j}{D_{ij}} \qquad i, j = 1 \text{ à } NC \qquad \text{(Eq. 76)}$$

$$B_{ij} = -\frac{\theta_i}{D_{ij}} \qquad i, j = 1 \text{ à } NC \qquad \text{(Eq. 77)}$$

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

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

$$\left[D^{eff}\right] = [B]^{-1}.[\Gamma] \qquad \text{(Eq. 78)}$$

Pour un seul composé, l'éq.78 est équivalente à l'éq.46.

Ce modèle a été très largement repris ces dernières années, et notamment pour représenter la diffusion des paraffines en C6 dans la silicalite. Cependant, dans le cas d'un couplage de ce

modèle avec une loi thermodynamique de type Langmuir, les éléments de la matrice $[\Gamma]$ font apparaître le terme $(1-\theta_t)^{-1}$, avec $\theta_t = \sum_{i=1}^{NC+1} \theta_i$. Lorsque l'on fonctionne à saturation, nous avons $\theta_t = 1$ et le terme $(1-\theta_t)^{-1}$ devient indéterminé. Ce sera un des apports du présent travail d'adapter l'approche Maxwell-Stefan lorsque l'on est proche de la saturation.

IV.4. Les méthodes de résolution des équations

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

- résolution analytique,
- résolution numérique.

IV.4.1. Résolution analytique

Lorsque le système est isotherme et l'équilibre thermodynamique est linéaire, il est possible d'obtenir l'expression analytique de la concentration en fonction de l'espace et du temps, quelles que soient les hypothèses effectuées concernant la résistance au transfert de matière. Ruthven [2] propose ainsi un résumé des solutions analytiques calculées pour une variété de systèmes linéaires. En général ces solutions ne sont pas explicites, sauf dans le cas où les conditions limites sont simples.

Avec les progrès de l'informatique, l'intérêt de la résolution analytique des modèles de lits fixes a largement décru, et elle ne reste valable que pour les modèles les plus triviaux. Notons que sans aller jusqu'à calculer la solution complète d'un problème, l'approche analytique permet de connaître les expressions des moments des courbes de perçage (cf § V.2.1.3.). Ces expressions restent très utiles pour l'exploitation des résultats expérimentaux.

IV.4.2. Résolution numérique

On peut trouver dans l'ouvrage de Le Pourhiet [58] une approche complète des méthodes de résolution numérique des EDP.

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

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

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

La Figure 9 résume rapidement les principes de ces deux catégories de méthodes.

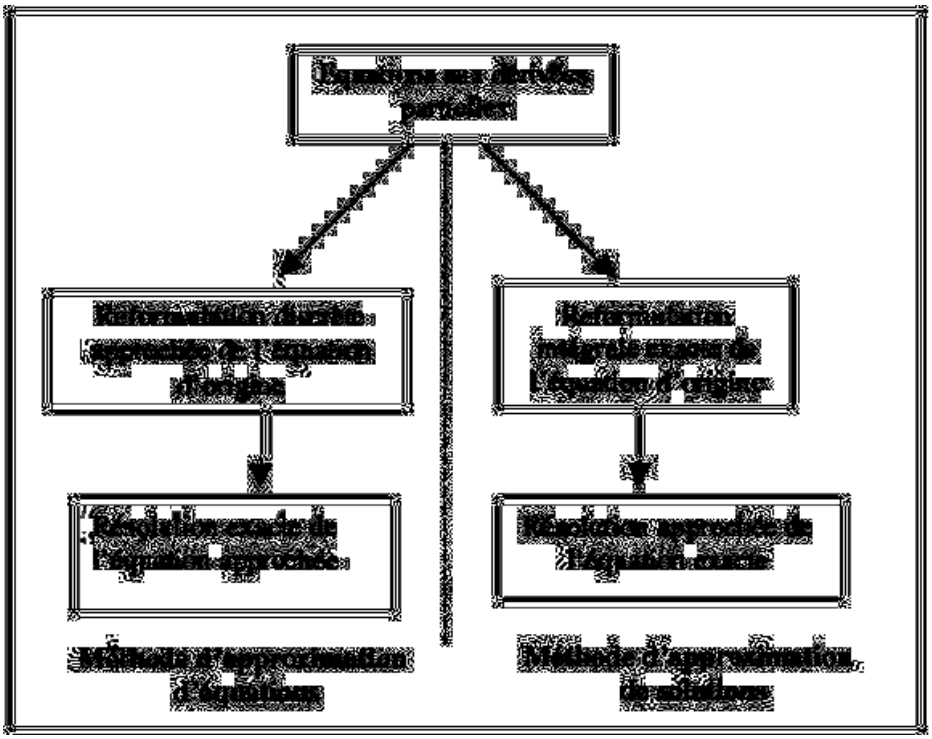


Figure 9 : *les deux familles de résolution des EDP [1]*

IV.4.2.1. Les méthodes d'approximation d'équations

Ces méthodes, également appelées "approximation de structure" ou "aux différences finies", consistent en une discrétisation de l'espace étudié. On ne fait donc aucune hypothèse sur la forme de la solution, ce sont les dérivées partielles en fonction de l'espace qui sont approchées sur chacune des subdivisions par la formule de Taylor. Il existe différents schémas de discrétisation : explicite, implicite, etc...

IV.4.2.2. Les méthodes d'approximation de solutions

Pour cette catégorie de méthodes, on impose *a priori* une certaine forme pour l'évolution en fonction de l'espace de la variable d'état (polynomiale, exponentielle, etc...). L'approximation se situe donc dans la forme même de la solution, alors que l'équation garde sa forme initiale. On peut dès lors calculer explicitement les dérivées partielles en fonction de l'espace de la variable d'état, et les reporter dans les équations. Les méthodes des collocations orthogonales (cf. Villadsen & Michelsen [59]) et des éléments finis sont des exemples de méthodes par approximation de solution.

Il existe également des méthodes de collocations sur des éléments finis : l'espace est divisé en un certain nombre d'éléments reliés par des conditions limites, sur lesquels la méthode des collocations est appliquée. Il est également possible de faire varier en cours d'intégration les frontières de ces éléments afin d'optimiser le temps de calcul (méthodes des éléments finis mobiles).

V. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES DE DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES

Il existe de nombreuses méthodes expérimentales permettant de mesurer les paramètres cinétiques et thermodynamiques utilisés dans les modèles de lits fixes. Ces méthodes peuvent être divisées en deux grandes familles :

Les méthodes microscopiques : RMN [60;61], FTIR [62;63]

Les méthodes macroscopiques : gravimétrie, chromatographie, ZLC….

Les résultats obtenus pour ces deux types de méthodes peuvent s'avérer très différents, notamment concernant les valeurs des coefficients de diffusion. Ceci est dû au fait que les méthodes microscopiques sont basées sur la mesure de phénomènes physiques ayant lieu au niveau moléculaire. Ces méthodes permettent donc dans la plupart des cas de déterminer des coefficients d'auto-diffusion d'une espèce dans un solide. Les méthodes macroscopiques permettent en revanche de déterminer des paramètres qui rendent compte de l'état global du système étudié (coefficients de diffusion effectifs, quantité adsorbée…). Implicitement; les méthodes macroscopiques effectuent des prises de moyenne sur un ensemble de variables, par exemple des variables géométriques, et ces prises de moyenne, pour pertinente qu'elles soient, distordent forcément les phénomènes les plus "profonds". Cependant, cette différence d'échelle de mesure de la diffusion n'est pas suffisante pour expliquer totalement les écarts observés entre les deux méthodes. Il semblerait donc que d'autres facteurs puissent entrer en jeu pour expliquer ce phénomène (défauts de cristaux, résistance de surface...) [64]. Ces deux types de méthodes étant difficilement comparables, nous ne nous intéresserons dans ce chapitre qu'aux méthodes dites macroscopiques.

Les mesures de diffusion et d'adsorption de composés purs en phase gazeuse dans les zéolithes de type MFI sont très nombreuses dans la littérature. Cependant, de par la complexité de mise en œuvre et la difficulté d'exploitation des résultats, il existe très peu de mesures réalisées sur ces mêmes systèmes en phase liquide et en mélange. Nous allons répertorier dans ce chapitre les différentes méthodes de mesure de cinétiques d'adsorption en phase gaz et en phase liquide.

V.1. Méthodes statiques

V.1.1. Gravimétrie en phase gaz

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

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

De par sa simplicité, c'est la méthode la plus couramment utilisée dans la littérature pour la mesure d'isothermes d'adsorption en phase gazeuse [14;49]. Cette méthode permet de

mesurer les quantités adsorbées d'un corps pur à l'équilibre sur un adsorbant en fonction de la concentration, sans nécessité d'une quelconque modélisation.

Il est également possible d'accéder aux cinétiques d'adsorption à partir des courbes gravimétriques (uptake curves), et donc aux coefficients de diffusion, cette fois-ci par l'intermédiaire d'un modèle représentant l'évolution de la masse adsorbée en fonction du temps.

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

V.1.2. Gravimétrie en phase liquide (milieu dilué)

Dans un souci de précision de mesures, pour déterminer une isotherme d'un corps pur en phase liquide, il est en général admis que l'adsorbat doit être dilué dans un solvant non adsorbable. Il est possible de réaliser des tests gravimétriques par une méthode dite statique ou "adsorption batch". Cette méthode a été utilisée par Denayer et Daems [65] pour mesurer les isothermes d'adsorption de plusieurs alcènes dilués dans un solvant (alcanes) sur de la faujasite NaY. Cette technique gravimétrique consiste à mesurer de manière indirecte la prise de masse d'un échantillon de zéolithe mis au contact avec la solution à adsorber. En fait, la grandeur mesurée est la masse de liquide contenue dans le flacon test avant et après adsorption. Par bilan matière sur l'adsorbat, connaissant sa composition dans la solution avant et après le test, il est possible d'en déduire la quantité de molécules adsorbées dans la zéolithe.

$$q_{sorbate} = \left(\frac{\left(wt\%_{blank} * M_{L,0}\right) - \left(wt\%_{sample} * M_{L,A}\right)}{100 * m_{zeolite}} \right) \qquad \text{(Eq. 79)}$$

Avec
- $wt\%_{blank}$: fraction massique d'adsorbat dans le blanc (avant adsorption)
- $wt\%_{sample}$: fraction massique d'adsorbat dans la solution (après adsorption)
- $M_{L,0}$: masse totale de liquide introduite dans le flacon test (avant adsorption)
- $M_{L,A}$: masse totale de liquide résiduel dans le flacon test (après adsorption)
- $m_{zeolite}$: masse de zéolithe régénérée.

Cette technique est assez précise mais elle ne permet pas de mesurer des isothermes d'adsorption pour des concentrations en adsorbat supérieures à 20%mol dans le mélange. En effet, la capacité d'adsorption de la zéolithe étant faible, la quantité d'adsorbat introduit dans le flacon test ne peut excéder 5 fois le volume microporeux de la zéolithe. Au-delà, la différence de concentration de l'adsorbat dans la solution avant et après adsorption ne serait pas assez importante [66].

Il est possible également, par cette méthode, de mesurer des isothermes d'adsorption d'un mélange de deux adsorbats dilués dans un solvant. Par souci de précision de mesure, la quantité d'adsorbat ne peut dans ce cas-ci pas être supérieure à 3 fois le volume microporeux de la zéolithe. En faisant varier la composition relative des deux constituants adsorbables, il est possible de mesurer une isotherme de co-adsorption à faible concentration.

Ce type de mesures en statique a également été utilisé par Santacesaria [67] pour étudier la séparation des xylènes sur zéolithes Y, et plus récemment par Uguina [68] pour étudier l'influence du rapport Si/Al de différentes zéolithes sur l'adsorption en phase liquide de paraffines linéaires et ramifiés.

Choudhary a, quant à lui, mis au point deux méthodes statiques en phase liquide permettant de mesurer la prise de masse d'un adsorbant au cours du temps. L'une, volumétrique, dite "volumetric sorption method" [69] consiste à mesurer la variation de volume d'un adsorbat, contenu dans un capillaire, au cours du temps. L'autre, gravimétrique, dite "gravity bottle method" [70] consiste à prélever et analyser par CPG, à différents intervalles de temps, une petite partie d'un liquide mis au contact d'un adsorbant. L'avantage de la seconde méthode sur la première est qu'elle permet de mesurer des cinétiques d'adsorption en multi-constituants. De plus, contrairement à la méthode volumétrique, la méthode gravimétrique se fait en milieu agité, ce qui permet de réduire de manière importante la résistance externe au transfert de matière.

De la même manière que pour la gravimétrie en phase gaz, il est possible d'accéder aux coefficients de diffusion en utilisant les mêmes types de modèles.

V.1.3. Gravimétrie en phase liquide (non dilué)

Les composés que l'on cherche à séparer dans notre étude sont tous des isomères de la coupe C6 des essences. Ils sont tous adsorbables dans la silicalite et sont en proportions comparables dans un mélange d'isomérat. Il est donc difficile de définir parmi eux un composé jouant le rôle de solvant dont la concentration serait nettement supérieure à celle des autres constituants (> 90%mol).

De plus, l'utilisation d'un diluant non adsorbable dans nos essais aurait d'une part pour effet de nous éloigner des conditions industrielles, et d'autre part d'influencer les interactions adsorbat - adsorbant et/ou adsorbat - adsorbat (modification de la fugacité du fluide) qui ne sont pas négligeables en phase liquide [71;72]. Dans notre étude, les seules expériences réalisées en présence d'un composé non adsorbable l'ont été pour mesurer le volume non sélectif à l'intérieur de la colonne. Il est donc intéressant de mettre en place une méthode de mesure d'isotherme en phase liquide ne faisant pas intervenir de solvant.

Une technique simple de mesure d'isotherme, la "density bottle method" a été mise au point par D.Noble [73]. Cette technique est basée sur la mesure de la variation de densité apparente d'un échantillon de zéolithe mis en contact avec une phase liquide. L'utilisation d'un solvant n'étant pas nécessaire ici, il est possible de couvrir une gamme complète de concentration pour un mélange binaire donné. Cette méthode est en fait un compromis entre une méthode volumétrique et une méthode gravimétrique.

L'ensemble des techniques statiques en phase liquide présentées ci-dessus ne sont pas adaptées pour déterminer des paramètres cinétiques et thermodynamiques dans les conditions de travail qui nous intéresse dans notre étude, à savoir proche des conditions industrielles. En effet, toutes ces techniques sont utilisées dans les conditions suivantes :

- à température ambiante,
- à pression atmosphérique,
- en solution diluée dans un solvant non adsorbable (sauf pour la "density bottle method"),
- avec un adsorbat unique, ou en mélange de plusieurs constituants dont les propriétés cinétiques sont très proches.

De plus, la durée et la précision des mesures sont des paramètres limitants pour ce type de technique, ce qui les rend très complexes à réaliser expérimentalement, notamment pour les systèmes dits à diffusion lente comme ceux qui nous intéressent dans cette étude.

V.2. Méthodes chromatographiques

V.2.1. Chromatographie inverse classique

Cette méthode, également extrêmement utilisée dans la littérature, est basée sur la réponse d'un lit de zéolithe à une perturbation à son entrée. Elle peut être utilisée pour déterminer des isothermes d'adsorption, mais contrairement aux méthodes statiques, la méthode chromatographique est le plus souvent utilisée pour déterminer des coefficients de transfert de matière dans le lit en mélange et en phase liquide.

V.2.1.1. Principe de la méthode

Une colonne d'adsorption, initialement à l'équilibre avec un fluide (généralement inerte en phase gazeuse, adsorbable en phase liquide [74]), subit une perturbation (échelon ou impulsion) de la concentration d'entrée en adsorbat. Le choix de la perturbation ne dépend que des contraintes expérimentales, car les deux réponses contiennent exactement les mêmes informations.

Si on augmente brutalement la concentration en adsorbat à l'entrée du lit, un **front de concentration** se crée dans le lit, dont la vitesse de progression dépend de la vitesse du fluide ainsi que de la quantité de produit adsorbé dans le solide. Il en résulte un profil de concentration dans le lit, qui va se disperser au cours du temps de par les différentes résistances au transfert (cf. Figure 10). L'évolution de la concentration moyenne au cours du temps que l'on mesure en sortie de lit est appelée la **courbe de perçage**. Lorsque le front est complètement sorti du lit, la totalité du solide est saturée en adsorbat, et la concentration en adsorbat dans le fluide à la sortie devient la même qu'à l'entrée. Il est alors nécessaire de régénérer (ou désorber) la colonne, c'est à dire d'évacuer l'adsorbat du solide.

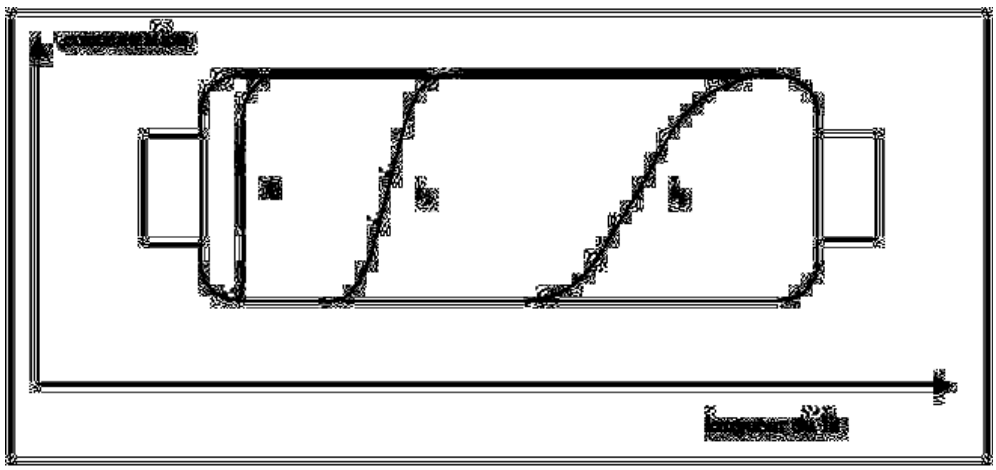


Figure 10: *évolution des concentrations moyennes dans le lit [1]*

Dans le cas où la variation de concentration à l'entrée du lit est faible (c'est-à-dire que l'on suppose que le lit isotherme et que la vitesse du fluide constante), ou lorsque l'on connaît

la variation du débit en fonction du temps, il est possible de déterminer la quantité adsorbée par bilan matière directement à partir de la courbe expérimentale, et donc de déterminer un point de l'isotherme d'adsorption sans modélisation préalable.

Si l'on souhaite estimer les paramètres cinétiques du système, alors l'utilisation d'un modèle cinétique est incontournable. Les paramètres cinétiques et d'équilibre sont alors évalués par comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe théorique, calculée à partir du modèle. Pour ce faire, il est nécessaire de résoudre les équations du modèle, puis de rechercher des paramètres qui minimisent l'écart entre la courbe expérimentale et la courbe théorique.

Il est également possible d'utiliser des relations connues entre les deux premiers moments expérimentaux de la réponse et les paramètres recherchés. Cette méthode, appelée "méthode des moments", est la plus couramment utilisée, car elle nécessite peu de calculs [75-78]. Elle n'est cependant applicable que dans le cas des modèles linéaires, pour lesquels on dispose des expressions théoriques du second moment. Cela signifie que les courbes expérimentales doivent être obtenues en faisant subir une très légère variation de concentration autour d'un point d'équilibre, pour rester dans le domaine linéaire, ce qui ne sera pas le cas dans notre étude. On peut cependant utiliser la méthode des moments pour estimer grossièrement les paramètres du modèle, puis utiliser ces données comme valeurs initiales pour la méthode d'optimisation [79], ou encore utiliser cette méthode pour déterminer des paramètres purement hydrodynamiques, qui ne font pas intervenir d'effets non-linéaires.

V.2.1.2. Formes des isothermes et fronts de concentration

La dynamique des colonnes d'adsorption a été décrite en détail dans la littérature **Erreur ! Liaison incorrecte.**, que ce soit pour des adsorptions mono ou multi-constituants. Nous nous contentons ici de rappeler les lignes principales, pour des adsorptions à deux ou trois constituants, en ce plaçant dans le cas d'un système isotherme.

Pour un système en phase liquide, la prédiction des fronts est légèrement plus complexe qu'en phase gaz. En effet, en phase gaz, le mélange à séparer, appelé **la charge**, traverse un lit d'adsorbant initialement vide (ou plus exactement, rempli d'une molécule inerte très faiblement adsorbée). Il y a donc compétition uniquement entre les constituants du mélange. En phase liquide, la colonne est initialement saturée en **solvant** (ou désorbant) qui est l'agent de déplacement (ou de désorption) de la charge et qui est en général une espèce adsorbable, donc qui entre en compétition avec les constituants de la charge. L'allure du front va donc dépendre à la fois des constituants de la charge (qui s'adsorbe) et du solvant (qui se désorbe).

Cas d'un mélange binaire :

On s'intéresse ici au cas d'un système isotherme à deux constituants adsorbables, l'un représentant la charge (noté 1) s'adsorbe pendant que l'autre, représentant le solvant (noté s) se désorbe.

Dans le cas d'un front dispersé, lorsque l'on suppose un équilibre instantané entre la phase fluide et la phase adsorbée, la connaissance des isothermes nous permet de connaître qualitativement l'allure des fronts de concentration décrits précédemment. En effet, la vitesse de propagation d'une valeur donnée locale de la concentration est déterminée par :

$$w(X_1) = \frac{1}{1 + \frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i}.K} \qquad \text{(Eq. 80)}$$

$$\text{avec } K = (1 - X_1).\frac{dq_1}{dC_1} + X_1.\frac{dq_s}{dC_s} \qquad \text{(Eq. 81)}$$

X_1 étant la fraction molaire du constituant 1 dans la phase fluide

Dans le cas où les densités des deux constituants sont voisines, à la fois en phase liquide et en phase adsorbée, on a :

$$K = \frac{dq_1}{dC_1} = \frac{dq_s}{dC_s} \qquad \text{(Eq. 82)}$$

Cela signifie que les isothermes des deux constituants sont identiques. Dans notre cas, nous parlerons d'**isotherme d'échange** entre les constituants 1 et s. On retrouve alors le cas de l'adsorption d'un seul constituant. L'allure du front de transfert de matière va dépendre de la forme de l'isotherme d'échange. La vitesse de propagation va varier en raison de l'inverse de la pente locale de l'isotherme d'adsorption (dq/dC). Par conséquent, plus la concentration en phase adsorbée d'un des constituants sera forte, plus sa vitesse de propagation sera faible.

Cette isotherme représente la quantité de solvant qui se désorbe en fonction de la concentration en phase fluide de la charge. En théorie, lors d'un perçage en phase liquide et dans le cas où les molécules ont des volumes identiques, l'adsorbant étant entièrement saturé, la quantité totale de molécules "échangées" devrait rester constante dans le solide.

Les effets de la linéarité ou de la non-linéarité de l'isotherme sur le front de transfert de matière sont schématisés sur la Figure 11 [80]. En première approximation, on peut considérer que la vitesse interstitielle du fluide υ_i est constante (pas de variation due à l'adsorption des différents constituants).

Si l'isotherme est **linéaire** (dq/dC = cste), toutes les concentrations se déplacent à la même vitesse. La vitesse de propagation est constante et la forme du front n'est pas déformée par l'isotherme. De plus, les fronts d'adsorption et de désorption sont identiques puisque la pente locale de l'isotherme est constante. En réalité, même dans le cas d'une isotherme linéaire, on constate un élargissement du front au cours de son déplacement dans la colonne qui est dû à une résistance finie au transfert de matière et à la dispersion axiale.

Si l'isotherme est **favorable** (concave, isotherme de type I), les concentrations les plus élevées se déplacent plus vite que les concentrations les plus faibles. On aboutit à une situation non physique qui se résout par une transition de type "choc". On obtient un front très raide, dit "**compressif**" qui se déplace à la vitesse *w'* donnée par :

$$w' = \frac{1}{1 + \frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i}.\frac{\Delta q_1}{\Delta C_1}} \qquad \text{(Eq. 83)}$$

La forme du front n'évolue pas au cours de son déplacement le long de la colonne. Elle est fixée par un équilibre entre les effets dispersifs (dispersion axiale, résistance au transfert de matière) et l'effet compressif dû à l'équilibre d'adsorption. On appelle ce comportement "constant-pattern behaviour". Le front de désorption décrit alors une isotherme défavorable et il a une forme complètement différente du front d'adsorption.

Si l'isotherme est **défavorable** (convexe, isotherme de type III), les concentrations les plus faibles ont les vitesses les plus élevées. Cela entraîne un étalement du front qui s'accentue au cours de son déplacement le long de la colonne. Le front est dit "**dispersif**". L'étalement du front est provoqué ici par un effet purement thermodynamique. Il sera amplifié en présence des effets dispersifs cités ci-dessus.

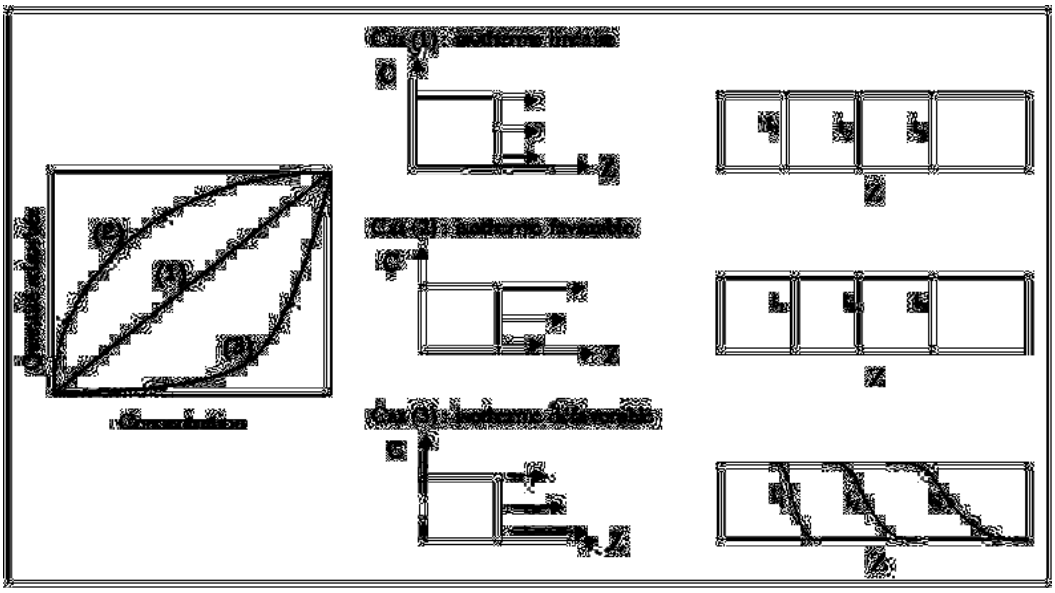


Figure 11 *: Effet de la forme de l'isotherme sur le front de concentration [80].*

Cas d'un mélange ternaire :

La théorie de l'adsorption multiconstituant à l'équilibre prévoit qu'un échelon d'entrée génère en principe autant de fronts qu'il y a de composés indépendants. Dans le cas de trois constituants adsorbables, deux étant contenus dans la charge (noté 1 et 2), le dernier représentant le solvant (noté s), sans inerte et isotherme, nous devons avoir deux zones de transfert de matière séparées par un plateau de concentration constante. Avec l'approximation de densité constante, la vitesse de propagation de chacun des deux fronts w_1 et w_2 s'écrit :

$$w_j = \frac{1}{1+\frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i}.\frac{dq_j}{dC_j}} \qquad j = 1 \text{ ou } 2 \qquad \text{(Eq. 84)}$$

Cependant, la grandeur $\frac{dq_j}{dC_j}$ est maintenant une fonction de C_1 et C_2 :

$$\frac{dq_1}{dC_1} = \frac{\partial q_1}{\partial C_1} + \frac{\partial q_1}{\partial C_2}.\frac{dC_2}{dC_1} \qquad \text{(Eq. 85)}$$

$$\frac{dq_2}{dC_2} = \frac{\partial q_2}{\partial C_2} + \frac{\partial q_2}{\partial C_1}.\frac{dC_1}{dC_2} \qquad \text{(Eq. 86)}$$

De la même manière que l'on définit une isotherme d'échange entre les constituants de la charge et le solvant, il est possible de définir une **isotherme de co-adsorption** entre les constituants de la charge. L'allure du front de concentration est dictée par la grandeur $\frac{dq_j}{dC_j}$, et donc dépend de la forme de l'isotherme de co-adsorption entre les constituants 1 et 2.

Le plateau de concentration constante entre les deux zones de transfert de matière provient de la désorption de l'espèce la plus faiblement adsorbée par l'espèce la plus fortement adsorbée. La concentration de l'espèce la plus faiblement adsorbée est alors supérieure à sa

concentration dans le mélange injecté. Ce phénomène est appelé "roll-up". Il est peu visible sur les courbes de perçage/déperçage réalisées en phase liquide à cause de la compétition d'adsorption avec la troisième espèce adsorbable (le solvant) et de la dispersion des fronts due au transfert de matière.

V.2.1.3. Méthode des moments

Détermination des données thermodynamiques :

Le premier moment de la courbe représente le temps de rétention moyen de chaque constituant dans le lit. Il résulte du bilan matière sur la colonne et se calcule en réalisant la moyenne des temps correspondant aux différentes concentrations. Ce qui s'écrit pour un échelon (front de concentration) :

$$\mu_1 = \int_0^\infty \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt = t_R \qquad \text{(Eq. 87)}$$

La détermination de l'isotherme d'adsorption se fait par l'intermédiaire de ce premier moment, défini de la manière suivante :

$$\mu_1 = \frac{L_{col}}{\upsilon_i} . \left[1 + \left(\frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right) . K\right] \qquad \text{(Eq. 88)}$$

$$\text{avec} \quad K = \varepsilon_p + (1-\varepsilon_p) . \frac{\Delta q}{\Delta C} \qquad \text{(Eq. 89)}$$

Ainsi, connaissant le temps de rétention moyen t_R, la longueur L_{col}, la porosité ε_i du lit, la porosité interne ε_p ainsi que la vitesse interstitielle υ_i, l'éq.88 nous permet d'accéder directement à la pente de l'équilibre d'adsorption ou à la variation des quantités adsorbées à la température fixée.

Détermination des paramètres cinétiques :

Dans le cas d'une isotherme linéaire, la détermination des paramètres cinétiques se fait par l'intermédiaire du second moment ou variance de la courbe, qui s'écrit pour un échelon de concentration de la manière suivante :

$$\mu_2 = \int_0^\infty \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) . t . dt \qquad \text{(Eq. 90)}$$

On définit également le second moment centré qui quantifie l'étalement du front de perçage :

$$\sigma^2 = 2\mu_2 - \mu_1^2 \qquad \text{(Eq. 91)}$$

L'expression des moments en fonction des paramètres cinétiques pour les systèmes linéaires s'écrit pour $K >> \varepsilon_p$,

$$\frac{\mu_2}{2.\mu_1^2}.\frac{L_{col}}{v_i} = \frac{D_L}{v_i^2} + \left(\frac{\varepsilon_i}{1-\varepsilon_i}\right).\left(\frac{R_p}{3.k^f} + \frac{R_p^2}{15.\varepsilon_p.D_p} + \frac{R_c^2}{15.K.D_c}\right).\left(1 + \frac{\varepsilon_i}{(1-\varepsilon_i).K}\right)^{-2} \quad \text{(Eq. 92)}$$

Il est évident que cette unique équation ne permet pas de déterminer les quatre paramètres cinétiques inconnus, à savoir D_L, k^f, D_p, et D_c. Il est donc nécessaire d'obtenir de l'information supplémentaire. Pour ce faire, différentes méthodes ont été proposées :

- Si on a choisi de faire l'approximation du modèle simplifié LDF, le problème ne se pose évidemment pas, puisque par définition on remplace les différentes résistances au transfert par une seule résistance globale k à déterminer dans l'expression ci-dessus du second moment (cf. éq.62).Il reste cependant à déterminer indépendamment D_L.
- Connaissant le système adsorbat - adsorbant et les conditions expérimentales, il est parfois possible de négliger un ou plusieurs des paramètres cinétiques ou d'utiliser des corrélations qui permettent de les estimer (cf § IV.2.2 et IV.2.3.).
- Boniface & Ruthven [81] proposent d'utiliser les moments d'ordre 3 et 4, (mais ceux-ci sont en général extrêmement imprécis.
- On peut également effectuer des expériences supplémentaires, en faisant varier la vitesse interstitielle (théorie des plateaux [82]) et le rayon des particules, ou encore utiliser un adsorbat qui ne pénètre pas dans les micropores pour déterminer D_p.

V.2.2. Zero Length Chromatography (ZLC)

Eic & Ruthven [83] (puis Cavalcante & Ruthven [17]; Hufton & Ruthven [84]) proposent de modifier la méthode chromatographique classique afin de mesurer directement la diffusivité dans les cristaux D_c, en éliminant toute autre résistance au transfert de masse.
Pour ce faire, les modifications suivantes sont effectuées :

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

Cette méthode a été appliquée par Ruthven [85] pour étudier la contre-diffusion en phase liquide d'un mélange binaire benzène – n-hexane sur une zéolithe 13X, et plus récemment par Boulicaut [86] qui a étudié la diffusion en phase liquide de plusieurs hydrocarbures sur des cristaux de grande taille de silicalite.

La technique ZLC n'est en fait fiable que pour des conditions opératoires strictes (faible concentration, débit élevé...). De plus, elle présente l'inconvénient de ne pouvoir utiliser que des adsorbants sous forme de cristaux, alors que les adsorbants industriels sont généralement sous forme d'extrudés.

VI. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX D'ADSORPTION ET DE DIFFUSION DES ALCANES EN C6 DANS LES ZÉOLITHES DE TYPE MFI

VI.1. Aspect thermodynamique (adsorption)

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la plupart des données recueillies dans la littérature et concernant les mélanges qui nous intérssent ne concernent que l'adsorption de corps purs à très faible concentration dans un solvant. Il n'existe que très peu de données concernant l'adsorption en mélange, et ce malgré une grande importance de ce type de données pour l'industrie. Nous allons malgré tout dans ce paragraphe présenter quelques résultats expérimentaux qui permettent de tirer quelques conclusions générales sur le système que l'on étudie, aussi bien en phase gaz qu'en phase liquide.

VI.1.1. Adsorption de corps purs

Dans le cas de l'adsorption d'isomères en C6 dans la silicalite, le remplissage du solide dépend de la forme et du volume de l'adsorbat, ainsi que de sa capacité à accéder aux différents sites d'adsorption (canaux et intersections). Il est admis que les molécules di-branchées (22DMB et 23DMB), de par leurs formes, ne peuvent s'adsorber que dans les intersections, à raison de 4 molécules/maille à saturation, alors que les molécules linéaires et mono-branchées (2MP et 3MP) peuvent occuper les deux types de sites, à raison de 8 molécules/maille pour les molécules linéaires et de 6-7 molécules/maille pour les mono-branchées [87-89].

Les isothermes des isomères linéaires et mono-branchés en C6 sur une MFI présentent donc un point d'inflexion au remplissage de 4 molécules/maille, qu'il est possible de modéliser par une loi de type Langmuir bi-site [19;44]. Ce palier est caractéristique d'un confinement préférentiel des molécules aux intersections à faibles pressions et d'une modification de localisation vers les canaux au cours du remplissage. Cependant, une isotherme de type I sans point d'inflexion a également été observée à différentes températures pour le n-C6 [90;91]. Ce dernier n'a donc pas toujours de sites d'adsorption préférentiels et peut parfois s'adsorber de la même manière quelle que soit la pression. Pour les isomères di-branchés, les isothermes sont de type I et peuvent être représentées par un modèle de Langmuir classique.

La figure suivante présente un ensemble d'isothermes en corps purs à 300K des isomères linéaires, mono et di-branchés, obtenues par simulation Monte-Carlo (CBMC) [87].

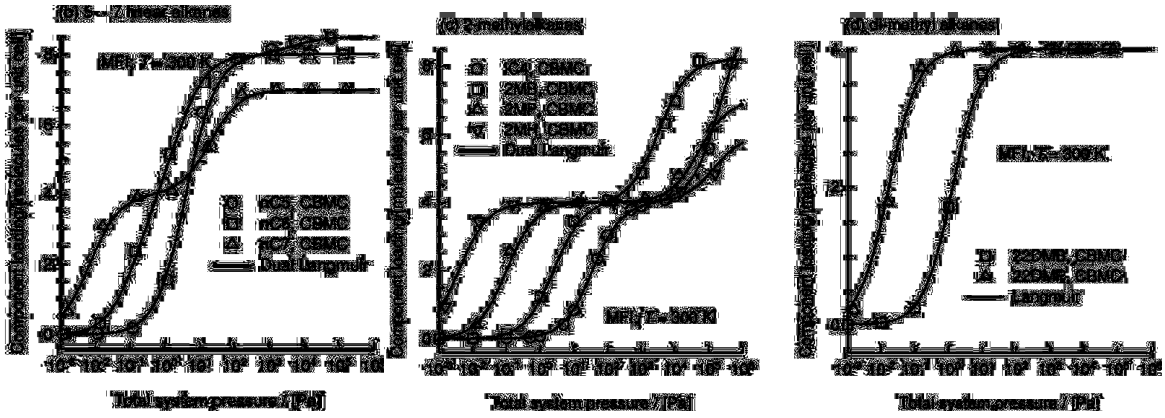


Figure 12 : *isothermes en corps purs de différents isomères linéaires, mono et dibranchés [87]*

D'un point de vue thermodynamique, l'adsorption en phase liquide est comparable à l'adsorption en phase gaz puisque nous ne nous intéressons ici qu'aux phénomènes ayant lieu dans la phase adsorbée. En fait, la principale différence vient du fait que le potentiel chimique de la phase liquide est bien plus important que celui de la phase gaz. L'adsorbant est donc supposé être entièrement saturé, alors qu'en phase gaz, il est courant de travailler à très faible pression partielle en adsorbat. Ce fonctionnement à saturation a pour conséquence d'augmenter les interactions adsorbat – adsorbat ainsi que de créer des effets de remplissage au sein du solide.

Ainsi, Eder & Lercher en phase gaz [92] ainsi que De Meyer [93] en phase liquide ont étudié l'adsorption d'alcanes linéaires dans la silicalite à différents taux de remplissage et à différentes températures par gravimétrie. Il apparaît qu'à faible taux de remplissage, les molécules peuvent se déplacer librement d'un site à un autre du réseau, aussi bien dans les canaux que dans les intersections. En revanche, si l'on veut remplir entièrement la zéolithe, les molécules adsorbées dans les canaux droits doivent être confinées dans leur position, c'est ce que De Meyer appelle le "**commensurate freezing**". D'après De Meyer [93], cette situation, moins favorable énergétiquement, entraîne une diminution de l'entropie du système qui ne peut être compensée que par une augmentation du potentiel chimique (pression, concentration), d'où une certaine difficulté pour atteindre la saturation du solide. Ce phénomène s'accentue avec la température car plus on augmente la température, plus on augmente l'agitation thermique des molécules et plus il est difficile de les confiner dans les canaux droits. La quantité maximale adsorbée dans la silicalite serait donc plus faible à haute température si la diminution d'entropie est trop importante pour être totalement compensée.

VI.1.2. Adsorption en mélange

Il n'existe que très peu de données expérimentales concernant l'adsorption de mélanges d'hydrocarbures en C6 dans la silicalite. Nous pouvons citer les travaux de Santilli [94], Schuring [95] en phase gaz, et ceux de Yu [73] et Uguina [68] en phase liquide. Ces travaux s'accordent à dire que les quantités adsorbées des paraffines en C6 sur la silicalite suivent la tendance suivante : n-C6 > 2MP-3MP > 23DMB > 22DMB.

Du fait de la taille plus importante des intersections, les molécules branchées ont une entropie plus élevée dans les intersections que dans les canaux droits. L'adsorption de ces molécules dans les canaux est donc défavorable d'un point de vue entropique. En phase gaz, Bàrcia [96] montre que sur de la zéolithe Béta, la sélectivité entre les molécules mono et di-branchées diminue lorsque l'on augmente le taux de recouvrement de la zéolithe. La

sélectivité du couple 3MP/23DMB peut ainsi passer de 3 à 1,5 en augmentant la pression partielle du système.

Le n-C6, quant à lui, s'adsorbe préférentiellement aux autres molécules dans la silicalite car il favorise l'entropie du système par sa capacité à se fixer indépendamment sur tous les sites d'adsorption. En effet, de par son faible encombrement, le n-C6 a une entropie supérieure aux autres molécules dans la zéolithe.

Ainsi, lorsque le taux de recouvrement de la zéolithe est faible, les canaux vont contenir uniquement le n-C6 alors que les intersections vont contenir le n-C6 ainsi que les molécules branchées. En revanche, lorsque l'on se rapproche de la saturation (à $\theta > 4$ molécules/maille), le n-C6 va avoir tendance à s'adsorber de manière préférentielle et à occuper entièrement le réseau de pores en excluant les autres molécules : c'est le "**configurational entropy effect**". Ainsi, ce phénomène accentue la sélectivité en faveur des linéaires lorsqu'on augmente le taux de remplissage. Krishna [87] a réalisé des essais de simulations Monte-Carlo mettant en évidence ce phénomène, à partir des résultats expérimentaux de Santilli [94] sur un mélange équimolaire n-C6/3MP/22DMB.

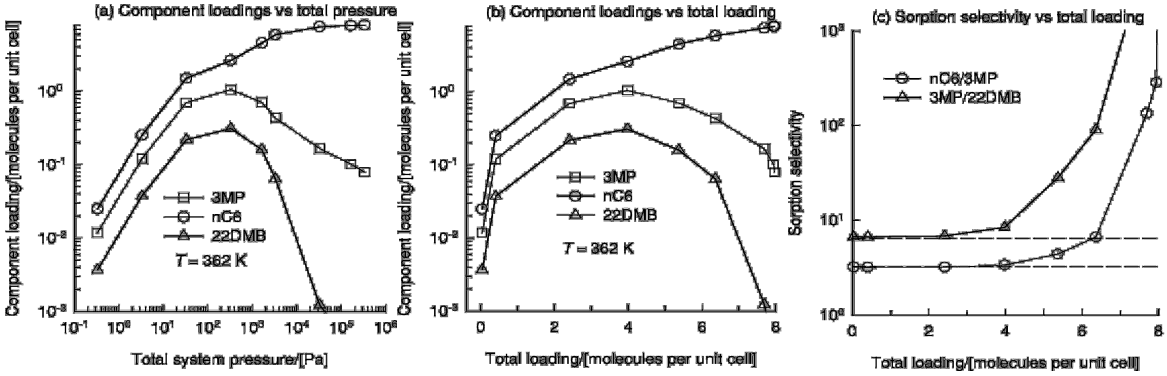


Figure 13 : *Mélange n-C6/3MP/22DMB, remplissage de la silicalite déterminée par CBMC [87]*

D'après ces résultats, il semblerait que la séparation des isomères linéaires et branchés en C6 soit plus efficace à fort taux de remplissage. En effet, le 3MP passe par une teneur maximale de 1 molécule/maille dans le solide en cours de remplissage avant de redescendre à moins de 0.1 molécule/maille à saturation, le 22DMB étant quant à lui presque totalement exclu. (Figure 13)

Cependant, à saturation, les interactions adsorbat - adsorbat entre deux molécules identiques ou entre deux molécules différentes peuvent entraîner des modifications au niveau de la capacité d'adsorption du solide et au niveau des sélectivités (inversion de sélectivités) [24]. La saturation implique également des contraintes de volumes à l'intérieur du solide dans la mesure où une molécule ne peut s'adsorber que si une autre molécule de volume au moins équivalent se désorbe dans le même temps. Tous ces phénomènes font qu'il est difficile de prévoir le comportement réel du solide lorsque l'on fonctionne à saturation.

Il est malgré tout intéressant d'observer que pour un mélange équimolaire linéaire/mono/di en phase fluide, seul le composé linéaire semble être présent dans la silicalite à saturation. Une étude plus approfondie de ce phénomène devrait être réalisée pour voir comment se comporte le système si l'on augmente la teneur en composés branchés dans le mélange, c'est à dire savoir jusqu'à quel point le n-C6 semble capable d'exclure les autres molécules à saturation.

VI.2. Aspect cinétique (diffusion)

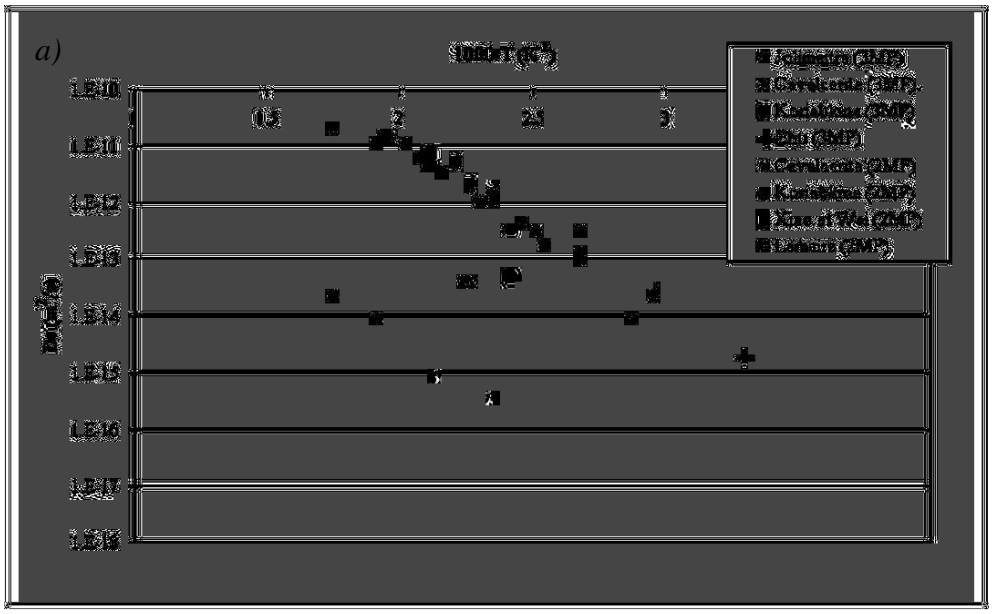
VI.2.1. Diffusion en corps purs

Pour les molécules que l'on étudie, la cinétique de diffusion intra-cristalline est tellement faible par rapport aux autres phénomènes de transport qu'on suppose en général qu'elle constitue la principale résistance au transfert de matière de notre système. Nous avons vu qu'il existe de nombreuses méthodes expérimentales permettant d'accéder aux coefficients de diffusion dans un adsorbant. Cependant, selon la technique expérimentale utilisée, les résultats obtenus peuvent différer de plusieurs ordres de grandeurs [39].

Dans les résultats que nous présentons, nous avons exclu les données issues de techniques microscopiques ainsi que d'expériences réalisées avec des membranes zéolithiques. La nature et l'épaisseur de la couche zéolithique sont en effet mal connues, ce qui entraîne des incertitudes importantes sur les coefficients de diffusion.

Nous rappelons que les techniques macroscopiques (gravimétrie, chromatographie, ZLC…) permettent en général d'accéder au coefficient de diffusion effectif D^{eff} d'une molécule dans un solide. La diffusion dans les zéolithes étant un phénomène activé qui suit une loi d'Arrhenius (éq.39), nous présentons l'ensemble des résultats de la littérature en fonction de la température.

Dans un premier temps, nous présentons les résultats concernant les coefficients de diffusion à concentration très faible en phase adsorbée, dits "coefficients de diffusion à concentration nulle" ou coefficients d'auto-diffusion puisque, $D^{eff}_{(q=0)} = D^{self}$ (cf § IV.3.2). Les études expérimentales suivantes ont donc toutes été réalisées en phase gaz, à très faible pression partielle en hydrocarbure. Ainsi, pour nos isomères mono et di-branchés, nous avons les résultats présentés en Figure 14 :



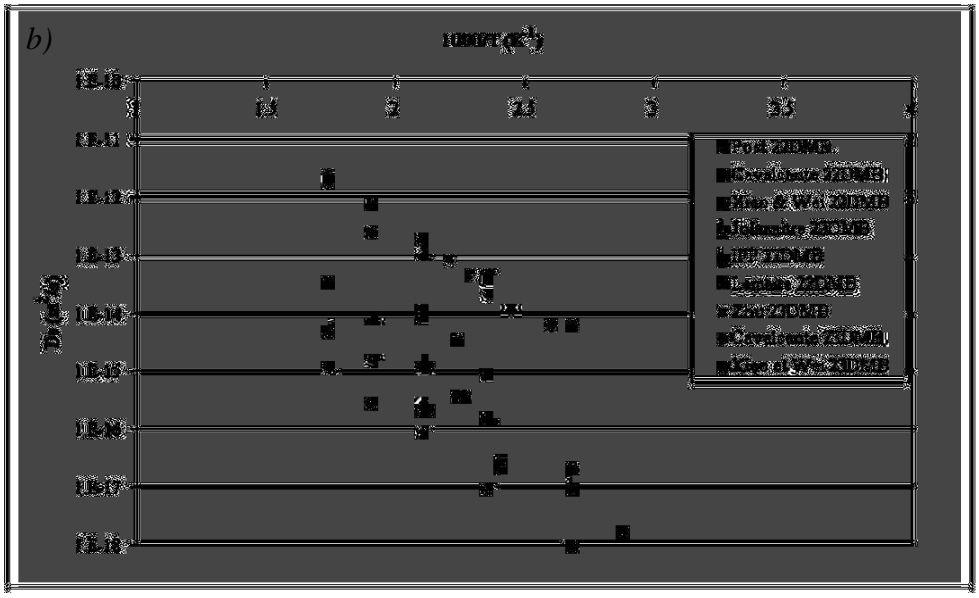


Figure 14 : *Coefficients d'auto-diffusion en fonction de la température – données de la littérature (a) 2MP et 3MP ; (b) 22DMB et 23DMB [39]*

La dispersion entre les résultats de la littérature est assez importante en ce qui concerne le 3MP et le 22DMB. Les résultats semblent plus cohérents pour le 2MP et le 23DMB mais le nombre de points expérimentaux est aussi plus faible. Les coefficients de diffusions suivent malgré tout la tendance suivante : D^{self} (2MP) ≈ D^{self} (3MP) > D^{self}(23DMB) > D^{self}(22DMB).

L'évolution des coefficients de diffusion effectifs avec la concentration en phase adsorbée a également été étudiée dans la littérature mais les résultats obtenus sont assez contradictoires. Nous pouvons citer à titre d'exemples les résultats de :

Jolimaitre [1] dont les coefficients de diffusion, mesurés par chromatographie inverse, augmentent avec le taux de remplissage. Ce comportement correspond à la tendance générale observée dans la littérature et peut s'expliquer par l'application de la loi de Darken (éq.46).

Lemaire [18] dont les coefficients de diffusion, mesurés par manométrie, sont constants avec le taux de remplissage. Dans ce cas ci, l'auteur précise que l'évolution des diffusivités effectives est du même ordre de grandeur que la précision expérimentale et que la manométrie n'est pas adaptée pour ce type de mesure. Il est donc difficile d'interpréter ces résultats.

Cavalcante [17] dont les coefficients de diffusion, mesurés par gravimétrie, diminuent légèrement avec le taux de remplissage.

De nombreuses zones d'ombres restent donc encore à éclaircir concernant les phénomènes de diffusion des paraffines en C6 dans la silicalite. Cependant, le plus important est que la différence entre les coefficients de diffusion des molécules mono et di-branchées en corps purs, qui est de plus d'un ordre de grandeur, devrait suffire pour permettre une séparation cinétique des deux isomères. On remarque également que la diffusion du 2MP et du 3MP sont très proches de celle du n-C6. La diffusivité du 23DMB est également supérieure à celle du 22DMB de plus d'un ordre de grandeur, le diamètre critique des molécules étant la principale cause de ce phénomène.

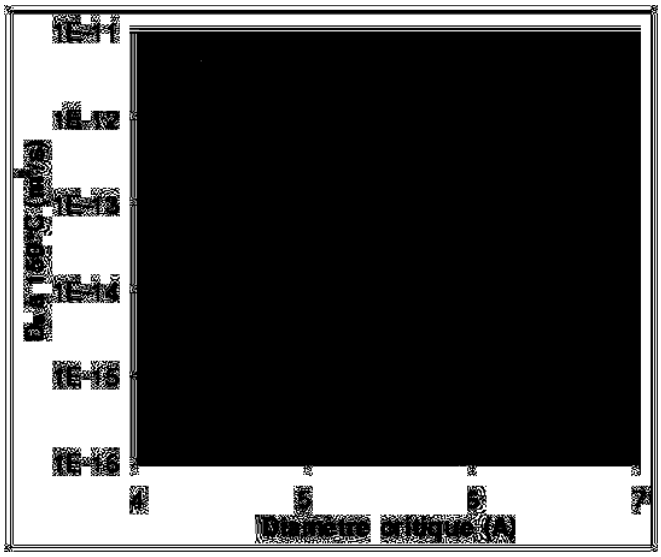


Figure 15 : *coefficient de diffusion en corps purs dans la silicalite [17]*

Pour améliorer la compréhension des phénomènes de diffusion dans les adsorbants, les simulations moléculaires sont devenues récemment des outils incontournables de l'étude cinétique et de processus diffusionnels [97-99].

Ainsi, Krishna [97] a réalisé des essais de simulations en Dynamique Moléculaire sur différents alcanes linéaires de la coupe C5-C8 (Figure 16). Il a observé une diminution importante de la diffusivité de Maxwell-Stefan avec le taux de remplissage. Dans tous les cas, la courbe de diffusivité comporte un point d'inflexion pour un remplissage de 4 molécules/maille, un peu à l'image de ce que l'on a pu observer sur les isothermes d'adsorption. Ce comportement s'explique par une diffusion préférentielle des molécules linéaires à l'intérieur des canaux droits au-delà de 4 molécules/maille :

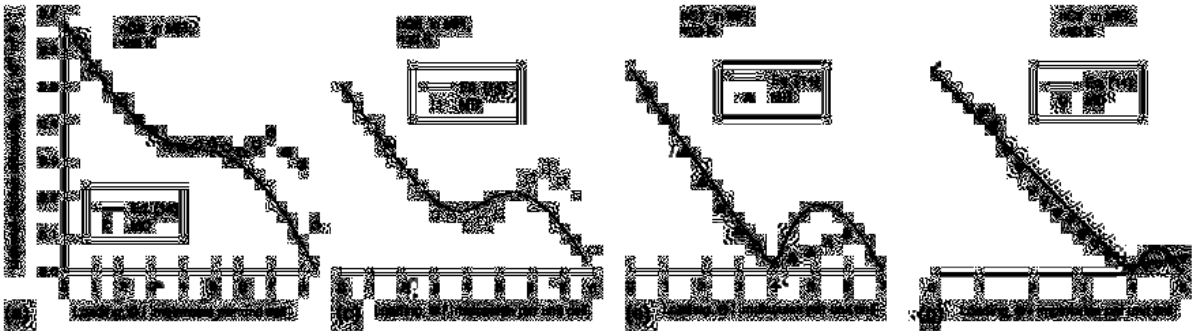


Figure 16 : *Résultats de Simulation MD pour différents n-alcanes [97]*

Ce résultat tend à montrer que la cinétique globale dans le réseau cristallin est contrôlée par deux processus diffusionnels indépendants l'un de l'autre, respectivement selon les canaux droits et les canaux zig-zag. Ce comportement a été confirmé par Song [90] pour la diffusion du n-C6 mesurée par une technique de réponse en fréquence.

Enfin, Choudhary [100] a réalisé des mesures de diffusivités en phase liquide diluée. L'auteur a observé que l'énergie d'activation à fournir à une molécule pour passer d'une phase liquide à une phase adsorbée est bien supérieure à celle nécessaire pour une molécule en phase gazeuse. Ceci s'explique par le fait que, pour un liquide, le passage en phase adsorbée implique l'apport d'une énergie supplémentaire, équivalente à sa chaleur de vaporisation, nécessaire pour vaincre l'énergie d'interaction existant entre les molécules.

C'est pourquoi en général, la cinétique globale de diffusion en phase liquide est bien plus lente qu'en phase gazeuse (néanmoins, l'hypothèse d'adsorption isotherme pour un liquide reste valide grâce à leur capacité calorifique importante [71]). Pour les molécules di-branchées que l'on étudie, cette difficulté est accentuée par le fait qu'elles ne pourront pénétrer et diffuser dans le réseau de pores uniquement si elles sont orientées dans la bonne conformation afin de pouvoir être compressées à l'intérieur des canaux.

VI.2.2. Diffusion en mélange

Tout comme pour l'adsorption, l'étude de la diffusion d'hydrocarbures dans la silicalite en mélange n'a été que très peu traitée expérimentalement dans la littérature.

Des tests de diffusion en phase gaz ont été réalisés par Schuring [95] pour un mélange nC6/2MP dans la silicalite. D'après ces travaux, le coefficient d'auto-diffusion de la molécule lente (2MP) ne semble pas être affecté par la présence d'un constituant rapide (n-C6). En revanche, le coefficient d'auto-diffusion du n-C6 diminue fortement lorsque l'on augmente la teneur en 2MP dans le mélange. Ceci est du au fait que le 2MP, s'adsorbant préférentiellement dans les intersections, va avoir tendance à bloquer l'accès des canaux droits au n-C6, et donc ralentir sa diffusion.

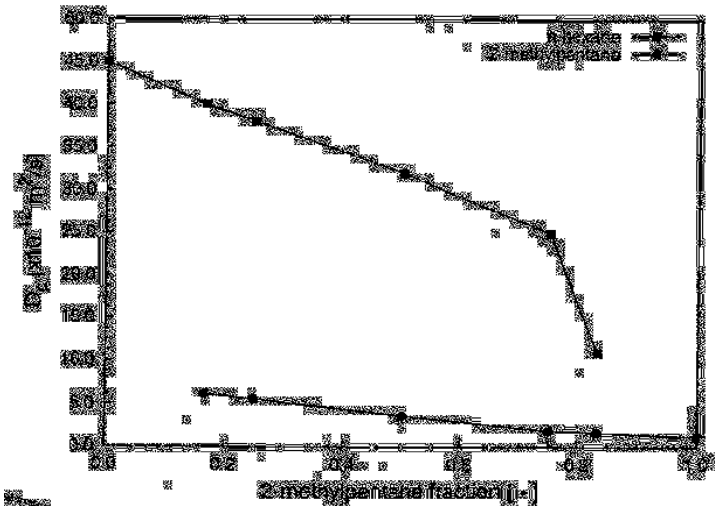


Figure 17 : *Variation du coefficient de diffusion avec le taux de remplissage (95]*

Des mesures de diffusivités effectives des molécules mono et di-branchées en mélange ont été réalisées par Dubreuil [101] en utilisant la méthode de chromatographie liquide inverse. Les coefficients de diffusion ont été calculés à partir de la méthode des moments (cf § V.2.1.3). La linéarité des isothermes a été maintenue en utilisant des mélanges 3MP/di-branché échangés avec des mélanges 2MP/di-branché de même composition en di-branché.

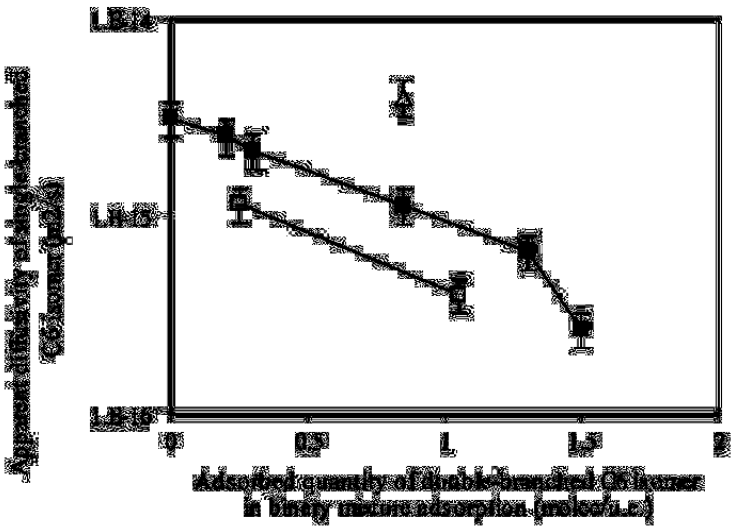


Figure 18 : *Variation du coefficient de diffusion du composé mono-branché en fonction de la concentration en di-branché. 23DMB ; 22DMB ; 23DMB +n C7 [101]*

Les résultats obtenus (Figure 18) sont donc cohérents avec ceux de Schuring [102] concernant la diminution du coefficient de diffusion de la molécule rapide (mono-branchée) avec la concentration en di-branché. Dubreuil [101] montre cependant que l'ajout d'une molécule rapide (nC7) dans le mélange semble annihiler et compenser les effets de la molécule lente puisque le composé mono-branché semble retrouver la valeur de son coefficient de diffusion en corps pur.

De récents travaux réalisés par Krishna [103] en Dynamique Moléculaire ont également permis de confirmer l'influence des molécules lentes sur des molécules plus rapides, avec des mélanges n-C6/2MP, n-C6/3MP et n-C6/22DMB (Figure 19)

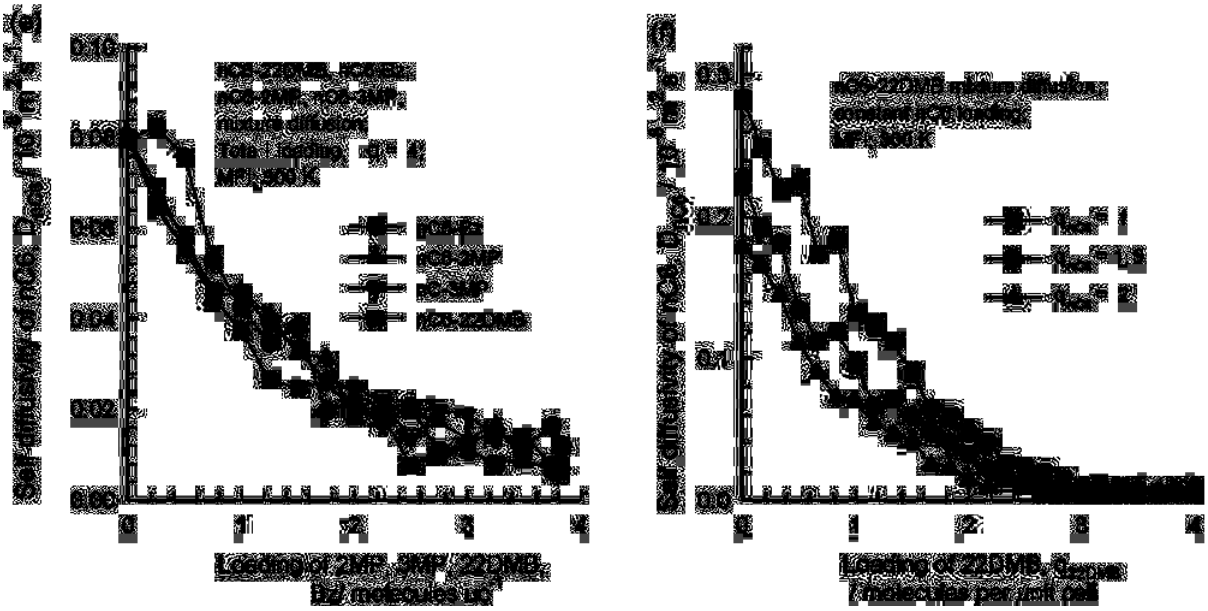


Figure 19 : *variation du coefficient d'auto-diffusion en fonction du taux de remplissage du composé branché [103]*

Les tests de Schuring et de Krishna ayant été réalisés dans des conditions assez éloignées de la saturation, il serait intéressant d'observer comment se comporte le système en se rapprochant de la saturation du solide, et notamment d'observer l'influence du

"configurational entropy effect" - phénomène qui n'apparaît qu'à fort taux de remplissage - sur la valeur des coefficients d'auto-diffusion. On constate cependant sur la Figure 19, notamment sur le graphique de droite, que plus on tend vers la saturation et plus le coefficient d'auto-diffusion du n-C6 tend à se stabiliser.

Il est à noter également que dans son article, Krishna [103] ne présente pas les coefficients d'auto-diffusion des molécules branchées. Il évoque d'ailleurs la difficulté de simuler la diffusion de ces molécules par Dynamique Moléculaire car elles ne se déplacent pas de manière assez significative dans le réseau microporeux.

Enfin, Choudhary [70] a, quant à lui, étudié en phase liquide les différentes cinétiques d'adsorption en corps purs et en mélanges de nombreux hydrocarbures insaturés (toluène, xylène...) dilués dans une solution d'iso-octane, sur une zéolithe ZSM-5. Cette étude a, entre autres, permis de mettre en évidence une nette inter-dépendance des cinétiques de diffusion de différents constituants en mélange. Des phénomènes d'inversion de cinétiques de diffusion en corps purs et en mélange ont également été observés pour ces constituants.

VII. CONCLUSION

Dans cette partie bibliographique, nous avons pu faire un état général des connaissances dans le domaine des procédés de séparation par adsorption sur colonne en lit fixe. Nous avons tout d'abord présenté les différents processus mis en jeu dans le lit ainsi que les deux types de sélectivités permettant de réaliser une séparation entre deux molécules d'un mélange : soit par différences de quantités adsorbées en tenant compte des équilibres d'adsorption, soit par différences des cinétiques de diffusion.

Nous avons ensuite vu que nous disposions d'un grand nombre de modèles permettant de représenter ces phénomènes. Concernant la modélisation des équilibres d'adsorption, nous nous sommes focalisés sur le modèle de Langmuir qui est le plus couramment utilisé de par sa simplicité et sa faculté à représenter correctement un grand nombre d'isothermes. De plus, ce modèle peut être généralisé à plusieurs produits et peut être adapté spécifiquement à la silicalite pour tenir compte des deux sites probables d'adsorption de cette zéolithe.

Concernant la représentation des processus de transfert de matière, il existe également toute une gamme de modèles dans la littérature. Le choix du modèle ne dépend en fait que du système que l'on étudie et des hypothèses que l'on peut utiliser tels que : la variation de la vitesse, un fonctionnement en milieu dilué, la variation de la diffusion avec la concentration, l'importance relative des différentes résistances au transfert de matière (dispersion axiale, résistance externe, de surface...). Le modèle utilisé doit donc être adapté à l'usage que l'on souhaite en faire, sachant que plus le modèle est complexe et plus il est coûteux du point de vue du temps de calcul.

Enfin, les différentes méthodes expérimentales de détermination des paramètres ont été présentées. Nous avons vu que, malgré une grande importance au niveau industriel, les phénomènes d'adsorption et de diffusion en phase liquide et en mélange n'ont été que très peu étudiés dans la littérature. Les phénomènes observés en phase liquide s'apparentent beaucoup à ceux observés en phase gazeuse, mais certaines contraintes deviennent importantes et ne peuvent être négligées en phase liquide. C'est le cas des interactions entre molécules en phase fluide qui n'apparaissent pas en phase gaz, ou encore du fonctionnement à saturation du solide qui impose une contrainte volumique au système et qui peut modifier les interactions entre molécules en phase adsorbée. De plus, les différentes méthodes de mesures en phase liquide ont toutes été mises au point pour étudier des systèmes d'adsorption en milieu très dilué, à température ambiante et pression atmosphérique, dans la plupart des cas en mono-constituant.

Nous allons voir dans la suite de cette étude comment répondre à ces problématiques. Avant d'introduire le modèle ainsi que le montage expérimental utilisé, nous allons dans un premier temps illustrer les limites ainsi que les difficultés rencontrées lors de nos tests de chromatographie inverse classiques. Nous expliquerons alors pourquoi nous nous sommes orientés vers un fonctionnement cyclique de notre installation au cours de cette thèse.

Dans un second temps, nous présenterons le modèle qui a été mis au point à l'IFP. Ce modèle doit permettre d'une part de tenir compte des contraintes inhérentes à la phase liquide, et d'autre part de déterminer les coefficients de diffusion intrinsèques des différents constituants d'un mélange.

Puis nous verrons la mise au point et la validation de la méthode expérimentale utilisée dans cette étude qui doit permettre de caractériser les phénomènes de co-diffusion dans la silicalite, pour un mélange dont les constituants ont des cinétiques de diffusion très différentes.

Enfin, nous verrons et discuterons des résultats expérimentaux obtenus ainsi que des simulations des courbes de perçages.

Deuxième Partie

Discussion Préliminaire

Limites de la méthode de chromatographie inverse classique en présence d'un composé à cinétique lente

I. INTRODUCTION

Il existe de nombreuses méthodes macroscopiques de mesures expérimentales de co-diffusion basées sur la détermination des quantités adsorbées dans les zéolithes au cours du temps. Les mises en œuvre peuvent être de différents types (cf § V. Partie I) :

- statiques (volumétrique ou gravimétrique),
- chromatographiques (chromatographie inverse ou ZLC).

Ces méthodes expérimentales ne sont pas adaptées aux mesures de coefficients de diffusion des composés lents. En effet, des temps d'expérience trop longs entraînent une accumulation des erreurs expérimentales (impuretés dans la charge, dérive du signal, perturbations extérieures..) qui augmente l'imprécision des mesures. De plus, la prise de masse de l'adsorbant est si faible pour les molécules lentes que les réponses expérimentales ne sont pas suffisamment sensibles. Ainsi, en chromatographie inverse, la mesure du second moment (variance de la courbe de perçage) devient quasi-impossible. Dans les cas extrêmes, le composé lent peut se comporter comme un traceur non-adsorbable dans la colonne.

La difficulté est encore accrue quand il s'agit de mesurer simultanément des coefficients de diffusion d'amplitude totalement différente. Les conditions opératoires, pour lesquelles les temps caractéristiques de diffusion sont sensibles, sont par nature très différentes et donc incompatibles pour des molécules rapides et lentes.

Dans cette partie, nous allons illustrer, par quelques exemples, les difficultés rencontrées pour la mesure des coefficients de diffusion par la méthode de chromatographie liquide inverse classique, en présence d'un composé à cinétique lente. Selon les propriétés du composé lent utilisé et selon les conditions opératoires, nous allons observer des comportements de différentes natures.

II. PRÉSENCE D'UNE TRAÎNÉE EN FIN DE PERÇAGE

Les tests de perçage que nous avons effectués au cours de la thèse consistent à injecter un échelon de concentration d'un ou plusieurs composés en entrée de colonne et mesurer la réponse en sortie à cet échelon. En règle générale, la durée de l'expérience est suffisamment longue pour considérer que la composition du lit en fin de perçage est identique à sa composition en entrée. C'est pourquoi on atteint un palier en fin de perçage, qui devrait en principe être synonyme d'état d'équilibre dans la colonne.

Lorsque l'on travaille avec des composés à cinétique lente, l'équilibre n'est pas forcément atteint dans la colonne en fin de perçage, d'où l'apparition d'une légère traînée et non d'un palier sur la courbe.

Pour illustrer ce phénomène, nous prenons l'exemple d'un mélange équimolaire 3MP/23DMB échangé avec du 2MP à 10 mL/min (Figure 20). La traînée est tellement "plate" que visuellement, on a l'impression d'avoir atteint un palier en fin de perçage.

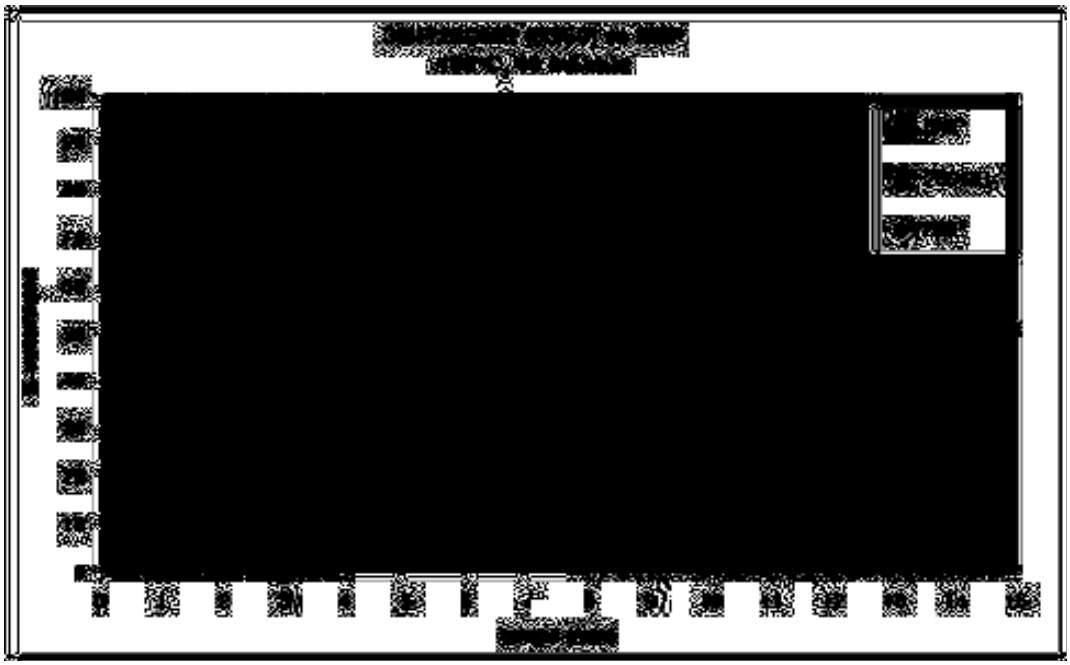


Figure 20 : *courbe de perçage 3MP/23DMB (50/50) vs 2MP à 10 mL/min*

Or, en réalisant un zoom sur cette partie de la courbe, on observe bien une traînée sur la courbe du 23DMB (Figure 21).

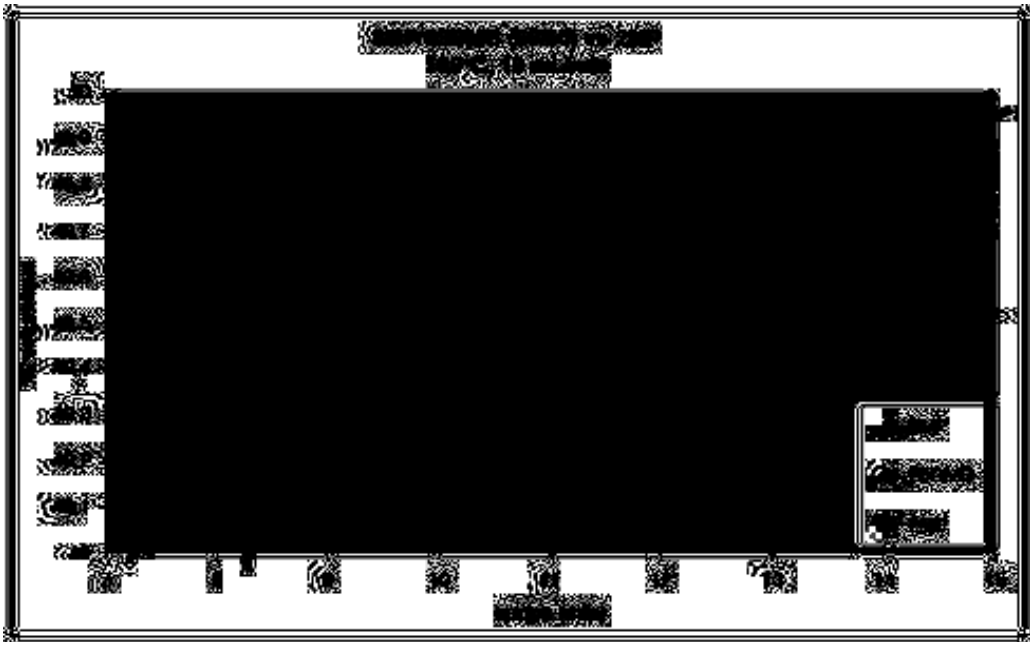


Figure 21 : *agrandissement de la courbe sur la traînée du 23DMB en fin de perçage*

Sur la Figure 21, on voit nettement la présence de la traînée sur la courbe de perçage du 23DMB. A la fin de l'expérience, celui-ci n'a pas encore atteint sa composition à l'équilibre, qui se situe au niveau de sa composition dans la charge en entrée de la colonne (ligne verte pointillée). Parallèlement, le mélange en sortie est donc légèrement plus riche en 3MP qu'il ne l'est en entrée. On devrait donc avoir une diminution de la teneur en 3MP en sortie au cours du temps jusqu'à atteindre sa valeur à l'équilibre (ligne rouge pointillée). Ce phénomène, qui s'apparente à un "roll-up" du 3MP au perçage, n'est pas très visible à 10 mL/min. En revanche, une diminution du débit à 3mL/min permet de réduire la dispersion des fronts de concentration afin de mieux les dissocier et donc de mieux observer ce phénomène (Figure 22).

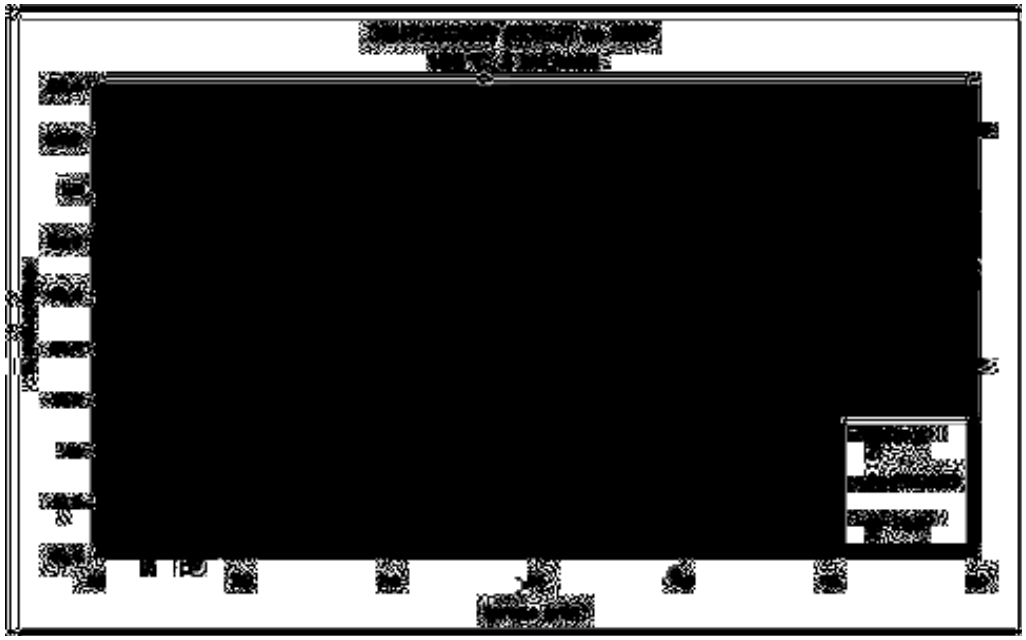


Figure 22 *: mise en évidence des traînées sur les courbes du 3MP et du 23DMB en fin de perçage à 3 mL/min*

NB : Le roll-up observé sur le constituant rapide (3MP) en sortie de colonne au cours d'un perçage est le phénomène inverse de ce que l'on observe lors des tests en phase gaz [1] avec les mêmes constituants. En effet, en phase gaz, les fronts de concentration sont totalement dissociés. La molécule di-branchée sortant bien avant la molécule mono-branchée, on observe un roll-up très net sur la courbe du constituant lent et non du constituant rapide au cours du test.

Ce phénomène de traînée est une caractéristique particulière liée à la présence des molécules lentes qui satisfont les deux conditions suivantes :

- d'une part, une diffusion suffisamment lente qui ne permet pas d'atteindre l'équilibre thermodynamique en fin de perçage, mais qui permet malgré tout aux molécules de pénétrer dans le solide.
- d'autre part, une adsorption suffisamment élevée à l'intérieur du solide afin d'observer une perturbation significative de la courbe de sortie en phase fluide.

La traînée sera donc d'autant plus importante que la composition de l'espèce lente sera élevée dans la charge et que cette espèce s'adsorbe de manière significative. On aura donc une traînée plus marquée dans le cas d'un échange binaire avec un composé di-branché pur dans la charge, et d'autant plus avec du 23DMB qu'avec du 22DMB.

Ce phénomène de traînée n'est d'ailleurs pas systématique et n'a été observé que dans les conditions opératoires suivantes :

- composition majoritaire du di-branché dans la charge (22DMB et 23DMB). Dans ce cas là, la quantité adsorbée des deux di-branchés n'est plus négligeable.
- mélange équimolaire mono/di-branché dans la charge (23DMB uniquement). Dans ce cas la, seule la quantité adsorbée de 23DMB est significative.

En conclusion, la mesure de la composition en di-branché devient difficile en présence de cette traînée en fin de perçage, ce qui entraîne des erreurs sur le calcul des quantités adsorbées. Pour remédier à ce problème, il a alors été envisagé de réaliser plusieurs cycles de perçage, pouvant aller jusqu'à atteindre un état stationnaire dans la colonne.

Le mode de fonctionnement cyclique doit permettre :

- sur un cycle : de réaliser des mesures de coefficients de diffusion des composés rapides (atteinte de l'équilibre en fin de perçage).
- sur plusieurs cycles : de réaliser des mesures de coefficients de diffusion des composés lents (accumulation du di-branché et évolution des courbes de perçage au cours des cycles).

L'intérêt de ce système est que les données expérimentales ainsi obtenues peuvent être sensibles aux cinétiques de diffusion des deux composés, si les conditions opératoires sont correctement choisies.

III. CAS EXTRÊME : PRÉSENCE D'UN PALIER FICTIF EN FIN DE PERÇAGE

Comme nous venons de le voir, la présence d'un constituant lent dans la colonne entraîne une traînée sur sa courbe de sortie. Cependant, cette traînée n'apparait que sous certaines conditions que nous venons de détailler. Lorsque la molécule di-branchée diffuse trop lentement et/ou ne s'adsorbe pas en quantité suffisante dans le solide, alors nous sommes dans un cas extrême du comportement précédent dans lequel nous observons un palier en fin de perçage, comme pour les molécules rapides. Tout se passe comme si nous avions atteint un équilibre en fin de perçage.

En fait, ceci est uniquement dû à un manque de sensibilité de la mesure. Lorsque l'adsorption est de trop faible amplitude, la prise de masse de l'adsorbant n'est pas assez significative pour permettre d'influencer sensiblement la composition de la phase fluide. En effet, le volume microporeux de la phase adsorbée représente un peu moins de 10 % du volume total de la colonne, alors que la phase fluide, quant à elle, en représente plus de 53 %. En d'autres termes, on peut dire que l'information contenue dans la phase adsorbée est "noyée" dans la phase fluide, et n'est donc pas observable.

Les conditions opératoires pour lesquelles ce phénomène a été identifié sont complémentaires aux conditions précédentes et sont les suivantes :

- composition minoritaire du di-branché dans la charge (22DMB et 23DMB). Dans ce cas là, la quantité adsorbée des deux di-branchés n'est plus significative.
- mélange équimolaire mono/di-branché dans la charge (22DMB uniquement). Dans ce cas la, seule la quantité adsorbée de 22DMB est négligeable.

Pour mettre en évidence ce phénomène, nous avons réalisé deux tests de perçage/déperçage (PC/DPC) dans les mêmes conditions, c'est-à-dire avec un mélange équimolaire 3MP/22DMB échangé avec du 2MP à 10 mL/min :

- Lors du premier test (Figure 23a), les temps de perçage et de déperçage étaient identiques (15 min par phase).
- Lors du second test (Figure 23b), nous avons multiplié par trois le temps de perçage (45 min pour le perçage et 15 min pour le déperçage).

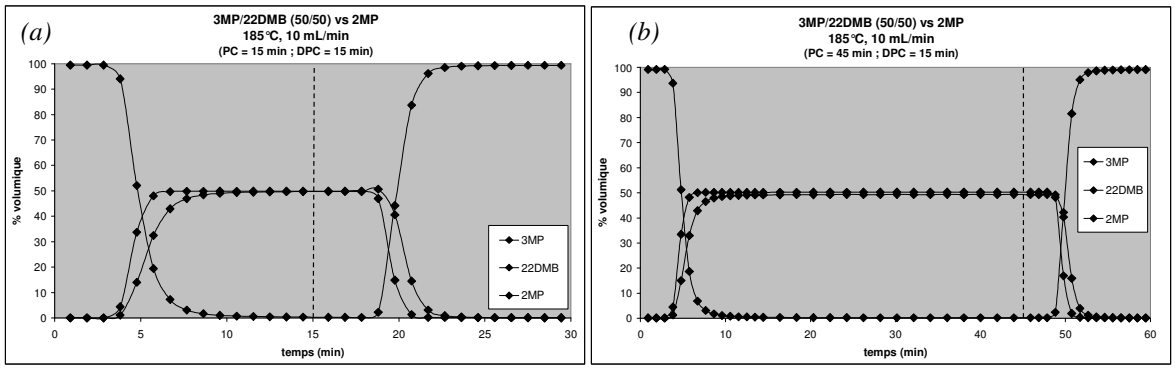


Figure 23 : *cycle de perçage 3MP/22DMB (50/50) vs 2MP à 10 mL/min,*
(a) avec durée de perçage et de déperçage identiques ; (b)avec un perçage trois fois plus long que le déperçage

En zoomant sur la partie de la courbe en fin de perçage, on voit que dans les deux cas on atteint un palier, les lignes pointillés représentant la composition de chaque composé dans la charge :

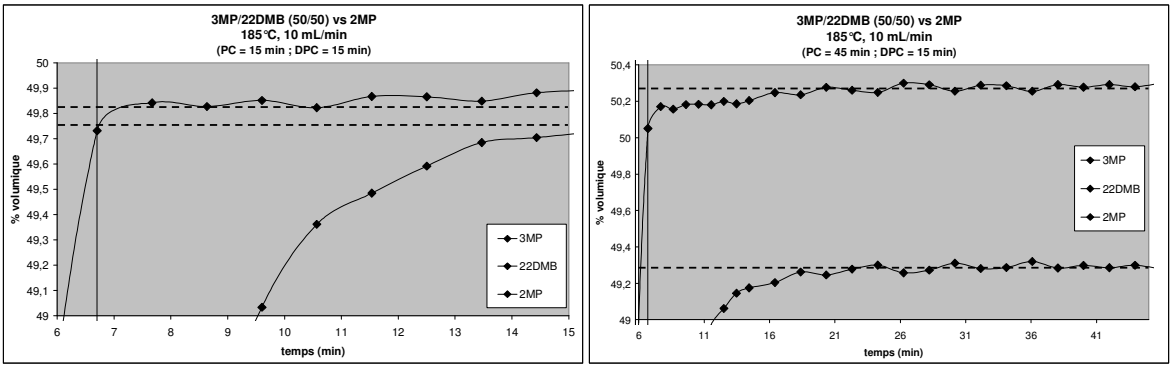


Figure 24 : *agrandissement des courbes sur les paliers en fin de perçage des deux expériences*

Si on se base sur l'allure des courbes, tout porte à croire qu'un état stationnaire a été atteint à la fin du perçage et qu'au bout de 10-15 min, il ne se passe plus rien à l'intérieur de la colonne. Or, en comparant les déperçages de ces deux expériences, on observe une nette différence. Pour faciliter la comparaison, nous avons normé les courbes entre 0 et 1 (Figure 25) :

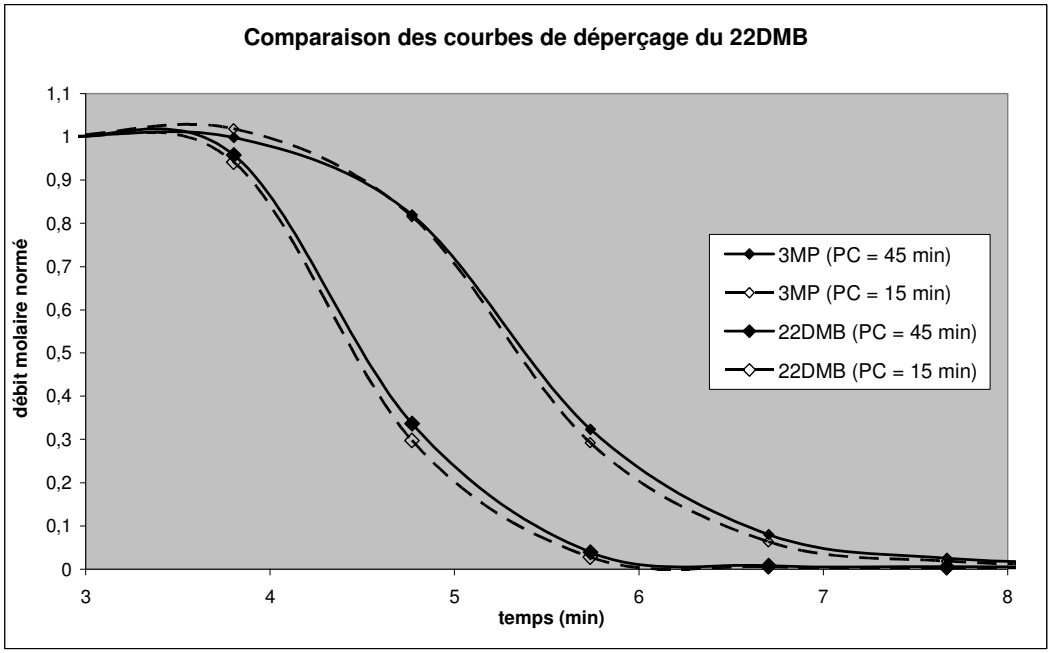


Figure 25 : *courbes de déperçage du 3MP et du 22DMB pour les deux expériences*

Les aires qui se trouvent sous les courbes de déperçage représentent les quantités totales de 3MP et de 22DMB désorbés. Nous constatons que l'aire située sous la courbe du 22DMB en pointillé (PC = 15 min) est plus petite que l'aire située sous la courbe pleine (PC = 45 min). Ceci signifie donc que la quantité de 22DMB adsorbé lors du premier test est plus faible que lors du second.

Les quantités désorbées de 3MP sont quant à elles quasiment identiques (notez que les deux courbes de 3 MP se croisent). Le temps de perçage n'a semble-t-il pas d'influence sur la quantité de 3MP échangée au cours d'un cycle. Ceci peut être dû au fait que le temps

caractéristique de diffusion du 3MP n'est pas limitant, ou alors que la quantité de 22DMB supplémentaire adsorbée au cours du 2nd test n'est pas suffisante pour influencer la quantité mesurée de 3MP. En revanche, la courbe de déperçage suivant le perçage long est plus dispersée. Ceci implique que la présence du composé lent (22DMB) influence la diffusion effective du composé rapide (3MP).

Ce résultat nous montre bien que le 22DMB continue à s'adsorber malgré le fait que l'on observe un palier en fin de perçage. Ce phénomène est cependant très lent et d'amplitude très faible. La sensibilité de nos mesures n'est à l'évidence pas suffisante pour observer cette prise de masse du solide sur un perçage unique. Un fonctionnement en mode cyclique est donc indispensable pour caractériser la cinétique de diffusion de nos molécules en mélange.

Ce phénomène de "palier fictif" est encore plus ennuyeux que le phénomène de "traînée" pour l'exploitation de nos courbes de perçage. En effet, la trainée observée est caractéristique des constituants lents et peut nous permettre malgré tout d'estimer nos quantités adsorbées ainsi que nos cinétiques de diffusion, même si celles-ci sont moins précises que pour les constituants rapides. En revanche, la présence de ce palier fictif peut induire totalement en erreur et peut conduire à sous-estimer systématiquement la quantité de di-branché adsorbé dans le solide. De plus, il n'est pas possible de caractériser une cinétique de diffusion à partir de ce type d'observation.

IV. CONCLUSION

Cette discussion préliminaire permet de mettre en évidence les limites de la méthode de chromatographie inverse en présence d'un composé à cinétique lente. La présence d'un composé di-branché dans la silicalite entraîne des phénomènes de "traînées" sur les courbes de perçage, phénomène caractéristique de la présence des composés lents. Dans un cas extrême, cette traînée disparaît et on observe un phénomène de "palier fictif" encore plus ennuyeux qui peut conduire à des erreurs importantes sur le calcul des quantités adsorbées dans le solide.

Nous avons ainsi pu constater, pour les composés lents, que nous n'atteignions pas un état stationnaire en phase adsorbée en fin de perçage. Ceci est dû au fait que les temps caractéristiques de diffusion des molécules lentes sont trop importants par rapport à la durée d'un perçage classique. C'est la raison pour laquelle nous serons amenés à travailler en condition cyclique, en réalisant une succession de phases d'adsorption et de désorption. Cela devrait nous permettre de mesurer simultanément les cinétiques de diffusion des composés lents et rapides d'un mélange :

- Par bilan matière ponctuel sur un cycle, nous devrions pouvoir mesurer les cinétiques de diffusion des molécules rapides.
- Par bilan matière sur l'ensemble des cycles, l'évolution des courbes de perçage au cours du temps devraient nous permettre de mesurer les cinétiques de diffusion des molécules lentes.

Pour mener à bien cette étude, nous allons réaliser un certain nombre de tests de perçage en condition cyclique ou non.

- Tout d'abord, nous nous intéresserons aux tests de perçage mettant en jeu uniquement des composés rapides. L'exploitation de ces courbes sur un seul cycle devrait être suffisante pour obtenir les paramètres recherchés, à savoir les constantes d'adsorption ainsi que les coefficients de diffusion des composés rapides.

- Puis nous réaliserons des tests en présence de composés lents, sur un et plusieurs cycles. Pour ces derniers tests, il sera important de déterminer les conditions opératoires optimales permettant de caractériser notre système (durée des cycles, composition du mélange, nature du solvant…).

- Enfin, pour cette étude, nous allons également développer un modèle cinétique permettant de représenter nos résultats expérimentaux et d'estimer nos coefficients de diffusion. La présentation de ce modèle fait l'objet de la troisième partie.

Troisième Partie

Étude Théorique

Modélisation de l'adsorption et de la diffusion dans des milieux poreux proches de la saturation.

I. INTRODUCTION

Le modèle que nous allons présenter dans cette partie a un double objectif. Il doit permettre d'une part d'estimer les paramètres cinétiques et thermodynamiques du système, et d'autre part de simuler le fonctionnement du lit pour l'ensemble des conditions opératoires.

Comme nous l'avons vu précédemment, la modélisation des systèmes d'adsorption en lit fixe dépend essentiellement du système que l'on étudie. Il n'est en effet pas nécessaire de compliquer un modèle inutilement si certains phénomènes physiques sont négligeables.

Le modèle que nous allons présenter dans cette partie est inspiré des travaux de Mélaz Tayakout [104] sur la modélisation de la co-diffusion d'un mélange de plusieurs constituants dans un adsorbant. Ce modèle a ensuite été modifié et complété dans le cadre de la thèse pour l'adapter à notre étude.

Dans ce chapitre, nous allons donc tout d'abord présenter les hypothèses de ce modèle ainsi que la manière dont le solide est représenté afin de prendre en compte le phénomène de saturation. Puis, nous présenterons les équations du modèle aux différentes échelles du lit ainsi que les méthodes de discrétisations utilisées. Nous verrons ensuite comment introduire l'aspect thermodynamique (loi d'équilibre) ainsi que l'aspect cinétique (flux de diffusion dans le cristal) dans nos équations. Enfin nous présenterons une étude d'identifiabilité afin de mettre en évidence les paramètres estimable ce modèle.

Une étude comparative de notre modèle de diffusion et du modèle de Maxwell-Stefan développé par Krishna [37;45;105] fait l'objet de l'annexe 2a.

II. PRÉSENTATION DU MODÈLE

II.1. Hypothèses du modèle

Le lit d'adsorbants que l'on souhaite modéliser est composé de cristaux de silicalite mis en forme par extrusion à l'aide d'un liant. Comme nous l'avons vu précédemment (cf Partie I, § II.1), le lit peut être divisé en trois niveaux de porosité qui correspondent à trois échelles différentes de résistance au transfert de matière :

- la phase fluide, dans laquelle a lieu l'écoulement extra-granulaire,
- la phase macroporeuse, qui correspond à l'espace intra-granulaire (i.e. inter-cristallin),
- la phase microporeuse, qui correspond à l'espace intra-cristallin dans laquelle a lieu le phénomène d'adsorption.

Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

Hyp 1 : Dans l'ensemble des calculs, nous considérerons que les extrudés ainsi que les cristaux ont une géométrie sphérique.

Hyp 2 : Les mélanges de charge et de solvant sont idéaux.

Les coefficients d'activités de tous les constituants sont égaux à 1 ($\gamma^{liq}_{j(T,P,x)} = 1$). Les masses volumiques des mélanges s'écrivent donc :

$$\rho_m^{T^\circ} = \frac{1}{\sum_{j=1}^{NC} \frac{\omega_j}{\rho_j^{T^\circ}}} \qquad \text{(Eq. 93)}$$

Hyp 3 : La différence de volume molaire de chaque molécule en phase fluide est prise en compte. Cela nous permet de représenter les variations de concentration totale de la phase fluide au cours des tests de perçage. Dans notre étude, ces écarts sont très faibles (de l'ordre de 4%) d'une espèce à une autre. Cependant, nous verrons dans la partie résultats que, compte tenu d'un volume adsorbé faible par rapport au volume global de la colonne, ces faibles variations en phase fluide peuvent entraîner des incertitudes non négligeables sur le calcul des quantités adsorbées. Les volumes molaires en phase liquide ont été déterminés à partir des données thermodynamiques fournies par la librairie DIPPR.

Hyp 4 : Comme nous n'avons pas d'informations concernant le volume molaire de chaque molécule en phase adsorbée, nous considérons par défaut que les volumes molaires en phase liquide et en phase adsorbée sont identiques.

Hyp 5 : On suppose le système isotherme.

Lors de nos tests de perçage, nous avons toujours un échange entre une espèce qui s'adsorbe (exothermique) et une autre qui se désorbe (endothermique), ce qui permet en théorie de compenser tout ou partie des variations de température dans la colonne. De plus, tous les constituants ont globalement les mêmes enthalpies d'adsorption et de désorption [18]. Nous considèrerons donc que la température est constante en tout point de la colonne et égale

à la température fixée dans l'étuve. L'homogénéité de la température dans la colonne a été vérifiée expérimentalement (cf Partie IV, § II.3.2).

Hyp 6 : L'écoulement dans le lit est représenté par une série de RPAC (Réacteur Parfait Agité Continu).

Il est à noter que dans la plupart des modèles utilisés dans la littérature, l'écoulement est représenté par le modèle du réacteur piston avec ou sans dispersion axiale [2]. Il est alors nécessaire de discrétiser le lit dans l'espace à l'aide d'une méthode numérique telle que la méthode de collocation orthogonale ou de différences finies [106]. Dans notre étude, la discrétisation de l'espace est réalisée par l'utilisation des RPAC en série, ce qui nous permet d'éviter l'utilisation d'une de ces méthodes numériques.

Comme nous le verrons par la suite, le nombre de RPAC utilisé est directement lié à la valeur de la dispersion axiale dans le lit. Plus le nombre de RPAC sera élevé et plus la contribution de la dispersion axiale sera faible.

Hyp 7 : Les volumes morts en amont et en aval de la colonne ont été pris en compte. Le bilan matière dans ces volumes a été introduit dans le modèle à l'aide d'équations de type RPAC en série.

Hyp 8 : La variation de la vitesse est prise en compte dans la phase fluide extra-granulaire. Cette variation de la vitesse est due d'une part au phénomène d'adsorption, et d'autre part à la différence de volume molaire de chaque molécule.

Hyp 9 : Les résistances au transfert de matière à l'échelle macroporeuse – dans le film externe autour du grain et à l'intérieur des macropores – sont regroupées en un seul coefficient de transfert k^m appliqué à la surface extérieure des grains par un modèle de film. On suppose donc que la concentration à l'intérieur des macropores ne varie pas en fonction du rayon de la particule.

Hyp 10 : La convection dans les macropores est prise en compte.

Lorsque le flux volumique traversant le solide n'est pas constant, les contraintes volumiques imposées à la phase macroporeuse induisent un flux convectif qui s'ajoute au flux diffusif afin de maintenir le bilan volumique global constant.

Hyp 11 : La résistance de surface dans le film autour des cristaux de zéolithes est représentée par une loi de type LDF dont le coefficient de transfert de matière est noté k^c. La valeur de k^c a été choisie arbitrairement pour que cette résistance de surface soit toujours négligeable. L'introduction de cette résistance nous permet principalement de simplifier la résolution numérique de nos équations.

Hyp 12 : Les relations d'équilibres sont représentées par des équations de type Langmuir généralisé.

Loin de la saturation et pour des corps purs, il est couramment admis que le modèle de Langmuir bi-site est le plus adapté pour notre système. On distingue ainsi deux ou trois types de sites d'adsorption dans la silicalite - les canaux droits et zig-zag, et les intersections - chaque type de site ayant des propriétés d'adsorption propres. Dans nos conditions expérimentales (isothermes d'échange et adsorption proche de la saturation), nous n'avons pas pu utiliser les paramètres thermodynamiques d'un Langmuir bi-site que l'on peut trouver dans la littérature pour représenter l'adsorption des alcanes en C6 dans la silicalite [97;107-109]. Ces paramètres ne représentent pas correctement nos quantités adsorbées. Dans la

présente approche, nous ne considérerons pas la phase adsorbée comme un ensemble de plusieurs sites d'adsorption bien spécifiques, mais plutôt comme un volume global microporeux, accessible totalement ou en partie aux différentes molécules étudiées. Nous utilisons pour cela un modèle de Langmuir monosite généralisé, avec une capacité d'adsorption à saturation propre à chaque composé, qui permet de bien représenter nos données.

Hyp 13 : La diffusion au sein du cristal ne se fait qu'en phase adsorbée. Cette diffusion est représentée par le modèle de Maxwell-Stefan que nous avons adapté pour les besoins de cette étude. Ce modèle de diffusion en phase adsorbée à fort taux de remplissage, principale nouveauté de cette étude, est présenté plus en détail dans la section suivante.

Hyp 14 : La taille des molécules étant très proche du diamètre des pores de la silicalite, nous faisons l'hypothèse qu'il n'y a pas de phénomène de contre-diffusion entre deux molécules *i* et *j* au sein des pores pris individuellement. Le mécanisme de transport des molécules à cette échelle est donc celui communément appelé "Single File Diffusion". On peut dire aussi qu'il s'agit d'un mécanisme de type Knudsen un peu spécial, au sens où les interactions molécule/solide sont dominantes et les interactions molécule/molécule sont négligeables dans le phénomène diffusionnel.

II.2. Principe du modèle de diffusion

Le modèle de transport en phase adsorbée, utilisé dans notre étude, est basé sur les équations de Maxwell-Stefan appliquées au modèle dit du "gaz poussiéreux (Dusty Gas Model, cf Partie I, § IV.3.3.4). Cette représentation de la diffusion d'une molécule au sein d'un adsorbant microporeux a été proposée initialement par Krishna en 1990 [45] et repose sur trois principes fondamentaux :

- La force motrice de la diffusion est le gradient de potentiel chimique,
- Le solide est considéré comme une NC+1ème espèce, constituée de très grosses particules pratiquement immobiles (les "poussières")
- Le modèle, dans sa forme générale tient compte à la fois des interactions entre les molécules des différentes espèces et entre les molécules et le solide.

Ce modèle a, par la suite, été largement utilisé par la communauté scientifique pour modéliser les phénomènes de diffusion microporeuse dans un adsorbant en donnant des résultats très satisfaisants [110-113].

Cependant, au cours de cette étude, nous nous sommes aperçus que ce modèle n'était pas adapté à notre problématique, à savoir la co-diffusion de molécules rapides et lentes, de diamètres très proches des pores de l'adsorbant et à fort taux de remplissage. Une explication détaillée des limites de ce modèle, dans nos conditions de fonctionnement, est présentée en annexe 2a.

Pour cette étude, nous avons donc dû adapter le modèle proposé par Krishna à nos conditions de fonctionnement en y apportant certaines modifications détaillées ci-dessous.

II.2.1. Prise en compte du flux molaire du solide

Dans les approches classiques de la diffusion, on définit les flux par rapport à une vitesse barycentrique appropriée, qui permet par exemple d'égaler à zéro la somme des flux. Ainsi, en introduisant la **vitesse moyenne molaire** $\overline{u_m}$ des espèces diffusantes par :

$$\overline{u_m} = \frac{1}{C_T}.\sum_{j=1}^{NC} C_j.u_j = \sum_{j=1}^{NC} x_j.u_j \qquad \text{(Eq. 94)}$$

où les u_j sont des vitesses par rapport à un repère réputé fixe, par exemple la matrice solide, et les C_j et x_j sont respectivement les concentrations et fractions molaires de chaque espèce, les **flux molaires par rapport à cette vitesse** peuvent être défini par :

$$N_j = C_j(u_j - \overline{u_m}) \qquad \text{(Eq. 95)}$$

La somme de ces flux molaires est alors nulle : $\sum_{j=1}^{NC} N_j = 0$ (Eq. 96)

Il est alors possible de définir une vitesse relative de chaque espèce, au sein de notre système de référence, qui s'écrit :

$$\mathrm{v}_j = u_j - \overline{u_m} \qquad \text{(Eq. 97)}$$

d'où $N_j = C_j.\mathrm{v}_j$ (Eq. 98)

Dans la mise en œuvre du "Dusty Gas Model", où le solide est traité comme une pseudo-espèce "diffusante", la sommation dans les éq.94 et 96 ci-dessus doit se faire sur les NC+1 espèces, et s'écrire de la manière suivante [45] :

$$\sum_{j=1}^{NC+1} N_j^c = 0 \qquad \text{(Eq. 99)}$$

NB : Il est clair qu'il subsiste une difficulté liée à la définition de la concentration molaire et du flux molaire de l'adsorbant, qui hypothèque même la définition de la vitesse de référence dans l'éq94. Cette difficulté est classiquement levée en introduisant la notion de sites et de concentration de sites.

Cette contrainte sur les flux implique que tout mouvement d'une molécule à l'intérieur du réseau de pores est forcement compensé par le mouvement inverse d'un autre constituant (molécule ou solide). Lorsque l'on fonctionne en phase gaz dans des conditions éloignées de la saturation du solide, cette contrainte est parfois oubliée de manière abusive. Il est alors considéré que les molécules se déplacent de manière indépendante dans le solide et que tout mouvement d'une molécule est compensé par un "pseudo-inerte" qui n'intervient pas dans le bilan matière intra-cristallin. C'est le cas par exemple de l'adsorption d'un corps pur dans un adsorbant initialement vide.

Dans le modèle de Maxwell-Stefan développé par Krishna, l'auteur introduit le flux correspondant aux sites vacants N_{NC+1} [45;105] puis annule ce flux en considérant que le solide est immobile [37]. Ceci nous paraît illégitime, pour les raisons suivantes : Lorsque l'on parle d'un flux de matière liée au solide, ce flux n'est nul que dans un référentiel lui-même lié au solide (et non dans un référentiel lié au barycentre des NC+1 espèces). En se plaçant dans

ce référentiel, la notion de "Dusty Gas" n'a plus vraiment lieu d'exister. Lorsque l'on parle de sites vacants qui "se déplacent" sur le solide, puisqu'ils reflètent le déplacement des molécules adsorbées, il n'y a alors aucune raison de considérer ce flux comme nul, dans quelque référentiel que ce soit. Ce flux N_{NC+1} est alors simplement un des termes non nuls dans la sommation de l'éq.99.

En outre, dans le cas d'un mécanisme de transport en Single File Diffusion, en introduisant la contrainte de Gibbs-Duhem sur NC+1 constituants [45], l'annulation du flux N_{NC+1} implique que le gradient de potentiel chimique du solide soit nul.

Ainsi, la suppression du flux de diffusion des sites vacants nous amène à considérer que le solide n'intervient pas dans le processus de diffusion, ce qui entraîne un pseudo phénomène de "contre-diffusion équimolaire" en phase adsorbée, un peu comparable à ce qu'est la diffusion moléculaire dans un fluide.

En conséquence, l'équation de Maxwell-Stefan appliquée à NC constituants en Singe File Diffusion n'admet que NC-1 coefficients de diffusion indépendants. Pour un échange binaire, nous avons alors $D_{1,NC+1} = D_{2,NC+1}$ (annexe 2a). Benes et Verweij [114] ont également discuté, dans un cadre plus général, de la validité de l'hypothèse formulée par Krishna et aboutissent aux mêmes conclusions que les nôtres.

Dans notre modèle, nous allons considérer le flux du solide non nul, ce qui nous permet de maintenir l'indépendance des coefficients de diffusion de tous les constituants. Cela signifie que le solide "participe" à la diffusion des molécules dans le réseau de pores. En d'autres termes, lorsqu'une molécule du réseau se déplace vers une partie du solide non occupée, tout se passe comme si ce mouvement était compensé par le déplacement du solide vers l'emplacement initial de la molécule.

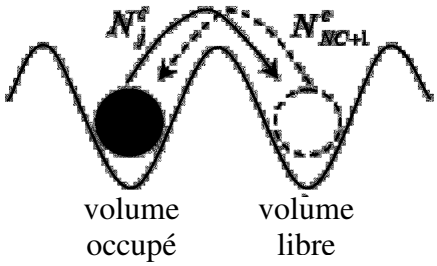


Figure 26 : *Représentation schématique des volumes occupés et libres dans le cristal*

Dans cette représentation, le potentiel chimique du solide est affecté par la présence des autres espèces (adsorption). Il ne s'agit plus d'un "pseudo-inerte". L'énergie de Gibbs du solide incorpore les modifications à sa surface induites par les constituants adsorbés. Il ne faut donc pas voir un flux de solide en tant que tel, mais un flux des propriétés du solide (en fait de son énergie chimique).

II.2.2. Représentation du solide par un volume libre

Dans les équations de Maxwell-Stefan développées par Krishna, le solide est représenté par un certain nombre de sites d'adsorption connus sur lesquels vont aller se fixer les différentes molécules. On définit alors un taux d'occupation du solide θ_j pour chaque

molécule, qui va dépendre des affinités adsorbat/adsorbant. La contrainte inhérente à l'occupation totale du solide est :

$$\sum_{j=1}^{NC+1} \theta_j = 1 \qquad \text{(Eq. 100)}$$

avec $$\sum_{j=1}^{NC} \theta_j = \theta_t \qquad \text{(Eq. 101)}$$

et $$\theta_{NC+1} = 1 - \theta_t \qquad \text{(Eq. 102)}$$

θ_t étant la fraction de molécules occupant le réseau microporeux,
θ_{NC+1} étant la fraction de sites vacants non-occupés par les molécules.

Cette représentation du solide est couramment utilisée dans la littérature et ne pose en soit aucun problème lorsque l'on fonctionne dans des conditions éloignées de la saturation (i.e. en phase gaz, à faible pression partielle en adsorbat et/ou à haute température). Le nombre de sites vacants est alors largement supérieur au nombre de sites occupés et les molécules peuvent s'échanger l'une à l'autre, mole à mole, sans que cela ne perturbe le bilan global du système (cf Figure 27). Une molécule de grande taille peut alors remplacer une molécule de petite taille sur un site d'adsorption et inversement si celles-ci ont toutes les deux des affinités pour ce site.

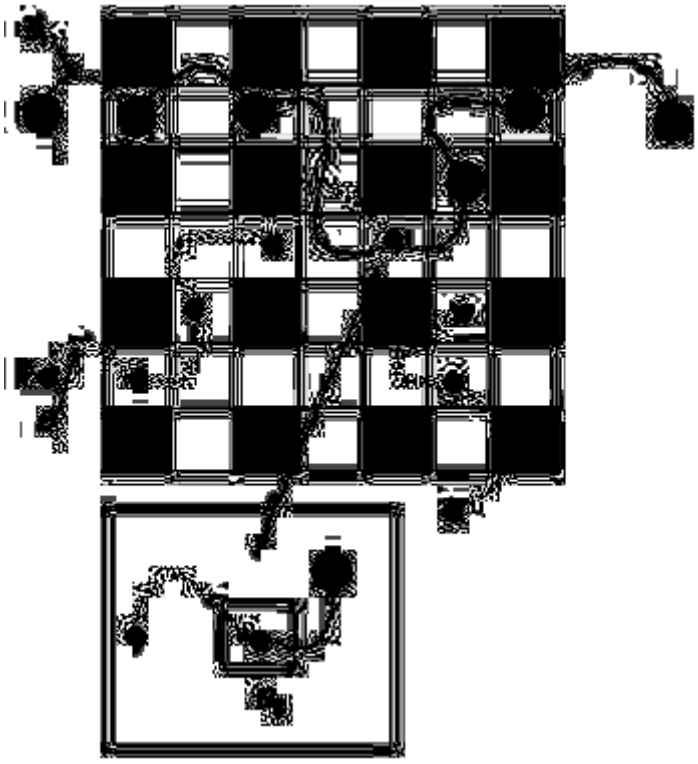


Figure 27 : *Représentation du réseau de pores selon le modèle de Krishna pour un mélange binaire [111]*

Lorsque l'on est à saturation, il n'y a plus de site vacant ($\theta_{NC+1} = 0$), ceci implique que le solide n'existe plus en tant que tel comme une NC+1ème espèce. La formulation en Dusty Gas

Model perd alors tout son intérêt puisqu'elle ne permet plus de tenir compte des interactions diffusionnelles des différentes espèces avec le solide.

De plus, l'équation de Maxwell-Stefan (*éq.73*), écrite en Single File Diffusion, (absence de termes non-diagonaux, ce qui revient formellement à faire tendre vers l'infini les D_{ij}) s'écrit :

$$-\frac{\theta_i}{RT}.\nabla\mu_i^c = \frac{\theta_{NC+1}.N_i}{q^{sat}.D_{i,NC+1}} \qquad \text{(Eq. 103)}$$

Ce qui devient à saturation $\nabla\mu_j^c = 0$, pour tous les constituants. Dans ce formalisme, il n'est donc plus possible d'échanger des molécules entre elles dans le cristal puisque la force motrice de diffusion (gradient de potentiel chimique) est nulle.

Enfin, nous avons vu au paragraphe précédent que dans notre cas, le flux de la NC+1ème espèce est pris en compte, ce qui nous permet de conserver l'indépendance des coefficients de diffusion. Il ne serait donc pas cohérent de conserver ce flux avec $\theta_{NC+1} = 0$.

Dans notre représentation, pour maintenir le solide comme une NC+1ème espèce, le bilan matière dans le cristal et le référentiel des flux ne s'écrivent plus en fonction de la fraction d'occupation θ_j des sites mais en fonction de la fraction volumique ϕ_j^c de chaque constituant dans le cristal, y compris le volume libre.

Le solide n'est donc plus défini par un certain nombre de sites d'adsorption mais par un volume global microporeux, accessible **en partie** aux molécules du système. Ce volume correspond à notre volume de référence par rapport auquel sont définies l'ensemble des fractions des NC+1 constituants. La contrainte volumique au niveau du cristal s'écrit alors :

$$\sum_{j=1}^{NC+1}\phi_j^c = 1 \qquad \text{(Eq. 104)}$$

et $$\phi_{NC+1}^c = 1 - \sum_{j=1}^{NC}\phi_j^c \qquad \text{(Eq. 105)}$$

ϕ_j^c étant la fraction volumique du constituant *j* en phase adsorbée.

ϕ_{NC+1}^c correspondant à la fraction volumique résiduelle de solide non accessible par les molécules du système, ce que nous avons appelé plus haut le "volume libre".

Les constituants s'échangent donc par volumes équivalents et non plus mole à mole. Une approche analogue a été utilisée par exemple par Fornasiero [115] en phase fluide pour la diffusion de polymères dans des solvants qui ont des volumes molaires très différents.

L'espèce NC+1 dans cette approche peut être vue comme un volume poreux **variable** disponible dans le cristal. Cette variabilité traduit une disponibilité différente de l'espace intracristallin pour les différentes espèces (ou encore, une capacité maximale d'adsorption différente). Elle permet par ailleurs de conserver l'indépendance des flux des espèces moléculaires.

Dans notre étude, de par la définition du solide, la saturation n'induit donc jamais le remplissage total du volume microporeux du cristal ($\phi_{NC+1} \neq 0$). En d'autres termes, c'est via la loi d'équilibre d'adsorption entre la phase fluide et la phase adsorbée que l'on va déterminer le nombre de molécules pouvant pénétrer dans le cristal. Ainsi, pour une concentration donnée d'une espèce *j* en phase fluide, via la loi de Langmuir on va calculer la

quantité adsorbée de *j* correspondante, et connaissant son volume molaire, on va en déduire sa fraction volumique dans le cristal. La fraction volumique du solide est, quant à elle, calculée via l'éq.105.

Dans le cas particulier où toutes les molécules ont les mêmes concentrations adsorbées à saturation et les mêmes volumes molaires, la contrainte volumique liée à la saturation du solide implique alors qu'une molécule ne peut s'adsorber que si une molécule présente dans le cristal se désorbe dans le même temps. On a alors :

$$\sum_{j=1}^{NC} \phi_j^{c,k} = q^{sat}.v = \varepsilon_c \qquad \text{(Eq. 106)}$$

et $$\phi_{NC+1}^{c,k} = 1 - \varepsilon_c = constante \qquad \text{(Eq. 107)}$$

ε_c étant ici défini comme étant la microporosité "accessible" à l'ensemble de nos NC constituants et *v* est le volume molaire commun à toutes les molécules

En revanche, si les composés ont des concentrations adsorbées à saturation et des volumes molaires différents, alors il est possible qu'une molécule extérieure s'adsorbe dans une partie du volume qui n'est pas accessible par une molécule déjà présente dans le cristal. La fraction volumique libre pourra alors varier en fonction des propriétés thermodynamiques des molécules.

II.2.3. Contrainte sur les flux volumiques de diffusion

Afin d'être cohérent avec ce qui a été défini dans les deux paragraphes précédents, nous allons introduire dans notre modèle de diffusion une contrainte sur la somme des **flux volumiques** (et non plus sur la somme des flux molaires N_j), des **NC+1 espèces** qui s'écrit de la manière suivante :

$$\sum_{j=1}^{NC+1} v_j N_j^c = 0 \qquad \text{(Eq. 108)}$$

Pour les espèces moléculaires, nous introduisons le volume molaire v_j et le flux molaire correspondant N_j, dont le produit n'est autre qu'un flux volumique (dimension d'une vitesse).

Dans cette notation, les grandeurs v_{NC+1} et N_{NC+1} relatives à l'espèce NC+1 sont des grandeurs fictives : il n'y a pas à proprement parler de volume molaire de l'adsorbant, ni de flux molaire. En effet, seul leur produit a une signification physique, puisqu'il s'agit d'un flux volumique de la NC+1ème espèce. Cette quantité, non nulle, résulte simplement de l'éq.108 :

$$v_{NC+1} N_{NC+1} = -\sum_{j=1}^{NC} v_j . N_j^c \qquad \text{(Eq. 109)}$$

NB : Pour conserver la symétrie des équations, nous garderons la notation $v_{NC+1}N_{NC+1}$, sachant que l'on mettra toujours en jeu ce produit et non les deux facteurs pris individuellement.

L'éq.108 est légitime dans un référentiel des vitesses et des flux qui met en jeu les fractions volumiques introduites précédemment. Nous pouvons donc maintenant définir le

référentiel des vitesses et des flux qui justifie l'éq.108. La vitesse moyenne "volumique" $\overline{u_v}$ s'écrit :

$$\overline{u_v} = \sum_{j=1}^{NC+1} \phi_j^c u_j \qquad \text{(Eq. 110)}$$

Les vitesses u_j introduites ici sont par convention des vitesses définies par rapport à la matrice solide immobile. Les flux volumiques correspondants sont

$$v_j N_j^c = \phi_j^c (u_j - \overline{u_v}) \qquad \text{(Eq. 111)}$$

Nous vérifions donc bien que la somme sur NC+1 espèce est nulle (éq.108).

Et nous définissons une vitesse relative de chaque espèce, au sein de notre système de référence, qui s'écrit :

$$\mathrm{v}_j = u_j - \overline{u_v} \qquad \text{(Eq. 112)}$$

Par extension, cette relation permet aussi de définir un flux volumique de l'espèce $j = NC+1$, pour laquelle u_{NC+1} est nul :

$$v_{NC+1}.N_{NC+1}^c = -\overline{u_v}.\phi_{NC+1}^c = \mathrm{v}_{NC+1}.\phi_{NC+1}^c \qquad \text{(Eq. 113)}$$

II.2.4. Changement de variable

Dans nos équations de bilans matière au sein du cristal, nous introduisons une phase fluide fictive de concentration C_j^* à l'équilibre avec la phase adsorbée q_j afin d'introduire l'équilibre thermodynamique dans le modèle. Ce changement de variable nous permet de ne pas introduire de phase fluide réelle à l'intérieur du cristal, contradictoire avec une microporosité d'échelle moléculaire, et qui conduirait à tenir compte d'interactions fluide-fluide dans le modèle de diffusion. Par conséquent nous avons choisi de représenter le phénomène d'adsorption par un pseudo-équilibre entre une phase adsorbée que l'on peut considérer comme physiquement réaliste, et une phase fluide fictive. Ce changement de variable permet également de rendre l'écriture des équations plus concise [3;116]. Cet équilibre sera représenté à l'aide des fractions volumiques dans les deux phases.

Pour la phase adsorbée la fraction volumique ϕ_j^c est exprimée de la manière suivante en fonction des concentrations molaires habituelles q_j :

$$\phi_j^c = q_j.v_j \qquad \textit{pour } j = 1,\ldots, NC \qquad \text{(Eq. 114)}$$

Nous allons définir de même des concentrations adimensionnelles dans la phase fluide fictive en fonction des concentrations molaires:

$$\phi_j^* = C_j^*.v_j \qquad \textit{pour } j = 1,\ldots, NC \qquad \text{(Eq. 115)}$$

NB: Contrairement aux autres variables ϕ^c, ces dernières quantités ϕ^* n'ont pas la signification de fractions volumiques, car elles ne sont pas normées, leur somme n'est pas nécessairement égale à 1.

III. ÉQUATIONS DE BILANS

Après avoir formulé toutes les hypothèses du modèle, nous allons écrire les équations de bilan matière aux différentes échelles du lit. La variable que nous allons utiliser pour représenter la concentration sera la fraction volumique ϕ des différents constituants du mélange, à la température de la colonne.

III.1. Bilan matière volumique dans la phase fluide extra-granulaire

L'écoulement extra-granulaire est représenté par un nombre fini de RPAC en série. La colonne est donc divisée en NZ réacteurs *k* de même longueur L.

Ce qui pour un constituant *j* peut être schématisé de la manière suivante :

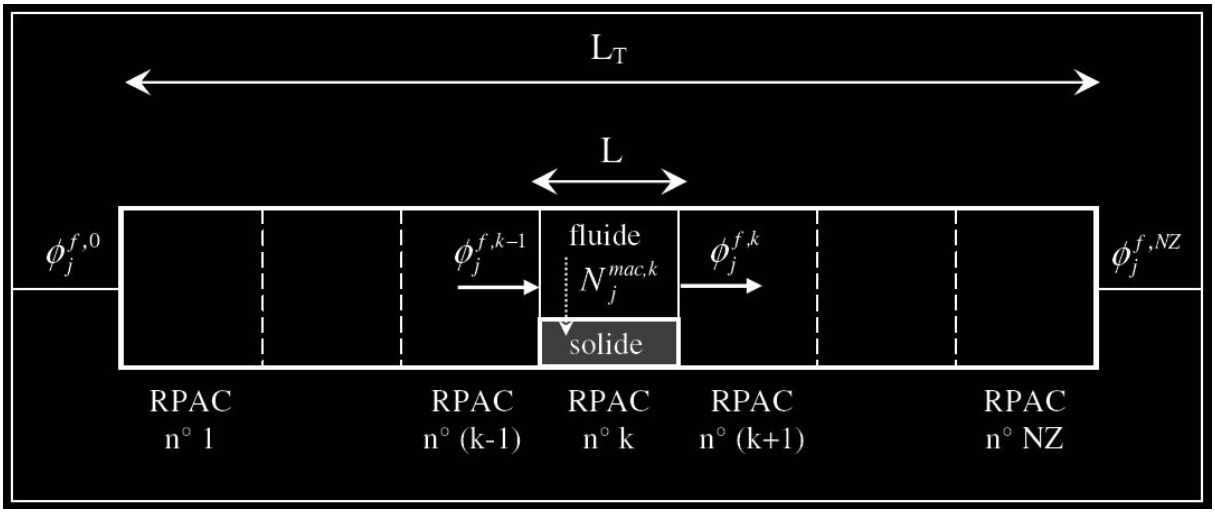


Figure 28 : *représentation d'un lit fixe par un nombre fini de RPAC en série*

La vitesse dans la phase extra-granulaire est fonction de la densité des produits et des quantités adsorbées. Elle sera considérée comme étant variable au cours d'un perçage. Dans la plupart des systèmes d'écoulement en phase liquide, la variation de la vitesse étant faible, celle-ci est souvent négligée. Cependant, notre modèle nécessite une précision suffisamment élevée pour simuler correctement des phénomènes d'adsorption de faibles amplitudes. Ceci implique donc de tenir compte de cette variation de vitesse dans le lit.

Pour obtenir le modèle du RPAC en série, on effectue le bilan sur chaque RPAC *k* et sur chaque constituant *j* en phase fluide *f*. Ces bilans sont exprimés à l'aide des fractions volumiques ϕ^f dans la phase extra-granulaire:

$$\underbrace{\frac{\partial \phi_j^{f,k}}{\partial t}}_{\text{accumulation}} = \underbrace{\frac{u_f^{k-1}}{L.\varepsilon_i}.\phi_j^{f,k-1} - \frac{u_f^{k}}{L.\varepsilon_i}.\phi_j^{f,k}}_{\text{convection en phase extra-granulaire}} \underbrace{- \frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i}.\frac{3}{R_p}.v_j.N_j^{mac,k}}_{\text{transfert de matière vers les macropores}} \qquad \text{(Eq. 116)}$$

avec $\sum_{j=1}^{NC} \phi_j^{f,k} = 1 \qquad k = 1, \ldots, NZ$

Nous introduisons un terme α^k de vitesse relative dans la phase extra-granulaire au RPAC *k*, défini de la manière suivante :

$$\alpha^k = \frac{u_f^k}{u_f^0} \qquad \text{(Eq. 117)}$$

où u_f^0 est la vitesse d'entrée dans le premier RPAC

Nous verrons au § IV comment calculer ce terme de variation de la vitesse.

III.2. Bilan matière volumique dans les volumes morts

Il est à noter que notre modèle permet également de tenir compte des volumes morts du système, situés en amont et en aval de la colonne. Ceci nous permet de nous rapprocher le plus possible de nos conditions expérimentales et donc de représenter plus précisément la réalité de notre montage expérimental.

De plus, les tests de perçages cycliques ayant lieu en régime transitoire en présence de composés à cinétiques lentes, il est parfois possible d'observer des profils de concentrations dans les volumes morts, c'est à dire que l'on n'atteint pas forcement un palier de concentration en fin de cycle. Il est donc nécessaire de tenir compte du temps de passage des composés dans les volumes morts qui représente environ 5 % du temps de séjour global du système.

Expérimentalement, les lignes constituant le volume mort ont un diamètre bien inférieur à celui de la colonne, et il en résulte donc une vitesse plus élevée. Dans notre modèle, nous définissons une longueur équivalente de lignes mortes permettant d'avoir à la fois une vitesse et une section identiques à celles de la colonne.

L'écoulement dans les volumes morts est représenté par une série de RPAC dans lesquels la vitesse est considérée constante et égale à :

- la vitesse u_f^0 pour le volume mort en amont de la colonne,
- la vitesse u_f^{NZ} pour le volume mort en aval de la colonne.

Le bilan matière s'écrit alors pour un RPAC *k* et un constituant *j* :

- <u>En entrée de colonne</u> :

$$\frac{L_{mort1}}{u_f^0} \cdot \frac{\partial \phi_j^{fmort1,k}}{\partial t} = \phi_j^{fmort1,k-1} - \phi_j^{fmort1,k} \qquad \text{(Eq. 118)}$$

avec $\sum_{j=1}^{NC} \phi_j^{fmort1,k} = 1$ $\qquad k = 1, \ldots, NZ_{mort1}$

- <u>En sortie de colonne</u> :

$$\frac{L_{mort2}}{u_f^0 . \alpha^{NZ}} \cdot \frac{\partial \phi_j^{fmort2,k}}{\partial t} = \phi_j^{fmort2,k-1} - \phi_j^{fmort2,k} \qquad \text{(Eq. 119)}$$

avec $\sum_{j=1}^{NC} \phi_j^{fmort2,k} = 1$ $\qquad k = 1, \ldots, NZ_{mort2}$

III.3. Bilan matière dans les macropores

Le transfert de matière de la phase fluide extra-granulaire vers les macropores est représenté par un modèle de film, situé autour des grains, et dans lequel nous allons incorporer ("lumping") la résistance au transfert de matière située à l'intérieur des macropores. Nous aurons donc un gradient de concentration non nul dans le film et une concentration constante dans les macropores.

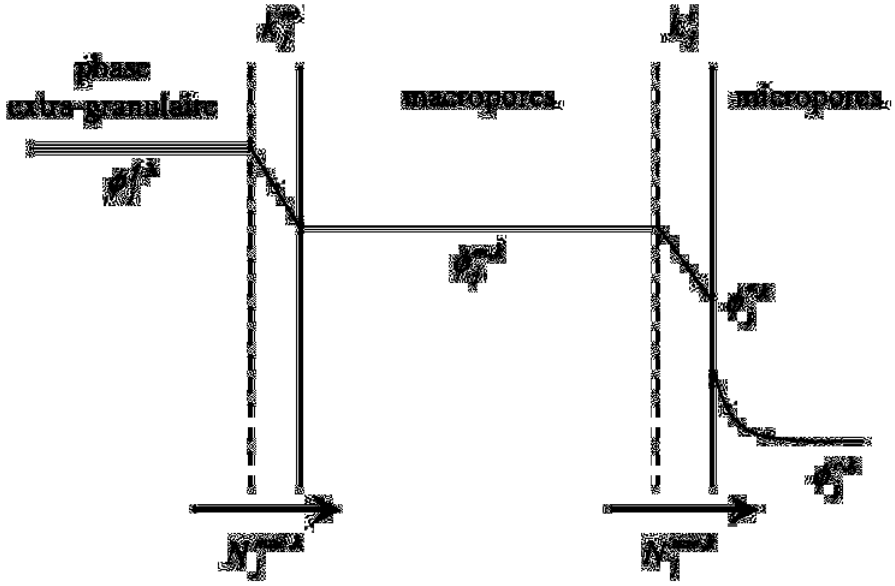


Figure 29 : *Représentation des flux de transfert de matière à travers les macropores*

Ainsi, pour un RPAC *k* et pour un constituant *j* dans la phase macroporeuse *m*, le bilan matière s'écrit :

$$\underbrace{\frac{\partial \phi_j^{m,k}}{\partial t}}_{\text{accumulation}} = \underbrace{\frac{3}{R_p.\varepsilon_p}.v_j.N_j^{mac,k}}_{\substack{\text{transfert de matière de la phase extra-granulaire vers les macropores}}} - \underbrace{\frac{3}{R_c}.\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p}.v_j.N_j^{mic,k}}_{\substack{\text{transfert de matière des macropores vers les micropores}}} \qquad \text{(Eq. 120)}$$

avec $\sum_{j=1}^{NC} \phi_j^{m,k} = 1 \qquad k = 1, \ldots, NZ$

III.4. Bilan matière dans le cristal

L'équation générale pour la diffusion dans une sphère de rayon R_c, pour un RPAC *k* et un constituant *j* est la suivante :

$$\frac{\partial q_j^k}{\partial t} = -\frac{1}{r_c^2}.\frac{\partial\left(r_c^2.N_j^{c,k}\right)}{\partial r_c} \qquad \text{(Eq. 121)}$$

Ce qui s'exprime en termes de grandeurs volumiques par

$$\frac{\partial \phi_j^{c,k}}{\partial t} = -\frac{1}{r_c^2}.\frac{\partial\left(r_c^2.v_j.N_j^{c,k}\right)}{\partial r_c} \qquad \text{(Eq. 122)}$$

avec $\sum_{j=1}^{NC+1} \phi_j^{c,k} = 1$ $\qquad k = 1, \ldots, NZ$

et $\sum_{j=1}^{NC+1} v_j.N_j^{c,k} = 0$ $\qquad k = 1, \ldots, NZ$

Notons que $j = 1, \ldots, NC+1$, puisque l'on tient compte du flux de volume libre.

Pour résoudre l'éq.122, nous avons également besoin de définir les conditions limites dans le cristal :

- en $r_c = 0$, c'est à dire au centre du cristal, la symétrie de la sphère implique que le flux de diffusion soit nul :

$$v_j N_j^{c,k}\Big|_{r_c=0} = 0 \qquad \text{(Eq. 123)}$$

- en $r_c = R_c$, c'est à dire à la surface du cristal, nous avons égalité entre le flux qui va des macropores vers la surface du cristal et le flux qui va des micropores vers la surface du cristal (voir Figure 30). La résistance dans le film autour du cristal est représenté par une loi de type LDF :

$$v_j N_j^{c,k}\Big|_{r_c=R_c} = -v_j N_j^{mic,k} = -k_j^c.\left(\phi_j^{m,k} - \phi_j^{*,k}\right) \qquad \text{(Eq. 124)}$$

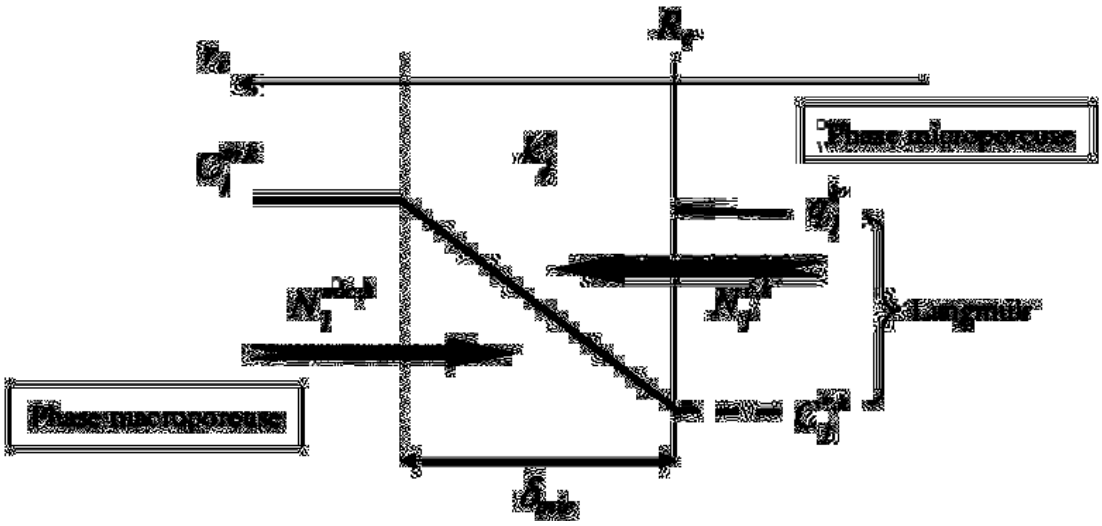


Figure 30 : *Représentation de la résistance au transfert de matière autour du cristal*

Le bilan matière dans le cristal est couplé aux lois thermodynamiques (sur NC constituants) et cinétiques (sur NC+1 constituants) puisque le flux de diffusion dans le cristal

$N_j^{c,k}$ nous est donnée par l'équation de Maxwell-Stefan et la fraction volumique en phase adsorbée $\phi_j^{c,k}$ fait intervenir l'isotherme de Langmuir.

L'écriture du bilan dans le cristal nous conduit à un système d'équations aux dérivées partielles (les grandeurs dépendantes le sont à la fois du temps et de l'espace). Pour la résolution numérique, nous devons donc tout d'abord discrétiser la dimension de l'espace r_c pour que ce système devienne un système d'équations différentielles ordinaires. La méthode de discrétisation utilisée est la méthode de collocations orthogonales, basée sur l'approximation de la solution d'une équation par un polynôme, et qui consiste à faire la résolution approchée de l'équation exacte [59;106].

Une fois que la discrétisation de l'espace est faite, le système est résolu numériquement par la méthode de Petzold-Gear, dont la routine appelée DDASPG se trouve dans la bibliothèque de programmes IMSL du logiciel Fortran.

IV. EXPRESSION DE LA VARIATION DE LA VITESSE EN PHASE EXTRA-GRANULAIRE

La variation de la vitesse dans la colonne est principalement due à la variation de la concentration totale en phase fluide au cours d'un perçage. Celle-ci est due à la variation de la composition du fluide (les volumes molaires des molécules sont différents). Il ne serait donc pas correct de tenir compte des différences de volumes molaires tout en conservant une vitesse constante dans le lit. Ceci aurait pour conséquence d'engendrer des erreurs sur le bilan matière du système et notamment sur l'évaluation des quantités adsorbées dans le solide.

Nous avons vu au § III.1 que la variation de la vitesse est introduite par un terme α^k , calculé à partir du bilan matière global (c'est-à-dire, sur l'ensemble des constituants de la phase fluide) en phase extra-granulaire. Sur le 1er RPAC :

$$\frac{L.\varepsilon_i}{u_f^0}\sum_{j=1}^{NC}\frac{\partial \phi_j^{f,1}}{\partial t} = \sum_{j=1}^{NC}\phi_j^{f,0} - \alpha^1.\sum_{j=1}^{NC}\phi_j^{f,1} + \frac{L.\varepsilon_i}{u_f^0}.\frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i}.\frac{3}{R_p}.\sum_{j=1}^{NC} v_j.N_j^{mac,1} \qquad \text{(Eq. 125)}$$

avec $\sum_{j=1}^{NC}\phi_j^{f,0} = \sum_{j=1}^{NC}\phi_j^{f,1} = 1$

et $\sum_{j=1}^{NC}\frac{\partial \phi_j^{f,1}}{\partial t} = 0$

nous obtenons :

$$\alpha^1 - 1 = \frac{u_f^1 - u_f^0}{u_f^0} = -\frac{L.\varepsilon_i}{u_f^0}.\frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i}.\frac{3}{R_p}.\sum_{j=1}^{NC} v_j.N_j^{mac,1} \qquad \text{(Eq. 126)}$$

La variation relative de la vitesse est donc proportionnelle au flux volumique total, échangé entre les macropores et la phase extra-granulaire.

Il est possible de détailler d'avantage le calcul en développant l'expression du flux macroporeux, sachant que le bilan matière global dans les macropores pour le 1er RPAC, s'écrit de la manière suivante :

$$\sum_{j=1}^{NC}\frac{\partial \phi_j^{m,1}}{\partial t} = \frac{3}{R_p.\varepsilon_p}.\sum_{j=1}^{NC} v_j.N_j^{mac,1} - \frac{3}{R_c}.\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p}.\sum_{j=1}^{NC} v_j.N_j^{mic,1} \qquad \text{(Eq. 127)}$$

avec $\sum_{j=1}^{NC}\frac{\partial \phi_j^{m,1}}{\partial t} = 0$

d'où $\sum_{j=1}^{NC} v_j.N_j^{mac,1} = (1-\varepsilon_p).\frac{R_p}{R_c}.\sum_{j=1}^{NC} v_j.N_j^{mic,1} \qquad \text{(Eq. 128)}$

Or d'après l'éq.124 : $v_j N_j^{mic,1} + v_j N_j^{c,1}\Big|_{r_c=R_c} = 0$ (Eq. 129)

Le terme de vitesse relative pour le 1er RPAC peut donc s'écrire :

$$\alpha^1 = 1 + \frac{L.\varepsilon_i}{u_f^0}.\frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i}.\frac{3}{R_p}.(1-\varepsilon_p).\frac{R_p}{R_c}.\sum_{j=1}^{NC} v_j.N_j^{c,1}\Big|_{r_c=R_c} \quad \text{(Eq. 130)}$$

L'ensemble des termes α^k sur tous les autres RPAC est ainsi déterminé de la même manière en connaissant le terme α^{k-1} du RPAC précédent. D'une manière générale, nous obtenons :

$$\alpha^k = 1 - \frac{L.\varepsilon_i}{u_f^0}.\frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i}.\frac{3}{R_p}.\sum_{l=1}^{k}\sum_{j=1}^{NC} v_j.N_j^{mac,l} \quad \text{(Eq. 131)}$$

qui peut s'écrire également :

$$\alpha^k = 1 + \frac{L.\varepsilon_i}{u_f^0}.\frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i}.\frac{3}{R_p}.(1-\varepsilon_p).\frac{R_p}{R_c}.\sum_{l=1}^{k}\sum_{j=1}^{NC} v_j.N_j^{c,1}\Big|_{r_c=R_c} \quad \text{(Eq. 132)}$$

La vitesse relative dans le $k^{\text{ème}}$ RPAC dépend donc de la vitesse en entrée de la colonne u_f^0 et du flux volumique total entre la phase fluide et les cristaux.

V. EXPRESSION DES FLUX AUTOUR DU GRAIN

La résistance au transfert de matière entre la phase extra-granulaire et l'intérieur des grains représentée sur la Figure 29 est en fait constituée de deux résistances en série (Figure 31):

- la résistance dans le film externe,
- la résistance macroporeuse "lumped" à l'extérieur des grains.

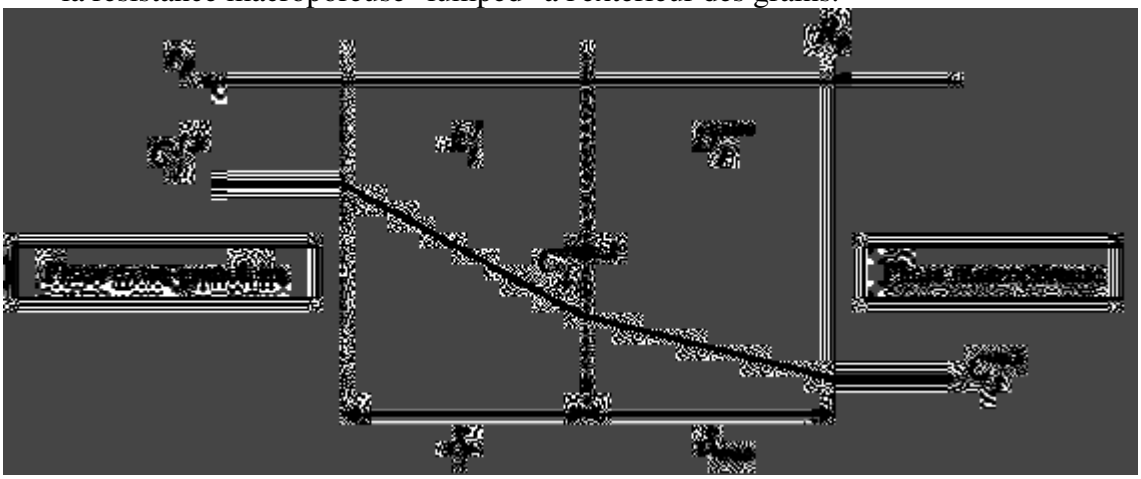


Figure 31 : *représentation de la résistance au transfert de matière autour des grains*

V.1. Expression du flux dans le film externe

Le flux dans le film externe est composé d'un flux convectif et d'un flux diffusif [32]. La prise en compte de ce flux convectif permet de respecter la contrainte volumique dans les macropores. La diffusion dans le film externe est supposée avoir lieu par diffusion moléculaire, et uniquement dans la direction radiale r_p du grain. En utilisant une loi de Fick afin d'exprimer le terme diffusif, les densités de flux vers les macropores s'écrivent :

$$N_j^{mac,k} = x_j^k . N_T^{mac,k} + . D_j^f . C_T^{f,k} . \frac{\partial x_j^k}{\partial r_p} \qquad \text{(Eq. 133)}$$

Nos équations étant écrites en fraction volumique, l'équation précédente est convertie sachant que :

$$x_j^k = \frac{\phi_j^k}{C_T^{f,k} . v_j} \qquad \text{(Eq. 134)}$$

$$N_j^{mac,k} = \frac{\phi_j^k}{C_T^{f,k} . v_j} . N_T^{mac,k} + \frac{D_j^f}{v_j} . \frac{\partial \phi_j^k}{\partial r_p} \qquad \text{(Eq. 135)}$$

En dérivant l'équation précédente en fonction de r_p, et en considérant que l'accumulation de matière ainsi que la variation de la concentration totale dans le film sont négligeables :

$$\frac{\partial N_j^{mac,k}}{\partial r_p} = 0 \qquad \text{(Eq. 136)}$$

$$\frac{\partial N_T^{mac,k}}{\partial r_p} = 0 \qquad \text{(Eq. 137)}$$

$$\frac{\partial C_T^{f,k}}{\partial r_p} = 0 \qquad \text{(Eq. 138)}$$

nous obtenons l'équation suivante :

$$\frac{N_T^{mac,k}}{C_T^{f,k}.v_j}.\frac{\partial \phi_j^k}{\partial r_p} + \frac{D_j^f}{v_j}.\frac{\partial^2 \phi_j^k}{\partial r_p^2} = 0 \qquad \text{(Eq. 139)}$$

avec les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{cases} \phi_j^k(r_p = \delta_f) = C_j^{f,k}.v_j = \phi_j^{f,k} \\ \phi_j^k(r_p = \delta_{mac}) = C_j^{smac,k}.v_j = \phi_j^{smac,k} \end{cases} \qquad \text{(Eq. 140)}$$

La résolution de l'éq.139 nous donne le profil de concentration suivant :

$$\phi_j^k(r_p) = \frac{\phi_j^{smac,k} - \phi_j^{f,k}}{1 - exp\left(-\frac{N_T^{mac,k}.\delta_f}{D_j^f.C_T^{f,k}}\right)}.exp\left(-\frac{N_T^{mac,k}.r_p}{D_j^f.C_T^{f,k}}\right) + \frac{\phi_j^{f,k} - \phi_j^{smac,k}.exp\left(-\frac{N_T^{mac,k}.\delta_f}{D_j^f.C_T^{f,k}}\right)}{1 - exp\left(-\frac{N_T^{mac,k}.\delta_f}{D_j^f.C_T^{f,k}}\right)} \qquad \text{(Eq. 141)}$$

En reportant ce profil dans l'expression de la densité de flux (eq.135), nous obtenons :

$$N_j^{mac,k} = \frac{N_T^{mac,k}}{C_T^{f,k}.v_j}.\left[\frac{\phi_j^{f,k} - \phi_j^{smac,k}.\exp\left(-\frac{N_T^{mac,k}}{k_j^f.C_T^{f,k}}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{N_T^{mac,k}}{k_j^f.C_T^{f,k}}\right)}\right] \qquad \text{(Eq. 142)}$$

Selon le modèle classique du film : $k_j^f = \frac{D_j^f}{\delta_f}$ (Eq. 143)

et le coefficient de transfert de matière dans le film externe k_j^f peut être déterminé à partir du nombre de Sherwood et des corrélations de Wakao et Funazkri [36] (cf Partie I, § IV.2.2).

Rq : Il est possible de vérifier que lorsque $N_T^{mac,k}$ tend vers 0, c'est à dire qu'il n'y a pas de flux convectif, l'expression de la densité de flux de chaque composé $N_j^{mac,k}$ se réduit bien à l'expression classique de la diffusion dans le film (éq. 145).

En effet, l'eq.142 peut se réécrire :

$$N_j^{mac,k} = \frac{k_j^f}{v_j} \cdot \frac{\frac{N_T^{mac,k}}{k_j^f . C_T^{f,k}}}{1 - \exp\left(- \frac{N_T^{mac,k}}{k_j^f . C_T^{f,k}} \right)} \cdot \left[\phi_j^{f,k} - \phi_j^{smac,k} . \exp\left(- \frac{N_T^{mac,k}}{k_j^f . C_T^{f,k}} \right) \right] \qquad \text{(Eq. 144)}$$

Or, $$\lim_{K \to 0} \left(\frac{-K}{1 - exp(K)} \right) = 1$$

D'où, $$\lim_{N_T^{mac,k} \to 0} N_j^{mac,k} = \frac{k_j^f}{v_j} . \left(\phi_j^{f,k} - \phi_j^{smac,k} \right) \qquad \text{(Eq. 145)}$$

Lorsque le terme convectif devient important et que le terme diffusif devient négligeable nous pouvons écrire deux expressions limites du flux :

- Si $\phi_j^{f,k} > \phi_j^{smac,k}$, alors le flux $N_T^{mac,k}$ est positif et on écrit :

$$\lim_{N_T^{mac,k} \to \infty} N_j^{mac,k} = \frac{N_T^{mac,k}}{C_T^{f,k} . v_j} . \phi_j^{f,k} \qquad \text{(Eq. 146)}$$

- Si $\phi_j^{f,k} < \phi_j^{smac,k}$, alors le flux $N_T^{mac,k}$ est négatif et on écrit :

$$\lim_{N_T^{mac,k} \to \infty} N_j^{mac,k} = \frac{N_T^{mac,k}}{C_T^{f,k} . v_j} . \phi_j^{smac,k} \qquad \text{(Eq. 147)}$$

V.2. Expression du flux dans les macropores

De la même manière que pour l'écriture des flux dans le film externe, le flux dans le film autour des grains peut s'écrire :

$$N_j^{mac,k} = \frac{\phi_j^k}{C_T^{m,k} . v_j} . N_T^{mac,k} + \frac{D_j^{mac}}{v_j} . \frac{\partial \phi_j^k}{\partial r_p} \qquad \text{(Eq. 148)}$$

En supposant qu'il n'y a pas d'accumulation et que la concentration totale ne varie pas dans le film, nous obtenons :

$$\frac{N_T^{mac,k}}{C_T^{m,k}.v_j}.\frac{\partial \phi_j^k}{\partial r_p}+\frac{D_j^{mac}}{v_j}.\frac{\partial^2 \phi_j^k}{\partial r_p^2}=0 \qquad \text{(Eq. 149)}$$

avec les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{cases}\phi_j^k(r_p=0)=C_j^{m,k}.v_j=\phi_j^{m,k}\\ \phi_j^k(r_p=\delta_{smac})=C_j^{smac,k}.v_j=\phi_j^{smac,k}\end{cases} \qquad \text{(Eq. 150)}$$

En appliquant la même méthode de résolution que pour l'éq.139, on obtient :

$$N_j^{mac,k}=\frac{N_T^{mac,k}}{C_T^{m,k}.v_j}.\left[\frac{\phi_j^{smac,k}-\phi_j^{m,k}.\exp\left(-\frac{N_T^{mac,k}.\delta_{mac}}{D_j^{mac}.C_T^{m,k}}\right)}{1-\exp\left(-\frac{N_T^{mac,k}.\delta_{mac}}{D_j^{mac}.C_T^{m,k}}\right)}\right] \qquad \text{(Eq. 151)}$$

avec $\delta_{mac}=\frac{R_p}{5.\varepsilon_p}$ (Eq. 152)

V.3. Expression du flux global traversant les macropores

En combinant les deux expressions du flux $N_j^{mac,k}$ (éq.142 et 151), et en supposant que la concentration totale est identique dans le film externe et dans le film autour des grains, $C_T^{f,k}=C_T^{m,k}$, il est possible d'éliminer la variable intermédiaire $\phi_j^{smac,k}$ pour obtenir finalement :

$$N_j^{mac,k}=\frac{N_T^{mac,k}}{C_T^{m,k}.v_j}.\left[\frac{\phi_j^{f,k}-\phi_j^{m,k}.\exp\left(-\frac{N_T^{mac,k}}{k_j^m.C_T^{m,k}}\right)}{1-\exp\left(-\frac{N_T^{mac,k}}{k_j^m.C_T^{m,k}}\right)}\right] \qquad \text{(Eq. 153)}$$

avec $\frac{1}{k_j^m}=\frac{1}{k_j^f}+\frac{R_p}{5.\varepsilon_p.D_j^{mac}}$ (Eq. 154)

$$C_T^{m,k}=\frac{1}{v_{NC}}+\sum_{j=1}^{NC-1}\left[\frac{\phi_j^{m,k}}{v_j}.\left(1-\frac{v_j}{v_{NC}}\right)\right] \qquad \text{(Eq. 155)}$$

$$\lim_{N_T^{mac,k}\to 0} N_j^{mac,k} = \frac{k_j^m}{v_j}.\left(\phi_j^{f,k} - \phi_j^{m,k}\right) \qquad \text{(Eq. 156)}$$

$$\lim_{N_T^{mac,k}\to \infty} N_j^{mac,k} = \frac{N_T^{mac,k}}{C_T^{m,k}.v_j}.\phi_j^{f,k} \qquad \text{si } \phi_j^{f,k} > \phi_j^{m,k} \qquad \text{(Eq. 157)}$$

$$\lim_{N_T^{mac,k}\to \infty} N_j^{mac,k} = \frac{N_T^{mac,k}}{C_T^{m,k}.v_j}.\phi_j^{m,k} \qquad \text{si } \phi_j^{f,k} < \phi_j^{m,k} \qquad \text{(Eq. 158)}$$

k_j^m représente ici un coefficient de transfert de matière global assimilé aux macropores, regroupant les résistances au transfert de matière dans le film externe ainsi que dans le film autour des grains.

L'éq.155 nous permet de déterminer la variation de la concentration totale dans les macropores en fonction de la variation du volume molaire de chacun des constituants.

V.4. Calcul du flux $N_T^{mac,k}$ dans les macropores

Le flux $N_T^{mac,k}$ est déterminé à partir du bilan matière global dans les macropores. Nous reprenons donc le bilan matière partiel écrit précédemment (eq.120) que l'on somme sur les NC constituants.

Le bilan matière global dans les macropores s'écrit alors :

$$\sum_{j=1}^{NC}\frac{1}{v_j}.\frac{\partial\phi_j^{m,k}}{\partial t} = \frac{3}{R_p.\varepsilon_p}.N_T^{mac,k} - \frac{3}{R_c}.\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p}.N_T^{mic,k} \qquad \text{(Eq. 159)}$$

avec $$\sum_{j=1}^{NC}\frac{1}{v_j}.\frac{\partial\phi_j^{m,k}}{\partial t} = \frac{\partial C_T^{m,k}}{\partial t} = \sum_{j=1}^{NC-1}\left[\frac{1}{v_j}.\frac{\partial\phi_j^{m,k}}{\partial t}.\left(1-\frac{v_j}{v_{NC}}\right)\right] \qquad \text{(Eq. 160)}$$

et $$N_T^{mic,k} = \sum_{j=1}^{NC} N_j^{mic,k} = \sum_{j=1}^{NC}\frac{k_j^c}{v_j}.\left(\phi_j^{m,k} - \phi_j^{*,k}\right) \qquad \text{(Eq. 161)}$$

Le flux total dans les macropores s'écrit donc :

$$N_T^{mac,k} = \frac{R_p.\varepsilon_p}{3}.\sum_{j=1}^{NC-1}\left[\frac{1}{v_j}.\frac{\partial\phi_j^{m,k}}{\partial t}.\left(1-\frac{v_j}{v_{NC}}\right)\right] + \left(1-\varepsilon_p\right)\frac{R_p}{R_c}.\sum_{j=1}^{NC}\frac{k_j^c}{v_j}.\left(\phi_j^{m,k} - \phi_j^{*,k}\right) \qquad \text{(Eq. 162)}$$

VI. INTRODUCTION DE LA THERMODYNAMIQUE

La loi d'équilibre que l'on va introduire ici est le modèle de Langmuir monosite généralisé à NC constituants, qui relie la concentration en phase adsorbée q_j à la concentration fictive en phase fluide C_j^* :

$$q_j^k = \frac{q_j^{sat}.b_j.C_j^{*,k}}{1+\sum_{l=1}^{NC} b_l C_l^{*,k}} \qquad pour\ j=1,...,\ NC\ \ et\ \ k=1,...,\ NZ \qquad \text{(Eq. 163)}$$

Sachant que $q_j^k = \frac{\phi_j^{c,k}}{v_j}$, et que $C_j^{*,k} = \frac{\phi_j^{*,k}}{v_j}$, on obtient :

$$\phi_j^{c,k} = \frac{q_j^{sat}.b_j.\phi_j^{*,k}}{1+\sum_{l=1}^{NC} \frac{b_l \phi_l^{*,k}}{v_l}} \qquad pour\ j=1,...,\ NC\ \ et\ \ k=1,...,\ NZ \qquad \text{(Eq. 164)}$$

avec $\sum_{j=1}^{NC+1} \phi_j^{c,k} = 1$

NB : Remarquons que la somme des ϕ∗ sur les NC constituants ne satisfait pas une condition de normation. Ces variables ne sont pas des fractions volumiques.

En toute rigueur, pour les systèmes d'adsorption à saturation de l'adsorbant, l'équation précédente s'écrit sans le "1" au dénominateur, à savoir :

$$\phi_j^{c,k} = \frac{q_j^{sat}.b_j.\phi_j^{*,k}}{\sum_{l=1}^{NC} \frac{b_l \phi_l^{*,k}}{v_l}} \qquad pour\ j=1,...,\ NC\ \ et\ \ k=1,...,\ NZ \qquad \text{(Eq. 165)}$$

Ainsi, en prenant un cas simple pour lequel on aurait des q^{sat} et des v identiques pour tous les constituants, et en faisant la somme sur NC, il vient :

$$\sum_{j=1}^{NC} \phi_j^{c,k} = q^{sat}.v \qquad \text{(Eq. 166)}$$

et $$\phi_{NC+1}^{c,k} = 1 - q^{sat}.v \qquad \text{(Eq. 167)}$$

L'écriture de la loi thermodynamique sous cette forme implique donc que le système soit toujours à saturation, et dans le même état de saturation. Dans notre formulation, on conservera le "1" au dénominateur, ce qui va permettre de décrire le système dans un cas plus

général, y compris lorsque l'on n'est pas totalement à saturation dans l'adsorbant. En même temps, à l'approche de la saturation, étant en phase liquide à forte concentration, nous avons toujours $\sum_{l=1}^{NC} b_l C_l^{*,k} >> 1$. Le fait de conserver le "1" n'aura donc pas vraiment d'influence sur la réponse du modèle, et permettra de répondre à certains problèmes de résolutions numériques des équations (inversion de matrices).

En dérivant l'éq.164 par rapport au temps, il est possible de la relier au bilan matière dans le cristal (eq.122) :

$$\frac{\partial \phi_j^{c,k}}{v_j.\partial t} = \frac{q_j^{sat}.b_j}{\left(1+\sum_{l=1}^{NC}\frac{b_l.\phi_l^{*,k}}{v_l}\right)^2}.\left[\left(1+\sum_{\substack{i=1\\i\neq j}}^{NC}\frac{b_i.\phi_i^{*,k}}{v_i}\right).\frac{\partial \phi_j^{*,k}}{v_j.\partial t}-\frac{\phi_j^{*,k}}{v_j}.\sum_{\substack{i=1\\i\neq j}}^{NC} b_i.\frac{\partial \phi_i^{*,k}}{v_i.\partial t}\right] = -\frac{1}{r_c^2}.\frac{\partial\left(r_c^2.N_j^{c,k}\right)}{\partial r_c} \quad \text{(Eq. 168)}$$

Cette équation représente le bilan matière dans le cristal couplé à la loi thermodynamique de Langmuir. Cette écriture du bilan matière permet d'exprimer les flux de diffusion dans le cristal en fonction de la concentration dans la phase fluide fictive à l'équilibre avec la phase adsorbée.

Pour compléter notre modèle, il reste encore à introduire l'équation de Maxwell-Stefan qui relie le gradient de potentiel chimique de la phase adsorbée aux flux de diffusion dans le cristal via les coefficients de diffusion microporeux.

VII. EXPRESSION DES FLUX DE DIFFUSION DANS LE CRISTAL

Après avoir écrit les équations de bilans matières aux différentes échelles du lit ainsi que la loi thermodynamique qui régit l'adsorption dans le cristal, il est nécessaire pour compléter le modèle d'écrire une équation cinétique de transfert de matière dans les micropores.

Cette expression est basée sur l'équation de Maxwell-Stefan (cf. éq.73) dans laquelle on ne considère que les forces de frottements entre les molécules et le solide. En effet, la taille des molécules étant très proche de la taille des pores de la silicalite, nous supposons que les molécules ne peuvent pas se croiser dans le réseau cristallin. Ceci revient à dire que les interactions diffusionnelles molécule-molécule sont négligées vis-à-vis des interactions molécule-solide. Nous sommes donc dans le cas communément désigné par "Single File Diffusion". Ainsi, le terme prenant en compte les frottements entre deux molécules de l'éq.73 est négligé, ce qui se traduit par l'absence des coefficients d'interaction D_{ij}

De plus, dans notre modèle, la force exercée sur l'espèce *j* due au frottement avec le solide est proportionnelle à la fraction volumique ϕ_{NC+1} et non pas au taux d'occupation θ_{NC+1}. En prenant en compte le flux du volume libre, l'équation de Maxwell-Stefan s'écrit alors :

$$-\nabla\mu_j^{c,k} = RT.\phi_{NC+1}^{c,k}.\frac{\left(\mathrm{v}_j^k - \mathrm{v}_{NC+1}^k\right)}{D_{j,NC+1}} \qquad pour\ j=1,...,\ NC\ \ et\ \ k=1,...,\ NZ \qquad \text{(Eq. 169)}$$

NB : Notons que les vitesses v_j *apparaissant ici sont définies dans le référentiel introduit avec les éq.110 à 113, c'est-à-dire* $\mathrm{v}_j = u_j - \overline{u_v}$ *et* $\mathrm{v}_{NC+1} = -\overline{u_v}$*. Il en résulte que la différence* $\left(\mathrm{v}_j - \mathrm{v}_{NC+1}\right)$ *est simplement égale à* u_j*, la vitesse par rapport à la matrice immobile. On pourra vérifier que ces définitions garantissent à la fois la cohérence de l'ensemble des équations et la signifiance de leurs termes.*

Le flux de diffusion est relié à la vitesse de diffusion du composé *j* par la relation suivante :

$$v_j^k N_j^{c,k} = v_j^k q_j^k.\mathrm{v}_j^k = \phi_j^{c,k}.\mathrm{v}_j^k \qquad pour\ j=1,...,\ NC+1\ \ et\ \ k=1,...,\ NZ \qquad \text{(Eq. 170)}$$

On note que cette écriture est valable pour l'espèce NC+1, compte tenu de la signification de son flux volumique, de sa fraction volumique, et de sa vitesse (éq.113).

En éliminant les vitesses dans l'éq.169 à l'aide de l'éq.170, on obtient l'expression du gradient de potentiel chimique en fonction des fractions et des flux volumiques :

$$\frac{\phi_j^{c,k}}{RT}\nabla\mu_j^{c,k} = -\frac{1}{D_{j,NC+1}}.\left(\phi_{NC+1}^{c,k}.v_j N_j^{c,k} - \phi_j^{c,k}.v_{NC+1}N_{NC+1}^{c,k}\right) \qquad j = 1,..., NC \qquad \text{(Eq. 171)}$$

avec $\sum_{j=1}^{NC+1}\phi_j^{c,k} = 1$ (contrainte volumique dans le cristal)

avec $\sum_{j=1}^{NC+1} v_j N_j^{c,k} = 0$ (contrainte sur les flux volumiques de diffusion microporeux)

avec $\sum_{j=1}^{NC+1} q_j^k \nabla\mu_j^{c,k} = 0$ (relation de Gibbs – Duhem appliquée aux cristaux)

Il est légitime d'écrire la contrainte de Gibbs-Duhem comme une sommation sur NC+1 espèces [45] dans la mesure où tout le système (cristal + espèces moléculaires) est défini de manière cohérente par cet ensemble de variables. Cependant, les termes q et μ^c relatifs à l'espèce NC+1 ne sont pas définis, et il faudrait en toute rigueur exprimer différemment la contribution de l'espèce NC+1 à la contrainte de Gibbs-Duhem. Le point essentiel est que cette contribution existe et qu'elle ne soit pas nulle (il n'est nul besoin de la calculer); elle n'introduit alors aucune contrainte supplémentaire sur les NC espèces adsorbables.

L' eq.171 va maintenant être couplée à la relation d'équilibre afin d'introduire la variable $\phi_j^{*,k}$. De plus, à l'équilibre thermodynamique, le potentiel de la phase fluide fictive est égal au potentiel de la phase adsorbée. En considérant la phase fluide fictvie comme idéale, le potentiel chimique peut s'écrire :

$$\mu_j^{*,k} = \mu_j^{c,k} = \mu_j^{*,ref} + RT\ln\frac{C_j^{*,k}}{C_T^{*,k}} \qquad \text{(Eq. 172)}$$

En considérant que la concentration totale $C_T^{*,k}$ de la phase fluide fictive est constante :

$$\nabla\mu_j^{c,k} = RT.\nabla ln\, C_j^{*,k} = RT.\frac{\nabla\phi_j^{*,k}}{\phi_j^{*,k}} \qquad \text{(Eq. 173)}$$

En combinant les éq. 165 et 173, nous obtenons :

$$\frac{\phi_j^{c,k}}{RT}\nabla\mu_j^{c,k} = \frac{q_j^{sat}b_j}{1+\sum_{l=1}^{NC}\frac{b_l\phi_l^{*,k}}{v_l}}.\nabla\phi_j^{*,k} \qquad \text{(Eq. 174)}$$

En écrivant que $v_{NC+1}N_{NC+1}^{c,k} = -\sum_{l=1}^{NC} v_l N_l^{c,k}$ (Eq. 175)

Et que $\phi_{NC+1}^{c,k} = 1 - \sum_{l=1}^{NC}\phi_l^{*,k}$ (Eq. 176)

Et en substituant les eq.174, 175 et 176 dans l'éq.171 il est alors possible de relier les flux volumiques de diffusion dans le solide aux gradients de concentrations dans la phase fluide fictive par la relation suivante :

$$q_j^{sat}.b_j.\nabla\phi_j^{*,k} = -\frac{1}{D_{j,NC+1}}\left[\left(1+\sum_{l=1}^{NC}\frac{b_l\phi_l^{*,k}}{v_l}-\sum_{\substack{i=1\\i\neq j}}^{NC}q_i^{sat}b_i.\phi_i^{*,k}\right).v_j N_j^{c,k}+q_j^{sat}b_j.\phi_j^{*,k}.\sum_{\substack{i=1\\i\neq j}}^{NC}v_i N_i^{c,k}\right] \quad \text{(Eq. 177)}$$

Cette dernière équation nous permet de compléter l'écriture de notre modèle. Elle tient compte de l'aspect diffusif des différentes molécules dans le solide.

La représentation du cristal dans le modèle nécessite donc l'écriture d'un bilan matière couplé aux équations thermodynamiques et cinétiques régissant le système, ainsi qu'aux différentes contraintes appliquées au solide. Nous obtenons alors un système matriciel d'équations aux dérivées partielles qu'il est nécessaire de résoudre numériquement.

VIII. VALIDATION DU BILAN MATIÈRE GLOBAL

Pour chaque simulation, le bilan matière global est vérifié en sortie du lit pour chaque composé de la manière suivante :

$$\frac{\phi_j^{f,0}}{v_j} u_f^0 \cdot t = \int_0^t \frac{\phi_j^{f,NZ}}{v_j} u_f^{NZ} \cdot dt + \frac{L}{v_j} \sum_{k=1}^{NZ} \left(\phi_j^{f,k} \varepsilon_i + \phi_j^{m,k} (1-\varepsilon_i) \varepsilon_p + \phi_j^{c,k} (1-\varepsilon_i)(1-\varepsilon_p) \right) \qquad \text{(Eq. 178)}$$

avec $L = \frac{L_{col}}{NZ}$.

La somme des concentrations en phase adsorbée est également vérifiée *a posteriori* et doit être égale à la concentration maximale adsorbable à un temps donné :

$$q_T^{sat}(t) = \sum_{j=1}^{NC} q_j(t) \qquad \text{(Eq. 179)}$$

IX. RÉCAPITULATIF DES ÉQUATIONS DU MODÈLE

IX.1. Phase extra-granulaire

D'une manière générale, le bilan matière en phase extra-granulaire (éq.116) est exprimé sous forme matricielle pour l'ensemble des RPAC et pour tous les constituants :

$$\begin{bmatrix} \frac{L.\varepsilon_i}{u_f^0}.\frac{\partial \phi_1^{f,k}}{\partial t} \\ . \\ . \\ . \\ \frac{L.\varepsilon_i}{u_f^0}.\frac{\partial \phi_{NC-1}^{f,k}}{\partial t} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha^{k-1}.\phi_1^{f,k-1} - \alpha^k.\phi_1^{f,k} - \frac{L.\varepsilon_i}{u_f^0}.\frac{3}{R_p}.\frac{(1-\varepsilon_i)}{\varepsilon_i}.v_1.N_1^{mac,k} \\ . \\ . \\ . \\ \alpha^{k-1}.\phi_{NC-1}^{f,k-1} - \alpha^k.\phi_{NC-1}^{f,k} - \frac{L.\varepsilon_i}{u_f^0}.\frac{3}{R_p}.\frac{(1-\varepsilon_i)}{\varepsilon_i}.v_{NC-1}.N_{NC-1}^{mac,k} \end{bmatrix} \quad \text{(Eq. 180)}$$

avec $\sum_{j=1}^{NC} \phi_j^{f,k} = 1 \qquad k = 1, \ldots, NZ$

et $$\alpha^k = 1 + \frac{L.\varepsilon_i}{u_f^0}.\frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i}.\frac{3}{R_p}.(1-\varepsilon_p).\frac{R_p}{R_c}.\sum_{l=1}^{k}\sum_{j=1}^{NC} v_j.N_j^{c,l} \quad \text{(Eq. 181)}$$

IX.2. Volumes morts

De la même manière que pour la phase extra-granulaire, il est possible d'écrire le bilan matière dans les volumes morts sous forme matricielle pour l'ensemble des RPAC et pour tous les constituants :

- <u>En entrée de colonne</u> :

$$\begin{bmatrix} \frac{L_{mort1}}{u_f^0}.\frac{\partial \phi_1^{fmort1,k}}{\partial t} \\ . \\ . \\ . \\ \frac{L_{mort1}}{u_f^0}.\frac{\partial \phi_{NC-1}^{fmort1,k}}{\partial t} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \phi_1^{fmort1,k-1} - \phi_1^{fmort1,k} \\ . \\ . \\ . \\ \phi_{NC-1}^{fmort1,k-1} - \phi_{NC-1}^{fmort1,k} \end{bmatrix} \quad \text{(Eq. 182)}$$

avec $\sum_{j=1}^{NC} \phi_j^{fmort1,k} = 1 \qquad k = 1, \ldots, NZ_{mort1}$

- En sortie de colonne :

$$\begin{bmatrix} \frac{L_{mort2}}{u_f^0.\alpha^{NZ}}.\frac{\partial \phi_1^{fmort2,k}}{\partial t} \\ . \\ . \\ . \\ \frac{L_{mort2}}{u_f^0.\alpha^{NZ}}.\frac{\partial \phi_{NC-1}^{fmort2,k}}{\partial t} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \phi_1^{fmort2,k-1} - \phi_1^{fmort2,k} \\ . \\ . \\ . \\ \phi_{NC-1}^{fmort2,k-1} - \phi_{NC-1}^{fmort2,k} \end{bmatrix} \qquad \text{(Eq. 183)}$$

avec $\sum_{j=1}^{NC} \phi_j^{fmort2,k} = 1$ $\qquad k = 1, \ldots, NZ_{mort2}$

et $$\alpha^{NZ} = 1 + \frac{L.\varepsilon_i}{u_f^0}.\frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i}.\frac{3}{R_p}.(1-\varepsilon_p).\frac{R_p}{R_c}.\sum_{l=1}^{NZ}\sum_{j=1}^{NC} v_j.N_j^{c,l} \qquad \text{(Eq. 184)}$$

IX.3. Phase macroporeuse

Le bilan matière dans le grain (eq.120) s'écrit sous forme matricielle pour l'ensemble des RPAC et pour tous les constituants :

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial \phi_1^{m,k}}{\partial t} \\ . \\ . \\ . \\ \frac{\partial \phi_{NC-1}^{m,k}}{\partial t} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{3}{R_p.\varepsilon_p}.v_1.N_1^{mac,k} - \frac{3}{R_c}.\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p}.v_1.N_1^{mic,k} \\ . \\ . \\ . \\ \frac{3}{R_p.\varepsilon_p}.v_{NC-1}.N_{NC-1}^{mac,k} - \frac{3}{R_c}.\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p}.v_{NC-1}.N_{NC-1}^{mic,k} \end{bmatrix} \qquad \text{(Eq. 185)}$$

avec $\sum_{j=1}^{NC} \phi_j^{m,k} = 1$ $\qquad k = 1, \ldots, NZ$

$$N_j^{mic,k} = \frac{k_j^c}{v_j}.(\phi_j^{m,k} - \phi_j^{*,k}) \qquad \text{(Eq. 186)}$$

$$N_j^{mac,k} = \frac{N_T^{mac,k}}{C_T^{m,k}.v_j}.\left[\frac{\phi_j^{f,k} - \phi_j^{m,k}.\exp\left(-\frac{N_T^{mac,k}}{k_j^m.C_T^{m,k}}\right)}{1-\exp\left(-\frac{N_T^{mac,k}}{k_j^m.C_T^{m,k}}\right)}\right] \qquad \text{(Eq. 187)}$$

avec $$\frac{1}{k_j^m} = \frac{1}{k_j^f} + \frac{R_p}{5.\varepsilon_p.D_j^{mac}} \qquad \text{(Eq. 188)}$$

$$C_T^{m,k} = \frac{1}{v_{NC}} + \sum_{j=1}^{NC-1}\left[\frac{\phi_j^{m,k}}{v_j}.\left(1-\frac{v_j}{v_{NC}}\right)\right] \qquad \text{(Eq. 189)}$$

$$N_T^{mac,k} = \frac{R_p.\varepsilon_p}{3}.\sum_{j=1}^{NC-1}\left[\frac{1}{v_j}.\frac{\partial\phi_j^{m,k}}{\partial t}.\left(1-\frac{v_j}{v_{NC}}\right)\right] + \left(1-\varepsilon_p\right)\frac{R_p}{R_c}.\sum_{j=1}^{NC}\frac{k_j^c}{v_j}.\left(\phi_j^{m,k} - \phi_j^{*,k}\right) \qquad \text{(Eq. 190)}$$

IX.4. Phase microporeuse

Le bilan matière dans le cristal auquel on introduit l'équilibre thermodynamique (eq.122) s'écrit sous forme matricielle de la manière suivante pour tous les RPAC et tous les constituants :

$$\begin{bmatrix} q_1^{sat}b_1\left(1+\sum_{i=2}^{NC}\frac{b_i.\phi_i^{*,k}}{v_i}\right) & \dots & -q_1^{sat}b_1b_{NC}\frac{\phi_1^{*,k}}{v_1} \\ \vdots & & \vdots \\ -q_{NC}^{sat}b_{NC}b_1\frac{\phi_{NC}^{*,k}}{v_{NC}} & \dots & q_{NC}^{sat}b_{NC}\left(1+\sum_{i=1}^{NC-1}\frac{b_i\phi_i^{*,k}}{v_i}\right) \end{bmatrix} . \begin{bmatrix} \frac{\partial\phi_1^{*,k}}{v_1.\partial t} \\ \vdots \\ \frac{\partial\phi_{NC}^{*,k}}{v_{NC}.\partial t} \end{bmatrix} = \left(1+\sum_{l=1}^{NC}\frac{b_l.\phi_l^{*,k}}{v_l}\right)^2 \begin{bmatrix} -\frac{1}{r_c^2}\frac{\partial\left(r_c^2N_1^{c,k}\right)}{\partial r_c} \\ \vdots \\ -\frac{1}{r_c^2}\frac{\partial\left(r_c^2N_{NC}^{c,k}\right)}{\partial r_c} \end{bmatrix} \qquad \text{(Eq. 191)}$$

Ce système d'équations aux dérivées partielles admet les conditions limites suivantes :

- en $r_c = 0$ $\qquad v_j N_j^{c,k}\Big|_{r_c=0} = 0$
- en $r_c = R_c$ $\qquad v_j N_j^{c,k}\Big|_{r_c=R_c} = -v_j N_j^{mic,k} = -k_j^c.\left(\phi_j^{m,k} - \phi_j^{*,k}\right)$

L'équation cinétique reliant le flux de diffusion au gradient de concentration en phase fluide fictive (eq.177) s'écrit sous forme matricielle de la manière suivante :

$$\begin{bmatrix} \frac{q_1^{sat}.b_1}{v_1}\frac{\partial \phi_1^{*,k}}{\partial r_c} \\ . \\ . \\ . \\ \frac{q_{NC}^{sat}.b_{NC}}{v_{NC}}\frac{\partial \phi_{NC}^{*,k}}{\partial r_c} \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} \frac{1}{D_{1,NC+1}} & \dots & 0 \\ . & & . \\ . & & . \\ . & & . \\ 0 & \dots & \frac{1}{D_{NC,NC+1}} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \left(1+\sum_{l=1}^{NC}\frac{b_l\phi_l^{*,k}}{v_l}-\sum_{i=2}^{NC}q_i^{sat}b_i.\phi_i^{*,k}\right) & \dots & \left(\frac{q_1^{sat}b_1.\phi_1^{*,k}}{v_1}\right)v_{NC} \\ . & & . \\ . & & . \\ . & & . \\ \left(\frac{q_{NC}^{sat}b_{NC}.\phi_{NC}^{*,k}}{v_{NC}}\right)v_1 & \dots & \left(1+\sum_{l=1}^{NC}\frac{b_l\phi_l^{*,k}}{v_l}-\sum_{i=1}^{NC-1}q_i^{sat}b_i.\phi_i^{*,k}\right) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} N_1^{c,k} \\ . \\ . \\ . \\ . \\ . \\ N_{NC}^{c,k} \end{bmatrix}$$

(Eq. 192)

avec $\sum_{j=1}^{NC+1}\phi_j^{c,k}=1$ $k = 1, \dots, NZ$

avec $\sum_{j=1}^{NC+1}v_j N_j^{c,k}=0$ $k = 1, \dots, NZ$

avec $\sum_{j=1}^{NC+1}q_j^k\nabla\mu_j^{c,k}=0$ $k = 1, \dots, NZ$

X. ESTIMATION DES PARAMÈTRES PAR LA MÉTHODE DU MODÈLE

X.1. Méthode du modèle

Le principe de l'estimation paramétrique par la méthode du modèle est schématisé sur la Figure 32 (cf. Richalet & al [117]).

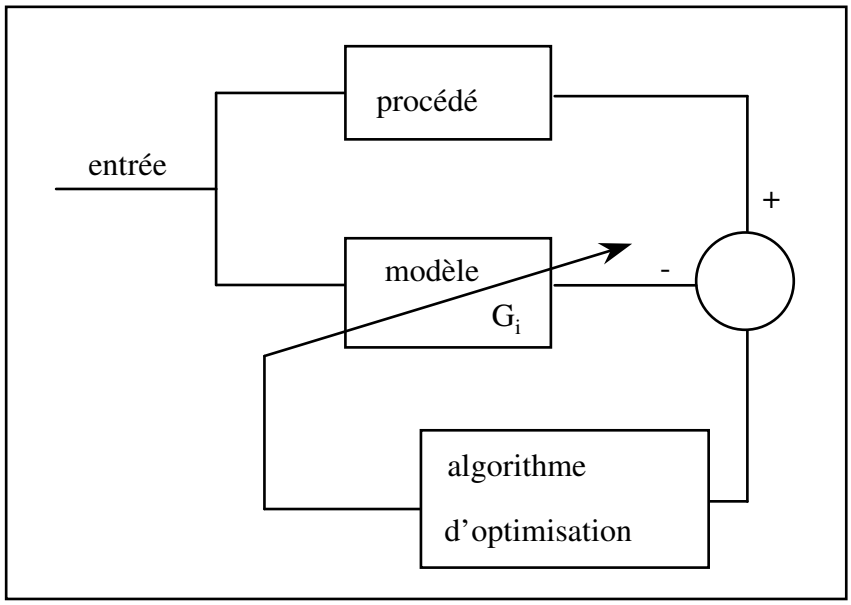


Figure 32 : *principe de l'estimation paramétrique par la méthode du modèle*

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

$$J = \int_0^{\infty} \left(P(t) - M(t, \hat{G}) \right)^2 \cdot dt \qquad \text{(Eq. 193)}$$

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

L'algorithme d'optimisation que nous avons utilisé est celui de Levenberg-Marquardt (cf. [118]), où le Jacobien est calculé numériquement après chaque itération. La routine FORTRAN correspondante (DBCLSF) se trouve dans la bibliothèque IMSL.

Le principe général de la routine d'optimisation est le suivant :

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

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

X.2. Étude de l'identifiabilité du modèle

X.2.1. Définition de l'identifiabilité

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

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

$$M(G_{i1})=M(G_{i2}) \Rightarrow G_{i1} = G_{i2} \qquad \text{(Eq. 194)}$$

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

Le paramètre G_i peut également être localement identifiable, si la même condition est vérifiée sur un sous-ensemble P' de P.

Le paramètre G_i est dit non identifiable si le modèle a la même sortie pour une infinité de valeurs de G_i.

X.2.2. Détermination des paramètres identifiables

Dans le cas général, la détermination des paramètres identifiables se fait par le calcul et la mise sous forme canonique de la fonction de transfert du modèle (cf. Walter & Pronzato [119]). Mettre sous forme canonique signifie rendre la fonction irréductible, c'est à dire s'assurer que les pôles et les zéros de la fonction de transfert ne sont jamais égaux dans le domaine étudié.

Dans notre cas, le calcul de la fonction de transfert des équations de bilans dans le cristal, couplés aux lois thermodynamique et cinétique s'avère être trop complexe. Nous avons malgré tout réécrit les équations de diffusion dans le cristal dans le cas d'un binaire afin de regrouper l'ensemble des paramètres et de réduire le plus possible le nombre de groupements.

De plus, comme nous sommes très proches de la saturation au sein de la zéolithe, l'identifiabilité des paramètres a été réalisée en supprimant le "1" au dénominateur de l'expression de Langmuir. Ceci nous permet de réduire davantage nos équations, et ainsi de

déterminer mathématiquement quels sont les paramètres identifiables dans ces conditions. L'étude de ce cas particulier donne également un aperçu de ce que pouraient être les parmètres identifiables dans un cas plus général, et ainsi d'orienter les calculs d'optimisation de ces paramètres.

Le système d'équations de diffusion dans le cristal (éq.192) peut s'écrire de manière générale :

$$\left(\nabla \phi_j^*\right) = -\left[Đ\right]^{-1}\left[\Gamma\right].\left(N_j^c\right) \qquad \text{(Eq. 195)}$$

La résolution de ce système d'équations passe par l'inversion d'une matrice $\left[Đ\right]^{-1}$ regroupant les coefficients de diffusion, et d'une matrice, dite thermodynamique, $\left[\Gamma\right]$ regroupant les coefficients de Langmuir. Cela nous permet d'écrire les équations de diffusion sous forme Fickienne, c'est-à-dire d'obtenir la matrice des flux de diffusion de manière explicite en fonction du gradient de concentration :

$$\left(N_j^c\right) = -\left[\Gamma\right]^{-1}\left[Đ\right].\left(\nabla \phi_j^*\right) \qquad \text{(Eq. 196)}$$

Une résolution détaillée de l'éq.195 est présentée en annexe 2b dans le cas d'un binaire.

Pour l'identifiabilité des paramètres, la loi de Langmuir généralisée s'écrit pour un système à saturation (en supprimant le "1" au dénominateur) :

$$\phi_j^c = \frac{q_j^{sat}.b_j}{\sum_{l=1}^{NC} b_l.\frac{\phi_l^*}{v_l}}.\phi_j^* \qquad \text{(Eq. 197)}$$

que l'on peut écrire également de la manière suivante pour réduire le nombre de paramètres :

$$\phi_j^c = \frac{q_j^{sat}.v_1.\frac{b_j}{b_1}}{\phi_1^* + \sum_{l=2}^{NC}\frac{b_l}{b_1}\frac{v_1}{v_l}\phi_l^*}.\phi_j^* \qquad \text{(Eq. 198)}$$

Les matrices $\left[Đ\right]$ et $\left[\Gamma\right]$ s'écrivent alors dans le cas d'un binaire :

$$\left[Đ\right] = \begin{bmatrix} D_{1,NC+1} & 0 \\ 0 & D_{2,NC+1} \end{bmatrix} \qquad \text{(Eq. 199)}$$

$$[\Gamma]=\left(\phi_1^*+\frac{b_2}{b_1}\frac{v_1}{v_2}.\phi_2^*\right).\begin{bmatrix}\frac{1}{q_1^{sat}} & 0\\ 0 & \frac{b_1}{b_2}\frac{v_2}{v_1}\\ & \frac{b_2}{q_2^{sat}}\end{bmatrix}.\begin{bmatrix}1-\phi_2^c & \phi_1^c.\frac{v_2}{v_1}\\ \phi_2^c.\frac{v_1}{v_2} & 1-\phi_1^c\end{bmatrix} \quad \text{(Eq. 200)}$$

Après inversion de cette dernière matrice, Il est alors possible de relier le flux dans les cristaux N_j^c au gradient de concentration $\nabla\phi_j^*$, pour deux constituants :

$$\begin{bmatrix}N_1^c\\ N_2^c\end{bmatrix}=\frac{-1}{\left(1-\phi_1^c-\phi_2^c\right).\left(\phi_1^*+\frac{b_2}{b_1}\frac{v_1}{v_2}.\phi_2^*\right)}\begin{bmatrix}1-\phi_1^c & -\phi_1^c.\frac{v_2}{v_1}\\ -\phi_2^c.\frac{v_1}{v_2} & 1-\phi_2^c\end{bmatrix}.\begin{bmatrix}q_1^{sat} & 0\\ 0 & q_2^{sat}.\frac{b_2}{b_1}\frac{v_1}{v_2}\end{bmatrix}.\begin{bmatrix}D_{1,NC+1} & 0\\ 0 & D_{2,NC+1}\end{bmatrix}.\begin{bmatrix}\nabla\phi_1^*\\ \nabla\phi_2^*\end{bmatrix} \quad \text{(Eq. 201)}$$

Les flux de diffusion pour les deux constituants peuvent s'écrire plus explicitement:

$$N_j^c=-\frac{1}{\Omega}.\left(\alpha_j.\nabla\phi_1^*+\beta_j.\nabla\phi_2^*\right) \quad \text{(Eq. 202)}$$

Avec :

$$\Omega=\left(\phi_1^*+\boxed{\frac{b_2}{b_1}\frac{v_1}{v_2}\phi_2^*}\right).\left(1-\frac{\boxed{q_1^{sat}.v_1}}{\phi_1^*+\boxed{\frac{b_2}{b_1}\frac{v_1}{v_2}\phi_2^*}}.\phi_1^*-\frac{\boxed{q_2^{sat}.v_1.\frac{b_2}{b_1}}}{\phi_1^*+\boxed{\frac{b_2}{b_1}\frac{v_1}{v_2}\phi_2^*}}.\phi_2^*\right)$$

$$\alpha_1=-\frac{\boxed{q_1^{sat}.D_{1,NC+1}}-\frac{\boxed{\left(q_1^{sat}\right)^2.D_{1,NC+1}.v_1}}{\phi_1^*+\boxed{\frac{b_2}{b_1}\frac{v_1}{v_2}\phi_2^*}}.\phi_1^*}{\phi_1^*+\boxed{\frac{b_2}{b_1}\frac{v_1}{v_2}\phi_2^*}} \qquad \alpha_2=-\frac{\boxed{q_1^{sat}.q_2^{sat}.\frac{b_2}{b_1}\frac{(v_1)^2}{v_2}D_{1,NC+1}}}{\phi_1^*+\boxed{\frac{b_2}{b_1}\frac{v_1}{v_2}\phi_2^*}}.\phi_2^*$$

$$\beta_1=-\frac{\boxed{q_1^{sat}.q_2^{sat}.v_1.\frac{b_2}{b_1}.D_{2,NC+1}}}{\phi_1^*+\boxed{\frac{b_2}{b_1}\frac{v_1}{v_2}\phi_2^*}}.\phi_1^* \qquad \beta_2=\boxed{q_2^{sat}.\frac{b_2}{b_1}\frac{v_1}{v_2}.D_{2,NC+1}}-\frac{\boxed{\left(q_2^{sat}\right)^2.\left(\frac{b_2}{b_1}\right)^2.\frac{(v_1)^2}{v_2}.D_{2,NC+1}}}{\phi_1^*+\boxed{\frac{b_2}{b_1}\frac{v_1}{v_2}\phi_2^*}}.\phi_2^*$$

Pour deux constituants, on obtient donc 9 groupements de paramètres (encadrés ci-dessus, en observant que l'un d'entre eux est répété plusieurs fois) qu'il est possible d'exprimer intégralement à partir des 6 paramètres identifiables suivants :

(P1) = $\frac{b_2}{b_1}$	(P2) = $\frac{v_1}{v_2}$	(P3) = $q_1^{sat}.v_1$	(P5) = $\frac{D_{1,NC+1}}{v_1}$
		(P4) = $q_2^{sat}.v_2$	(P6) = $\frac{D_{2,NC+1}}{v_2}$

Le paramètre (P1) représente la sélectivité thermodynamique entre les des deux constituants. On voit donc que lorsque l'on fonctionne à saturation, nous ne pouvons pas estimer nos coefficients de Langmuir de manière indépendante.

Le paramètre (P2) représente le rapport des volumes molaires des deux constituants.

Les paramètres (P3) et (P4) représentent les fractions volumiques maximales que peuvent occuper les deux constituants dans le cristal. Les contraintes volumiques dans le solide nous imposent que plus le volume de la molécule sera important et plus sa quantité adsorbée à saturation sera faible.

Les paramètres (P5) et (P6) représentent les cinétiques de diffusion des deux constituants, rapportées à leurs volumes molaires.

Enfin, si l'on suppose que les grandeurs v_j et q_j^{sat} sont connues, il ne nous restera alors plus que 3 grandeurs à estimer :

$$\frac{b_2}{b_1} \quad ; \quad D_{1,NC+1} \quad ; \quad D_{2,NC+1}$$

Nous inférerons également que pour des systèmes de plus de deux constituants, nous aurons (4*NC-2) paramètres identifiables, avec (2*NC-1) grandeurs à estimer qui seront :

$$\left.\frac{b_j}{b_1}\right|_{j\neq 1} \quad ; \quad D_{j,NC+1} \qquad\qquad pour\ j = 1,..., NC$$

Cette étude d'identifiabilité a permis de mettre en évidence le fait qu'à saturation, il n'est pas possible d'estimer les coefficients de Langmuir de manière séparée. Nous ne pourrons donc avoir accès qu'aux sélectivités thermodynamiques des molécules les unes par rapport aux autres. En revanche, dans notre modèle, les coefficients de diffusion peuvent être estimés pour les NC constituants de manière indépendante.

XI. CONCLUSION

Dans cette partie modélisation nous avons présenté le modèle que nous allons utiliser au cours de cette étude. Dans un premier temps nous avons énuméré les hypothèses du modèle permettant soit de nous affranchir, soit de tenir compte de certains processus physiques qui ont lieu dans la colonne (dispersion axiale, transfert thermique, variation de la vitesse...). Puis nous avons présenté les contraintes qui ont été introduites dans le modèle de Maxwell-Stefan afin de pouvoir l'appliquer à nos conditions de fonctionnement (contraintes volumiques dues à la saturation, pas de contre-diffusion dans le cristal, prise en compte du flux et de la fraction volumique du solide). Enfin, nous avons présenté les différentes équations du modèle (bilans matières aux différentes échelles du lit, loi d'équilibre thermodynamique, équation de diffusion dans le cristal...).

Dans le lit, le transport a été représenté par le modèle de RPAC en série plutôt que par le modèle d'écoulement piston, ce qui nous évite l'utilisation d'une méthode numérique de discrétisation de l'espace z, coûteuse en temps de calcul. Il est nécessaire cependant de diviser le lit en un nombre suffisant de RPAC afin de se rapprocher le plus possible de l'écoulement extra-granulaire observé expérimentalement.

Dans les macropores, la résistance au transfert de matière a été concentrée dans un film autour du grain. La convection a été prise en compte afin de respecter les contraintes volumiques imposées à la phase macroporeuse.

Dans le cristal, les modèles existants nous ont paru présenter suffisamment d'ambigüités, de difficultés ou d'inconvénients dans la situation physique qui nous intéresse pour reformuler un modèle quelque peu différent, qui repose sur trois éléments fondamentaux :

Tout d'abord, à l'instar de ce qui est fait pour la diffusion dans les polymères, nous introduisons des **grandeurs volumiques** (concentrations et flux), qui ont l'avantage de permettre la prise en compte d'espèces de tailles très différentes, et notamment d'échapper à une définition molaire de l'adsorbant dans le cadre du modèle de gaz poussiéreux (Dusty Gas). La notion de **saturation**, essentielle à notre problème, est redéfinie dans ce cadre. Les contraintes liées à la saturation, ou aux situations proches de la saturation, impliquent que le cristal soit représenté, non pas par un nombre de site d'adsorption, mais par **un volume global** adsorbable.

Ensuite, tout en conservant la simplicité du modèle "Single File Diffusion" qui ne met en jeu que des termes diagonaux dans la matrice des diffusivités, nous avons montré que la prise en compte d'un **flux volumique associé au solide** – la $NC+1^{ème}$ espèce, qui compense la diffusion de toutes les autres molécules – permet de conserver **NC coefficients de diffusion indépendants (et non NC-1), soit un par constituant adsorbable,** échappant ainsi au couplage de ces coefficients diagonaux

Enfin, nous utilisons une manière nouvelle d'introduire la thermodynamique de l'équilibre d'adsorption, en définissant une **phase fluide fictive en équilibre avec la phase adsorbée** par l'intermédiaire d'une isotherme de type Langmuir reliant des fractions volumiques. L'utilisation de ces fractions volumiques **fictives** rend les équations plus compactes et tient compte du fait qu'il n'est pas vraiment possible de définir une phase fluide au sens de la thermodynamique macroscopique, à l'intérieur du cristal. Elles permettent néanmoins une formulation cohérente de l'ensemble du problème.

L'ensemble du modèle intra-cristallin, incluant donc les éléments ci-dessus, est rendu thermodynamiquement cohérent en intégrant la contrainte de Gibbs-Duhem dans les équations constitutives.

Enfin, dans le cristal la détermination des paramètres du système (constantes d'adsorption, coefficients de diffusion), nécessite de coupler les lois thermodynamique (Langmuir) et cinétique (Maxwell-Stefan) aux équations de bilans matière. Le système d'équations aux dérivées partielles obtenu nécessite l'utilisation d'une méthode numérique de discrétisation de l'espace r. Dans notre étude nous utilisons la méthode dite de collocation orthogonale.

A partir des données expérimentales que nous allons voir dans la suite de ce travail, ce modèle va nous permettre d'estimer les paramètres de notre système et de simuler le fonctionnement du lit.

Quatrième Partie

Étude Expérimentale

Mise au point du montage expérimental, caractérisation du solide et méthodologie d'exploitation des expériences

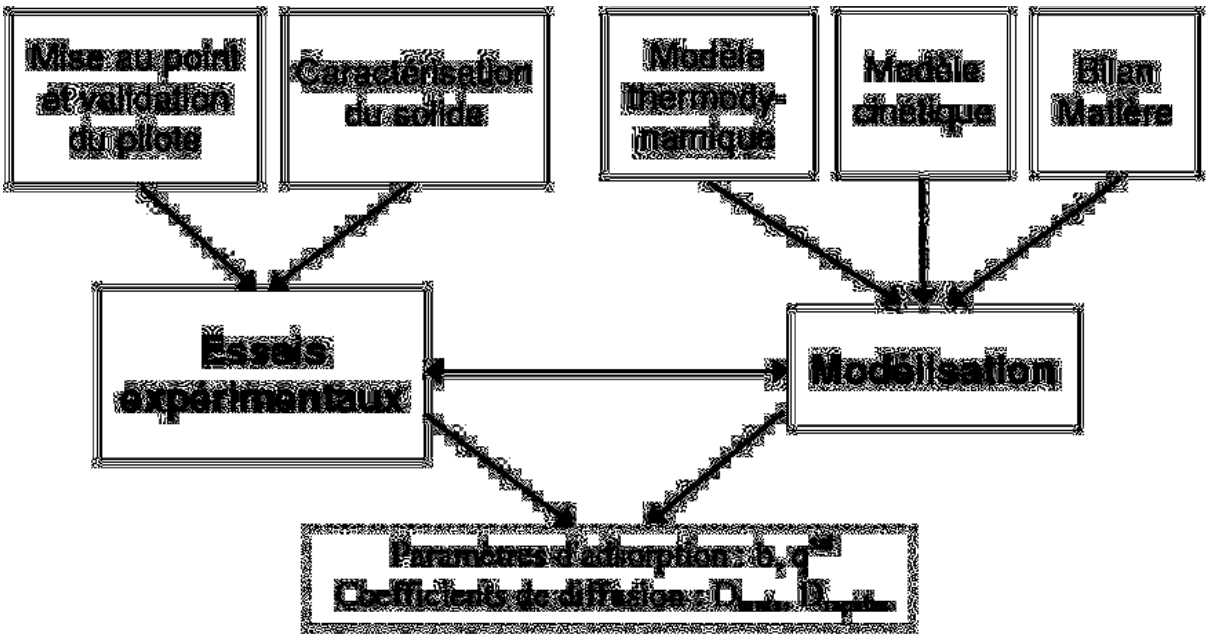
I. INTRODUCTION

Notre étude mettant en jeu à la fois une partie modélisation et une partie expérimentale, les tests de perçage sont réalisés principalement :

- pour acquérir une connaissance pratique du comportement du système étudié
- pour vérifier et valider les résultats obtenus à partir du modèle théorique,
- pour effectuer l'estimation des différents paramètres identifiables du modèle.

Dans notre étude, compte tenu de la présence de mélanges de composés à cinétiques rapide et lente simultanément dans le solide, la réalisation de tests de perçages cycliques de manière aléatoire n'est pas suffisante pour nourrir convenablement le modèle. En effet, les résultats expérimentaux en cycles ne sont significatifs que sous certaines conditions opératoires qu'il a fallu déterminer au cours de la thèse. De plus, le volume adsorbable étant relativement faible dans la colonne, il nous est donc nécessaire de porter une attention toute particulière à la précision des mesures effectuées.

Comme dans la plupart des études comprenant une partie modélisation et une partie expérimentale, les deux aspects de notre étude sont intimement liés. Les résultats expérimentaux nous permettent de développer le modèle (volumes molaires différents, variation de la vitesse, prise en compte des volumes morts, estimation paramétrique...) et le modèle nous permet de déterminer *à priori* les conditions opératoires optimales des expériences (composition, débit, durée des cycles...). La méthodologie proposée au cours de cette thèse peut s'articuler de la manière suivante :



Au cours de ce chapitre nous allons tout d'abord présenter le principe du montage ainsi que la mise au point de l'appareillage. Puis, nous verrons les différents aspects de la mise en forme et de la caractérisation du solide. Enfin nous présenterons les différents éléments permettant d'exploiter les courbes de perçage expérimentales, aussi bien par la méthode analytique (méthode des moments) que par la méthode numérique (modèle cinétique).

II. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

II.1. Principe

Le principe général de ce montage est celui d'expériences de chromatographie en phase liquide à pression et température élevées. Les expériences typiques, dites de "perçage liquide", consistent à injecter un échelon de concentration d'un mélange connu à l'entrée d'un lit d'adsorbant, et à mesurer la réponse à cet échelon en sortie (courbe de perçage). Nous mesurons donc l'évolution de la concentration du mélange en phase fluide en fonction du temps, à la sortie de la colonne.

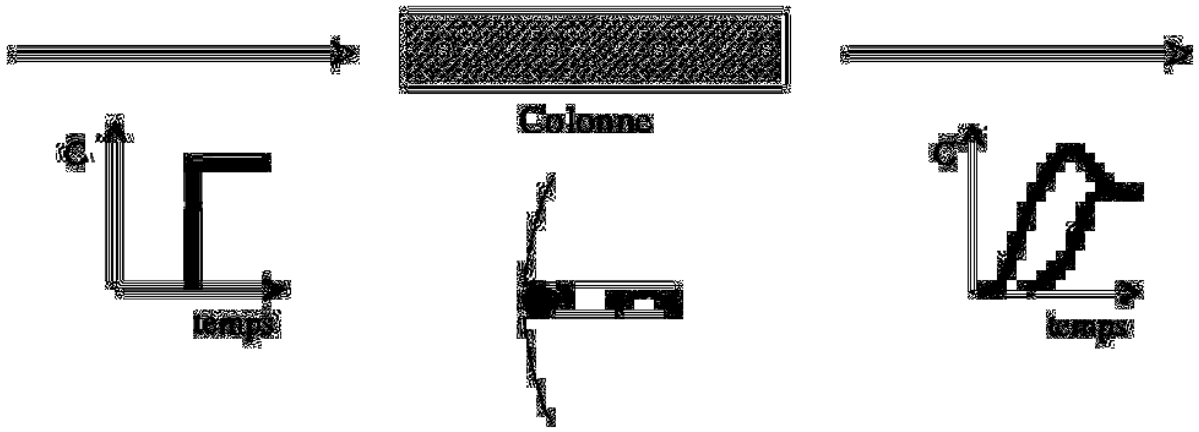


Figure 33*: Méthode de chromatographie liquide inverse (courbes de perçage)*

Dans le cadre de la thèse, cette méthode doit nous permettre de déterminer des paramètres caractérisant les interactions des constituants et de l'adsorbant à différentes échelles, Cette démarche est couramment qualifiée de "chromatographie inverse". Au niveau le plus fondamental, nous chercherons notamment à déterminer des coefficients de co-diffusion en mélange pour des constituants mono et di-branchés dont les cinétiques de diffusion sont très différentes. Pour cela, nous allons utiliser la réponse d'un lit d'adsorbant à une variation cyclique de la composition de sa charge. Par successions de phases d'adsorption et de désorption, la charge binaire et un désorbant (ou solvant) sont donc injectés alternativement dans la colonne remplie de zéolithes.

Les données expérimentales obtenues nous permettront d'estimer l'ensemble des paramètres du système (hydrodynamiques, cinétiques et thermodynamiques). Pour optimiser la sensibilité du système, il est possible de modifier les paramètres clés suivants :

- température,
- débits de charge et de désorbant,
- cycles (durées des 2 phases, nombre de cycles),
- composition de la charge,
- nature du désorbant,
- quantité d'adsorbant,
- fonctionnement à co-courant ou contre-courant.

II.2. Montage expérimental

Un schéma du pilote est présenté sur la figure suivante pour un fonctionnement à co-courant, dans le cas d'un perçage (alimentation de la charge dans la colonne), puis d'un déperçage (alimentation du solvant dans la colonne).

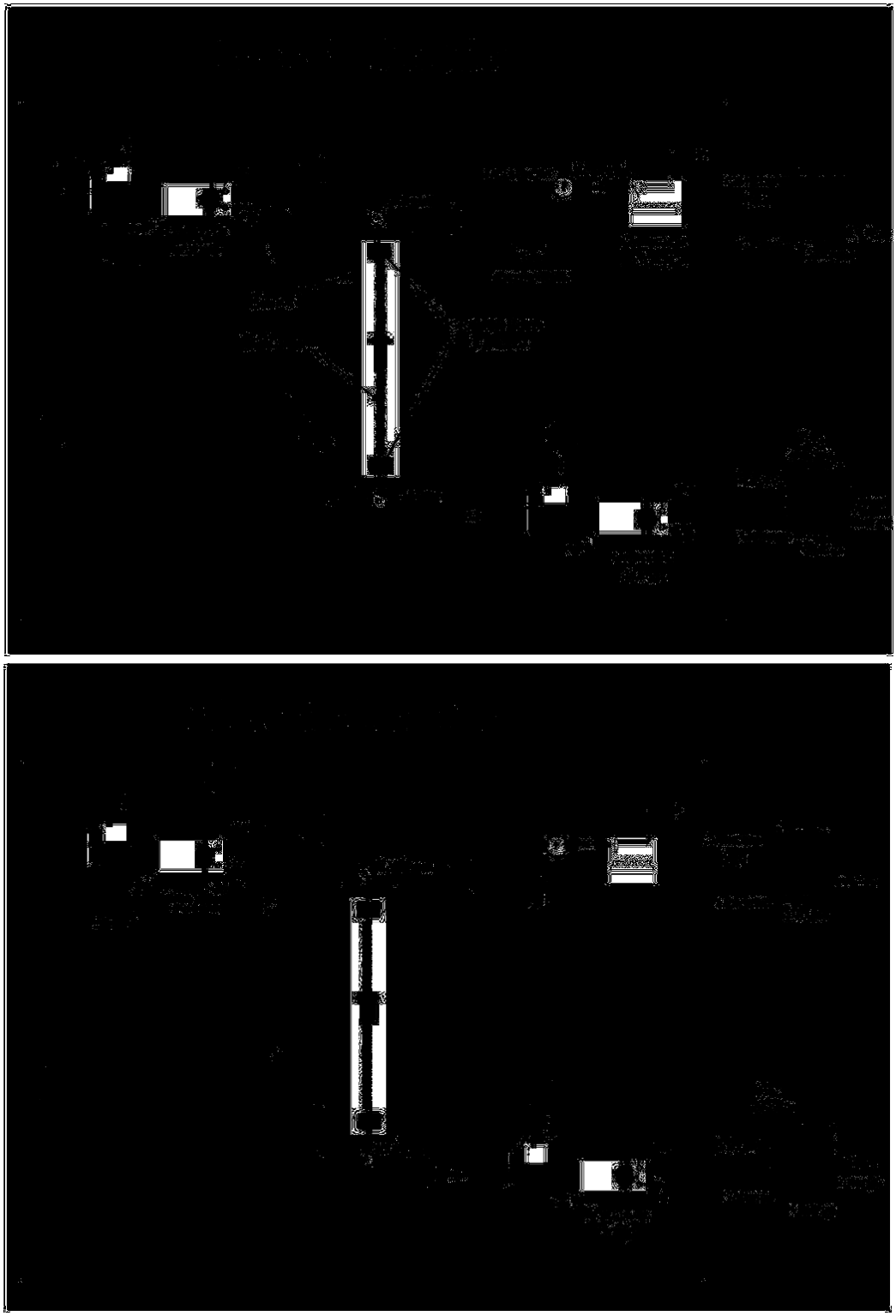


Figure 34 : *Schéma général de l'installation*

L'unité se compose de trois parties :

- une section alimentation (soit en charge, soit en solvant),
- une colonne remplie d'adsorbant,
- une section collecte de l'effluent.

Chaque partie étant traversée par deux circuits :

- le circuit de charge (symbolisé par une ligne jaune),
- le circuit de solvant (symbolisé par une ligne verte).

Pour chaque circuit, la section alimentation comprend :

- un bac d'alimentation en inox de 5L, avec indicateur de niveau,
- une pompe volumétrique GILSON 305 avec module manométrique, délivrant un débit compris entre 5 et 50 mL/min selon la tête de pompe choisie, et équipée d'une soupape de sécurité tarée à 60 bar,
- un élément de contre-pression de type clapet UPCHURCH, pour maintenir le fluide sous pression lorsqu'il circule en boucle.
- un filtre en sortie du bac d'alimentation.

La colonne contenant l'adsorbant est un tube cylindrique en inox placée dans une étuve dont la température peut être régulée jusqu'à 450°C. Les essais en conditions cycliques ont été réalisés sur une colonne de 1,04 cm de diamètre et de 1 m de long, contenant 75 g de zéolithe mise sous forme d'extrudés. Les lignes de fluide sont préchauffées à l'intérieur de l'étuve à l'aide de deux blocs métalliques à ailettes multi-passes situés à chaque extrémité de la colonne. La température au sein de la colonne est réglée par la température de l'étuve.

Pour basculer de la phase d'adsorption à la phase de désorption, nous disposons de deux électrovannes multivoies "EVhaut" et "EVbas" (cf Figure 34) pilotées par un automate et situées à chaque extrémité de l'étuve. Selon le positionnement des vannes de l'installation, il est possible de fonctionner en mode co ou contre-courant.

Dans la section collecte en sortie de colonne, un serpentin placé dans un bain thermostaté permet de refroidir l'effluent à la sortie de l'étuve. La pression dans la colonne est maintenue constante entre 30 et 40 bar au moyen d'éléments de contre-pression (restrictions) situées en amont des collecteurs afin de maintenir les composés en phase liquide dans l'ensemble du système. Un débitmètre massique à effet Coriolis BRONKHORST CORI-FLOW permet de mesurer le débit en continu à la sortie de la colonne. L'effluent est recueilli dans plusieurs vials à bouchons vissés de 2 mL au moyen d'un collecteur de fractions GILSON 222 XL. Les échantillons collectés au cours des phases d'adsorption et de désorption sont analysés par chromatographie en phase gazeuse sur chromatographes AGILENT6890N. Les méthodes d'analyses utilisées sont présentées en annexe 3a.

Un circuit d'azote indépendant des circuits fluides, et non représenté sur le schéma, est utilisé pour sécher et activer le tamis d'adsorbant sous flux d'azote jusqu'à une température de 400°C. Ce circuit est connecté et déconnecté manuellement de la colonne avant un test.

II.3. Mise au point de l'appareillage

De nombreux essais de chromatographie liquide ont été réalisés ces dernières années à l'IFP, pour différents constituants et sur plusieurs types d'adsorbants. Ces tests ont permis de montrer qu'une bonne connaissance des différents volumes du système était un facteur important dans l'exploitation des résultats obtenus. En effet, l'ensemble du volume microporeux dans lequel les molécules vont pouvoir s'adsorber représente moins de 10 % du volume total de la colonne. Le restant du volume est constitué du **volume non sélectif** (volume interstitiel entre les grains et volume macro/mésoporeux intra-granulaire) et du solide non poreux. La mesure des quantités adsorbées est donc très sensible, ce qui nécessite une grande précision de l'appareillage utilisé.

Une partie importante du travail de thèse a donc consisté à mettre au point l'ensemble des appareils utilisés. Le tableau suivant présente les différentes taches réalisées lors de la mise au point ainsi que les mesures critiques concernés pour chaque appareil.

Appareils	Paramètres critiques
Paramétrage des pompes	Débit d'entrée
Validation des réchauffeurs	Densité des fluides, quantités adsorbées
Etalonnage du débitmètre	Débit de sortie
Validation des chromatographes	Concentration en sortie
Réglage des éléments de contre-pression	Pression, Pression de vapeur saturante
Programmation du collecteur	Fréquence d'échantillonnage

Tableau 3 : *Liste des appareils mis au point ainsi que des paramètres critiques associés*

II.3.1. Les pompes

Lors de la prise en main de l'unité, notre attention a été principalement focalisée sur la mesure du débit de charge ou de solvant délivré par les pompes. La lecture que nous en donnait le débitmètre massique placé en sortie de colonne ne nous donnait alors pas satisfaction. En effet, d'importantes chutes de pression (et donc de débit) étaient observées régulièrement lors des tests ce qui engendraient de grosses erreurs sur la mesure du débit. Un exemple de mesure de débit est présenté sur la figure suivante. Nous observons deux types "d'artefacts" de natures différentes, l'un montre une hausse et l'autre une chute du débit.

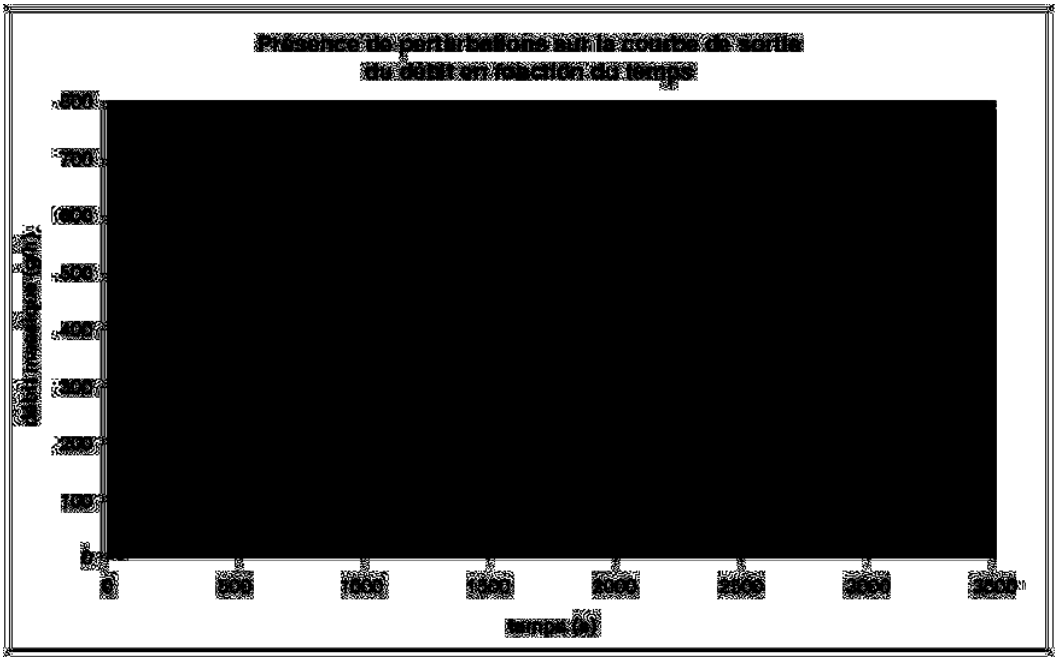


Figure 35 : *Mesure du débit de charge et de solvant avec le débitmètre Bronkhorst placé en sortie de colonne.*

Les hausses brutales du débit sont dues au basculement de la vanne automatique "EVbas" située à l'entrée de la colonne. Cette vanne bascule d'un circuit à un autre lors du passage des phases d'adsorption (colonne reliée au circuit de charge) aux phases de désorption (colonne reliée au circuit de solvant). Ce phénomène est observé lorsque les deux circuits ne sont pas à la même pression qu'à l'intérieur de la colonne. La régulation de pression dans les différents circuits de l'unité se fait à l'aide des clapets UPCHURCH tarés à 35 bar. L'utilisation de ces clapets permet d'une part de maintenir une pression relativement stable quel que soit le débit (35 ± 5 bar entre 3 et 20 mL/min), et d'autre part d'augmenter la perte de charge du système et donc de pouvoir fonctionner en phase liquide à haute température (à 185°C, P_{vap}(mono/di) est compris entre 15 et 20 bar).

Le seul moyen d'éliminer ce type d'artefact est de régler chaque clapet à la même pression. Cependant la précision de ces clapets ne permet pas de maintenir une pression aussi rigoureuse dans l'ensemble du système. Nous ne pouvons alors que minimiser ces variations brusques de débits sans toutefois les supprimer totalement. Il est important de rappeler malgré tout que l'effet de ces artefacts peut être considéré comme négligeable sur l'ensemble d'un perçage puisqu'ils n'apparaissent qu'en début de phase. A titre indicatif, un écart de ± 1 bar entre le circuit de charge et la colonne entraîne un artefact de ± 5 g/h pendant environ 10 s, ce qui représente un volume approximatif de ± 0,02 mL.

Les chutes brutales de débit observées sur la figure sont, quant à elles, beaucoup plus problématiques car elles surviennent de manière aléatoire, sont d'amplitudes plus élevées et peuvent apparaître plusieurs fois lors d'un perçage. Pour remédier à ce problème, de nombreux essais ont été réalisés (branchement du module manométrique de la pompe en parallèle et non pas en série, modification du type de clapets d'aspiration et de refoulement situés au niveau de la tête de pompe...)
Après plusieurs essais, nous avons modifié deux paramètres de réglage des pompes :

- le "refill speed" qui correspond à la vitesse de course du piston,
- le facteur de compressibilité du liquide utilisé.

Les pompes GILSON sont toutes calibrées et testées à l'eau avant mise sur le marché. Les paramètres initiaux de ces pompes sont donc tous réglés pour de l'eau. Dans notre cas, les liquides pompés sont des hydrocarbures dont le facteur de compressibilité est de l'ordre de 150, contre 45 pour l'eau (données GILSON). Ce paramètre n'influe cependant pas vraiment sur les courbes de débit. En revanche, le réglage du "refill speed" a permis d'améliorer sensiblement nos mesures. D'une part, ceci nous a permis d'éliminer quasi-totalement les chutes de pression, et d'autre part, les débits mesurés se sont rapprochés plus nettement des débits de consigne donnés par les pompes (voir Figure 36).

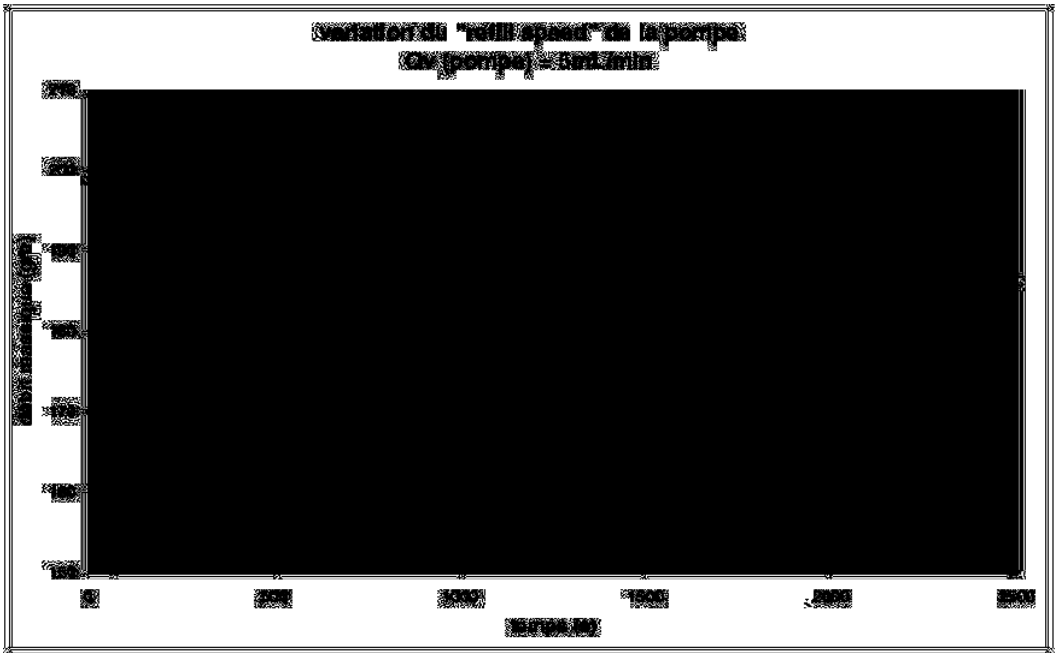


Figure 36 : *Courbe d'évolution du débit à différentes valeurs du "refill speed" pour une consigne de 5 mL/min.*

Après ces tests, notre paramètre "refill" a donc été réglé à 250 ms, d'une part parce qu'il correspond aux minimum d'oscillations du débit, et d'autre part, parce que cette valeur nous permet de travailler sur une gamme plus importante du débit. En effet, un refill de 250 ms permet de travailler entre 3 et 20 mL/min, alors qu'un refill de 1000 ms ne permet de travailler qu'entre 3 et 8 mL/min. Désormais, avec cette nouvelle valeur du refill, pour un débit de consigne donné, la précision des pompes est d'environ ± 0,1 mL/min, soit environ ± 4 g/h.

II.3.2. Les réchauffeurs

Les deux réchauffeurs placés à chaque extrémité de la colonne à l'intérieur de l'étuve permettent de préchauffer le liquide à la température de travail avant de passer dans la colonne. En mode de fonctionnement co-courant, comme c'est le cas dans notre étude, seul le réchauffeur placé en bas de la colonne permet de préchauffer les fluides. Un des objectifs de cette nouvelle installation est également de diminuer les volumes morts en dehors de la colonne. La longueur de la ligne entre la vanne en entrée de colonne et la colonne résulte d'un compromis entre un volume mort le plus faible possible et une longueur suffisante pour préchauffer le fluide.

Le système de chauffage retenu est composé de deux blocs métalliques à ailettes qui permettent d'augmenter le transfert de chaleur tout en ayant une forte compacité. Ces deux blocs sont multi-passes, ce qui permet d'augmenter le temps de contact du liquide à l'intérieur

des réchauffeurs. Cependant, afin de limiter le volume mort, il a été préférable d'augmenter le nombre d'ailettes plutôt que le nombre de passes dans les blocs. Chaque réchauffeur introduit un volume mort inférieur à 1 mL dans le système.

Avant d'obtenir un préchauffage satisfaisant, de nombreux essais de perçage ont été réalisés en testant différentes solutions de chauffage, avec :

- une ligne seule,
- un serpentin avec bloc chauffant (volume mort trop important, Vmort ≈ 2,2 mL),
- un réchauffeur à ailettes en bas de colonne (4*20 cm, 25 ailettes),
- deux réchauffeurs à ailettes haut et bas de colonne (4*20 cm, 25 ailettes),
- deux réchauffeurs à ailettes haut et bas de colonne (6*20 cm, 50 ailettes).

Le but de ces tests était de déterminer l'efficacité relative de chaque type de réchauffeur. Pour cela, nous mesurons l'évolution de la température aux deux extrémités de la colonne pour différents débits. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure suivante :

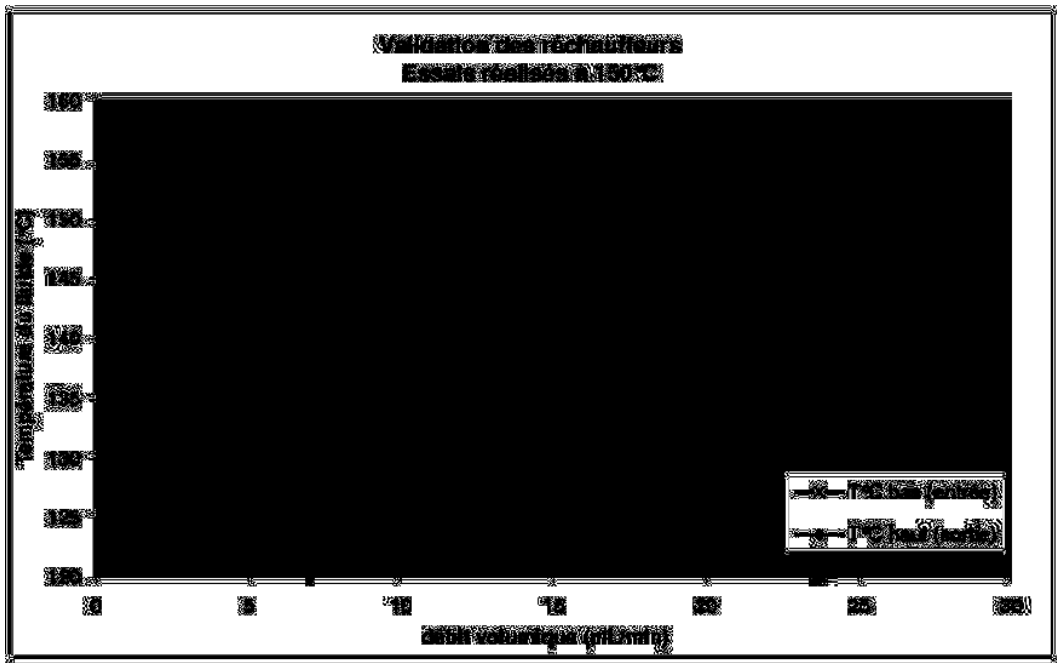


Figure 37 : *Tests de validation des différents types de réchauffeurs en co-courant. Variation de la température en fonction du débit*

Nous pouvons observer qu'entre l'utilisation d'une ligne seule et l'utilisation d'un serpentin avec bloc chauffant, la baisse de température entre l'entrée et la sortie de la colonne a été nettement diminuée. Malgré le fait que le serpentin avec bloc chauffant semble être le plus efficace, celui-ci ne peut être utilisé car il entraîne un volume mort trop important.

Lorsque l'on utilise un seul réchauffeur à ailettes en bas de colonne, à 15 mL/min, la température chute d'environ 11 % entre le bas et le haut de la colonne. En installant, un deuxième réchauffeur à ailettes en haut de colonne, la chute n'est plus que de 4 %. Ce système a encore été amélioré en passant de 25 à 50 ailettes. La chute de température passe alors à 2 % entre l'entrée et la sortie de la colonne pour un débit de 15 mL/min.

De plus, la variation de température en bas de colonne en fonction du débit se fait beaucoup moins ressentir avec les réchauffeurs à 50 ailettes. Nous n'observons une baisse de température que d'environ 3 % entre 5 et 15 mL/min, soit une baisse d'environ 0,5

°C/(mL/min), contre 5 % avec deux réchauffeurs à 25 ailettes, et 13 % avec un seul réchauffeur à 25 ailettes.

D'après ces observations, nous pouvons en conclure que notre système de chauffage est suffisamment efficace pour considérer la colonne quasiment isotherme :

- faible variation de la température entre le bas et le haut de la colonne,
- faible variation de la température avec le débit.

II.3.3. Le débitmètre

Dans notre unité, nous utilisons un débitmètre situé en sortie, à l'extrémité haute de la colonne, sur la ligne reliée au collecteur de fractions. Un premier étalonnage a été réalisé en reliant la sortie du débitmètre à un flexible de même diamètre que les lignes de l'installation. A l'aide d'une balance nous avons alors mesuré dans un récipient l'évolution de la masse éluée au cours du temps, pour des débits compris entre 3 et 20 mL/min. Afin d'éviter toute évaporation d'hydrocarbures, le récipient a été calorifugé et refroidi dans un bain d'eau glacée pendant la collecte. De nombreux essais ont permis de montrer que le ratio débit massique réel sur débit massique mesuré par le débitmètre n'était pas constant, et pouvait varier de 1,01 à 1,04 selon les tests.

L'étalonnage du débitmètre s'avérant être délicat, il a été décidé de réaliser un post-étalonnage après chaque série de cycles. Ainsi, à la fin de chaque test de perçage, l'effluent est récupéré dans un récipient pendant plusieurs minutes, puis pesé. Le ratio débit massique réel sur débit massique mesuré est donc connu à chaque test de perçage, ce qui permet d'accroître la précision des résultats obtenus.

Il est a noter également que l'offset du débitmètre est vérifié avant chaque test. L'offset correspond à la valeur qui est indiquée sur le débitmètre sous pression lorsque le débit est nul, c'est à dire lorsque le débitmètre est by-passé. En général, l'offset est égal à zéro mais il est possible qu'il se décale au cours du temps. Il faut donc en tenir compte si nécessaire et celui-ci doit régulièrement être remis à zéro manuellement.

II.3.4. Les chromatographes

En sortie de colonne d'adsorption, un collecteur de fractions permet d'échantillonner l'effluent au cours du temps. L'analyse de ces échantillons est alors réalisée sur CPG (Chromatographie en Phase Gazeuse). Pour les besoins de l'étude, nous disposons de trois chromatographes AGILENT6890N. Afin d'être le plus cohérent possible dans le traitement des fichiers d'analyses, il est important que les trois CPG soient étalonnés de la même manière, le but étant que les résultats obtenus ne dépendent pas de l'appareil utilisé. Pour cela, une procédure de mise en qualité des CPG a été mise en place dont les principales étapes sont les suivantes :

- Uniformisation de toutes les méthodes d'analyses sur chaque CPG (annexe 3a)
- Mise en conformité des CPG à l'aide d'un mélange "Test" fourni par la société AGILENT et utilisé pour tous les CPG du même type à l'IFP. Pour un suivi régulier des CPG, le mélange test est analysé deux fois par an (annexe 3b).
- Validation de chaque CPG à l'aide d'un mélange "Référence" préparé par l'utilisateur du CPG et contenant spécifiquement les produits que l'on cherche à analyser. Ce mélange référence n'est donc utilisé que sur nos 3 CPG. Pour un suivi régulier des CPG, le mélange référence est analysé une fois par mois (annexe 3c).

III. MISE EN FORME ET CARACTÉRISATION DU SOLIDE

La zéolithe que nous utilisons est une silicalite "semi-commerciale" de type MFI de rapport Si/Al très élevé (cf Partie I § II.3.2). Cette zéolithe a été achetée à la société ZEOLYST. Elle se présente sous forme de cristaux dont le rayon moyen est de l'ordre de 0.75 µm. Pour minimiser les pertes de charge dans la colonne, ces cristaux sont ensuite mis en forme à l'IFP par un procédé d'extrusion qui permet de les disperser dans un liant à base de silice. La procédure de mise en forme ainsi que les différentes étapes de la caractérisation du solide (cristaux et extrudés) sont présentés ci-dessous.

III.1. Mise en forme

L'objectif de cette opération d'extrusion est d'obtenir des particules de faibles diamètre (inférieur à 1 mm), et ayant un faible taux de liant (20 %). Le diamètre des grains doit être suffisamment faible pour que les résistances au transfert de matière dans la méso/macro-porosité du grain ne prennent pas trop d'importance par rapport à l'adsorption et au transfert de matière dans la microporosité de la silicalite. Cependant, le diamètre des grains ne doit pas être trop faible pour ne pas engendrer des pertes de charge trop importantes dans la colonne. De plus, le taux de liant doit être suffisamment élevé pour que l'extrudé ne soit pas friable et garde une bonne tenue mécanique dans la colonne.

Les extrudés obtenus sont de forme cylindrique avec un diamètre relativement faible de l'ordre de 0.85 mm. Le liant utilisé est une silice colloïdale (Ludox AS40), associée à un agent organique (méthylcellulose) à une teneur de 5 %. Une telle mise en forme n'étant pas disponible commercialement, celle-ci a été réalisée à l'IFP.

La procédure de mise en forme est la suivante :

- calcination dans un four à moufles pendant 16h, jusqu'à 550°C,
- échange ionique avec une solution de NaCl à 1M, à 70°C et 400 tr/min,
- filtration puis lavage à 70°C (répété trois fois de suite),
- séchage en étuve à 120°C pendant 16h,
- calcination dans un four à moufles pendant 16h, jusqu'à 550°C,
- malaxage d'un mélange contenant 80 % de silicalite et 20 % de liant dans de l'eau,
- extrusion,
- séchage dans un four à moufles à 140°C pendant 2h,
- calcination dans un four à moufles à 600°C pendant 2h.

Dans notre modèle nous avons supposé que les particules étaient sphériques de rayon R_p. Afin de se rapprocher le plus possible d'une forme sphérique, les extrudés ont été découpés manuellement afin d'obtenir des cylindres de longueur comprise entre 0.8 et 1.0 mm.

III.2. Caractérisation du solide

III.2.1. Morphologie des cristaux de silicalite

La morphologie des cristaux est analysée par microscopie à balayage électronique. Afin d'estimer la taille des cristaux de silicalite, on effectue un ensemble de clichés à un grossissement de 5000 après vérification sur un échantillon de référence (grille calibrée) au même grandissement. Un exemple de cliché est présenté sur la Figure 38.

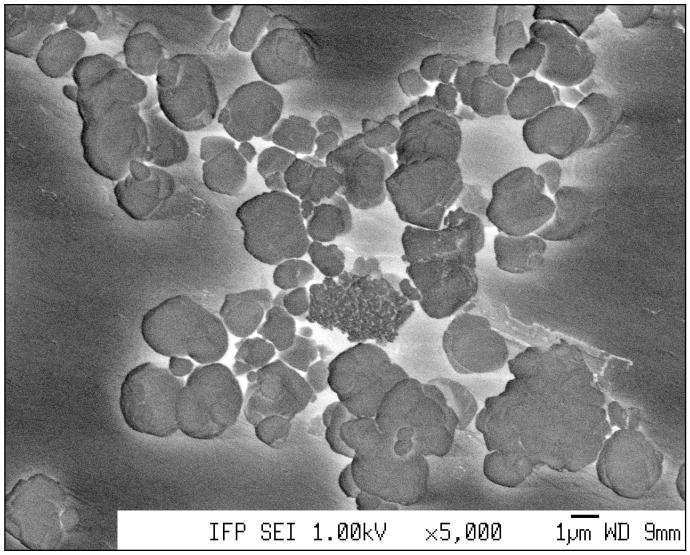


Figure 38 : *Cliché MEB des cristaux de silicalite*

Les cristaux se présentent majoritairement sous forme de grains sphériques, dont la taille varie entre 0.4 µm et 6 µm. On observe également quelques amas de petites particules (de taille comprise entre 100 nm et 600 nm) pouvant atteindre 3 µm.

Une analyse d'images permet d'accéder à la granulométrie des cristaux. Celle-ci est présentée à la Figure 39. On mesure 214 cristaux à l'aide du logiciel Smile View. Les cristaux de grande taille ou agrégats ne sont pas mesurés. On constate que la majorité des cristaux ont un diamètre compris entre 1 µm et 2 µm. Le diamètre moyen en nombre est:

$$\overline{d_n} = \frac{\sum d_i}{\sum n_i} = 1.5\,\mu m \qquad \text{(Eq. 203)}$$

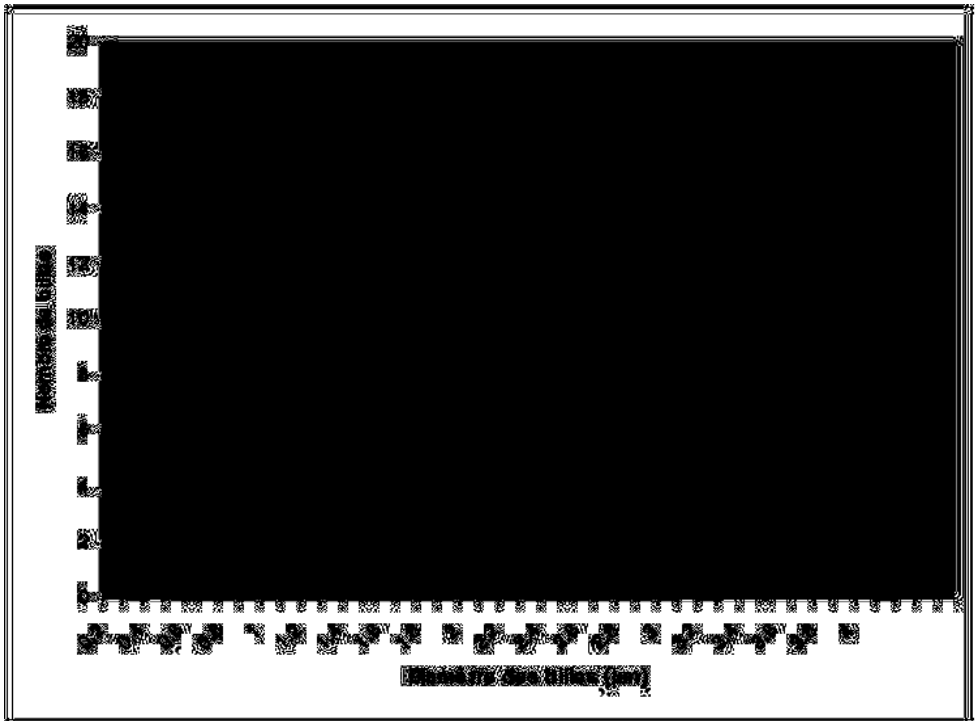


Figure 39 : *Distribution de taille des cristaux de silicalite*

III.2.2. Rapport Si/Al

L'analyse élémentaire des éléments Si, Al, Na et Cl a été réalisée par Adsorption Atomique et Fluorescence X. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 4 ci-dessous:

	Si	Al	Na	Cl
% m/m	46.9	0.178	0.062	< 0.01
mol/100g	1.67	0.0066	0.0027	< 0.0003

Tableau 4 *: Analyse élémentaire des éléments Si, Al, Na et Cl dans la silicalite*

Le rapport Si/Al vaut alors : Si/Al = 250. Cela correspond à un peu moins de 0.4 cation compensateur par maille et on peut donc considérer que l'échantillon est une silicalite. D'après la formule brute rappelée en Partie I, § II.3.2, la masse molaire d'une maille de silicalite vaut : $M_{silicalite}$ = 5768 g/mol.

III.2.3. Picnométrie hélium

La densité squelettale, c'est à dire la masse de zéolithe par unité de volume de cristal, a été mesurée par picnométrie à l'hélium. Cette analyse consiste à faire circuler un flux d'hélium dans une cellule fermée contenant les cristaux de zéolithe. L'hélium étant une molécule inerte très petite, elle va pouvoir pénétrer dans tous les pores de la silicalite, y compris au niveau des liaisons inter-atomiques. Cette analyse va donc nous permettre de mesure la densité du solide non-poreux contenu dans la silicalite. On obtient : $\rho_{squelettale} = 2.38$ g/mL.

Nous pouvons remarquer également que, comme attendu, la valeur de la densité squelettale est proche de la densité de la silice (2.32 g/mL).

III.2.4. Porosimétrie Azote

La porosimétrie azote réalisée sur les cristaux de silicalite doit nous permettre de mesurer le volume microporeux ainsi que la densité structurale de la silicalite. Cette analyse a également été réalisée sur les extrudés, cependant la présence d'une méso/macro-porosité dans les extrudés complique l'interprétation des résultats obtenus. Le volume microporeux sera donc déterminé de manière plus précise à partir de l'analyse réalisée sur cristaux de zéolithe. L'isotherme d'adsorption de l'azote à 77 K sur les cristaux et les extrudés est représenté sur la figure suivante :

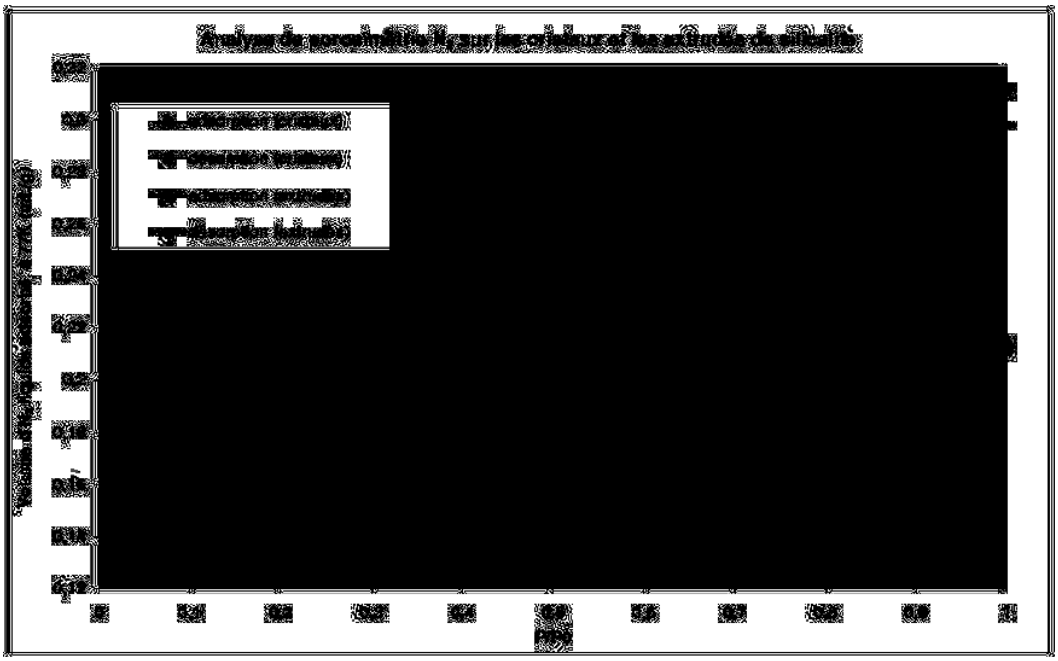


Figure 40 : *Isotherme d'adsorption de l'azote à 77K sur la silicalite*

On constate que l'isotherme présente une hystérésis dans la région $P/P_0 = 0.2$. Celle-ci ne doit pas être confondue avec le phénomène de condensation capillaire qui apparaît à 77 K dans le domaine $P/P_0 > 0.4$. Plusieurs auteurs [120] ont montré que l'augmentation de la masse d'azote adsorbée à $P/P_0 = 0.2$ correspond à un réarrangement des molécules d'azote à l'intérieur des canaux de la silicalite. Aux faibles pressions partielles, les molécules d'azote adsorbées s'organisent comme dans un liquide (pas d'ordre à courte distance), puis elles se réarrangent selon une structure plus ordonnée de type solide. Le volume microporeux est donc déterminé à partir de la courbe d'adsorption, soit à partir de l'ordonnée à l'origine du premier palier de la courbe, soit pour une valeur de $P/P° = 0,1$.

Par les deux méthodes, nous obtenons graphiquement : $V_\mu = 0,14$ mL/g de cristaux.

La même analyse réalisée sur les extrudés nous donne : $V_\mu = 0,12$ mL/g d'extrudés. En tenant compte du taux de liant dans les extrudés, nous retrouvons approximativement les mêmes valeurs pour les deux analyses.

Ces valeurs sont plus faibles que celles mesurées dans la littérature [120;121] ($V_{\mu \text{ à } P/P_0=0.1} = 0.147 \pm 0.003$ cm^3/g), ce qui signifie que l'échantillon de silicalite n'est pas parfaitement cristallisé. Le taux de cristallinité vaut :

$$\tau_{crist} = \frac{V_{\mu \text{ mesuré}}}{V_{\mu \text{ littérature}}} \approx 95\ \% \qquad \text{(Eq. 204)}$$

Pour les pressions partielles élevées, l'azote ne s'adsorbe pas de la même manière dans les cristaux et dans les grains. D'après les clichés MEB obtenus à l'IFP (voir Figure 38), les cristaux de silicalite sont regroupés en ensemble d'agglomérats, et possèdent donc une faible mésoporosité inter-cristalline. Après avoir rempli tout le volume microporeux aux faibles pressions partielles, l'azote va se condenser autour des cristaux. Ce phénomène est plus accentué dans le cas des extrudés car pour ces derniers, l'azote va également avoir tendance à se condenser dans une partie des mésopores et/ou dans les imperfections du solide générées par le processus d'extrusion.

Enfin, connaissant le volume microporeux ainsi que la densité squelettale, il est possible de calculer la densité structurale de la silicalite, c'est-à-dire la masse de zéolithe rapportée à la somme des volumes de solide et microporeux :

$$\rho_{structurale} = \frac{m_s}{V_{micro} + V_s} = \left(\frac{1}{\rho_{squelettale}} + V_\mu \right)^{-1} = 1.79 \pm 0.01 \text{ g/mL} \qquad \text{(Eq. 205)}$$

La barre d'erreur provient ici de l'incertitude sur la mesure du volume microporeux. On peut également calculer la densité structurale théorique à partir de la masse molaire d'une maille et du volume de la maille :

$$\rho_{structurale} = \frac{M_{silicalite}}{N_A V_{maille}} = 1.79 \text{ g/mL} \qquad \text{(Eq. 206)}$$

avec $V_{maille} = 5341$ Å^3 selon la symétrie orthorhombique (cf. Partie I, § II.3.2).

La densité structurale issue de nos mesures de porosimétrie est donc parfaitement en accord avec la valeur théorique.

III.2.5. Porosimétrie Mercure

Les analyses de porosimétrie mercure sont réalisées uniquement sur les extrudés de silicalite. Ces analyses vont nous permettre de déterminer la densité de grain ainsi que les volumes macro et mésoporeux de notre échantillon.

Les porosimétries azote et mercure sont donc deux analyses complémentaires, dont le principe est différent. Pour la première, l'azote va d'abord s'adsorber dans le volume microporeux jusqu'à saturation puis venir se condenser dans l'espace inter-cristallin mésoporeux. Pour la deuxième, le mercure va faire le cheminement inverse, c'est à dire qu'il va d'abord pénétrer dans l'espace inter-granulaire, puis dans les macropores et enfin dans les mésopores.

Le mercure est utilisé ici car il ne pénètre pas dans les micropores de la silicalite. Cette analyse est destructrice, c'est à dire que la pression d'injection du mercure dans le solide

augmente jusqu'à rupture du réseau cristallin (≈ 4000 bar). Cependant, même à une pression aussi élevée, le mercure pénètre dans les macropores et seulement dans une partie des mésopores, ceux dont le diamètre est supérieur à 3.5 nm. Le volume mésoporeux obtenu sera donc sous-estimé par rapport à la réalité.

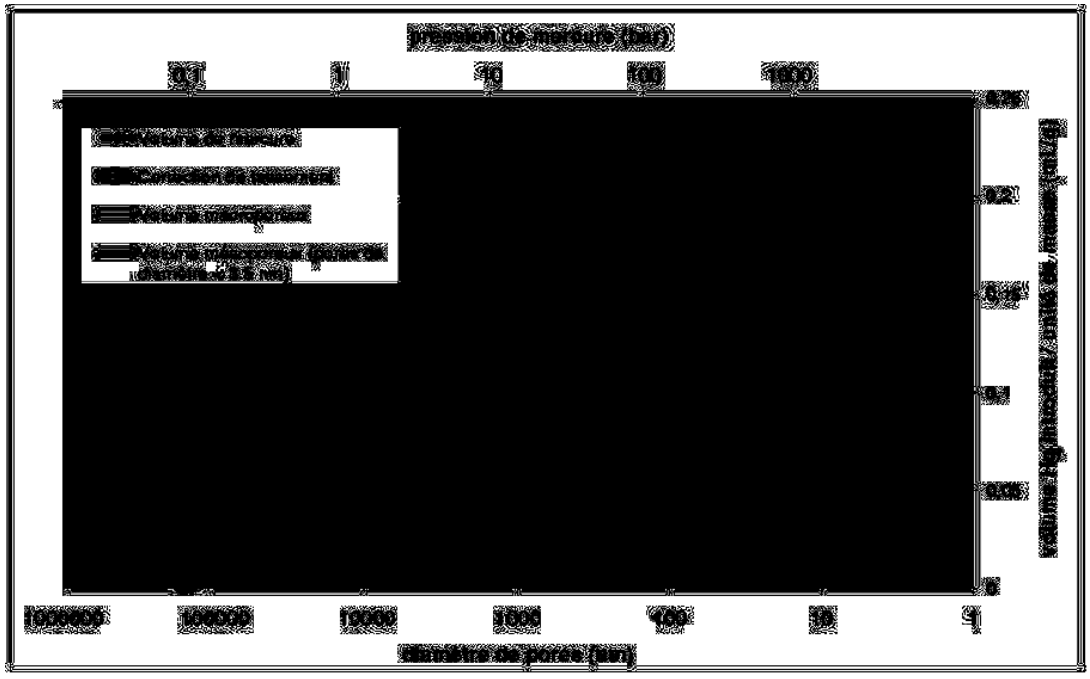


Figure 41 *: Résultat de l'analyse de porosimétrie mercure sur les extrudés de silicalite*

La première partie de la courbe représente la pénétration du mercure dans l'espace inter-granulaire sachant que ce n'est que pour une pression supérieur à 2 bar que le mercure mouille parfaitement la surface des grains. Celle-ci entraîne un tassement des extrudés aux faibles pressions de mercure (jusqu'à 40 bar). Le mercure s'infiltre ensuite dans les macropores jusqu'à une pression de 400 bar, ce qui représente le remplissage total des pores compris entre 2 µm et 50 nm. Le mercure pénètre alors dans une grande partie des mésopores jusqu'à 4000 bar, soit le remplissage total des pores compris entre 50 et 3.5 nm (les mésopores pouvant atteindre des diamètres de 2 nm).

Les résultats obtenus sont les suivants :

- V_{macro} = 0.1075 mL/g d'extrudés
- $V_{méso}$ = 0.0919 mL/g d'extrudés (ce volume est sous-estimé)

La densité de grain obtenue par porosimétrie mercure est définie de la manière suivante :

$$\rho_{grain} = \frac{m_s}{V_{grain}} = 1.25 \text{ g/mL.} \qquad \text{(Eq. 207)}$$

III.2.6. Thermogravimétrie (mesure du taux de liant)

Le taux de liant est mesuré en comparant les capacités d'adsorption des cristaux d'origine et des grains :

$$\tau_{liant} = \frac{m_{liant}}{m_{cristaux} + m_{liant}} = 1 - \frac{\text{capacité adsorption grain}}{\text{capacité adsorption cristaux}} \qquad \text{(Eq. 208)}$$

Nous faisons l'hypothèse que l'adsorption est nulle dans le liant et dans les volumes macro/méso-poreux.

Nous avons mesuré par thermogravimétrie les quantités adsorbées de n-hexane, à différentes températures allant de 250°C à 30°C, sous une pression partielle en n-hexane de 15 mbar. Un flux continu d'hélium saturé en n-hexane est maintenu dans la thermobalance, la saturation du gaz vecteur se faisant par bullage dans du n-hexane à 5°C. Les quantités adsorbées ainsi que les taux de liant correspondants sont reportés dans le Tableau 5.

Température (°C)	q_{ads} cristaux (molécules/maille)	q_{ads} extrudés (molécules/maille)	Taux de liant calculé (%)
250°C	0.4	0.33	17.5
200°C	1.19	0.89	25.2
150°C	2.94	2.31	21.4
100°C	5.14	3.94	23.3
80°C	6.42	5.07	21.0
50°C	7.07	5.68	19.7
30°C	7.35	5.97	18.8

Tableau 5 : *Tests de thermogravimétrie pour la mesure du taux de liant à différentes températures*

Les courbes de prise de masse pour les deux solides sont présentées en annexe 4.

On obtient comme taux de liant moyen : $\tau_{liant} = 21.0\ \%$.

Par ailleurs, les quantités adsorbées de n-hexane dans les cristaux à 30°C et 100°C sont comparables à celles données dans la littérature [107].

III.2.7. Teneur en haut (perte au feu)

La teneur en eau des grains a été mesurée par thermo-désorption programmée à l'aide d'une thermobalance. L'échantillon est porté à 450°C par une rampe de température de 5°C/min puis maintenu à 450°C pendant 3 heures. La teneur en eau mesurée est :

$$\tau_{eau} = \frac{m_{eau\ désorbée}}{m_{grains\ anhydre}} = 1.8\ \% \qquad \text{(Eq. 209)}$$

Cette analyse nous confirme donc le caractère très hydrophobe de la silicalite. Ce test ayant été réalisé en préalable des tests de thermogravimétrie présentés précédemment, les courbes de thermo-désorption sont également présentées en annexe 4.

IV. MÉTHODE D'EXPLOITATION DES COURBES DE PERÇAGE

Les essais expérimentaux réalisés sur l'unité de perçage en cycles nous permettent de récolter de nombreuses données qu'il est nécessaire de traiter par la suite afin de permettre de dégager une analyse qualitative et/ou quantitative des résultats obtenus. Il existe deux méthodes différentes d'exploitation des résultats :

- une méthode numérique qui s'attache à représenter par des modèles, l'ensemble des phénomènes physiques qui ont lieu dans la colonne.
- une méthode analytique qui s'appuie sur une exploitation par bilan matière et par méthode graphique (courbes de perçage),

Avant d'interpréter les résultats des tests de perçage en colonne par ces deux méthodes, nous allons au préalable aborder les différents aspects de notre exploitation. Nous allons donc dans cette partie détailler les points suivants :

- méthode analytique utilisée pour le calcul des quantités adsorbées,
- méthode permettant de déterminer la vitesse du fluide dans le lit en fonction du temps,
- méthode de mesure des volumes morts et non-sélectif,
- reproductibilité des mesures et incertitudes sur les résultats obtenus (mesure du débit, échantillonnage...).

Nous allons également nous intéresser au calcul des différentes constantes cinétiques aux différentes échelles du lit ainsi qu'au nombre de RPAC dans la colonne et dans les volumes morts. La connaissance de ces paramètres est indispensable pour l'exploitation des courbes par la méthode numérique.

IV.1. Détermination des quantités adsorbées par bilan matière

IV.1.1. Bilan matière global

Le but de cette méthode, basée sur le bilan matière dans la colonne, est principalement de déterminer les quantités de molécules adsorbées dans le solide. Cependant, elle peut également être utilisée pour calculer les coefficients de diffusion apparents de nos constituants dans le cas d'un échange linéaire.

Le bilan matière global molaire, entrée – sortie de la colonne, pour une espèce *j* s'écrit :

$$Q_{mol}^{E,j} = Q_{mol}^{S,j}(t) + \frac{dN_{Acc}^{j}}{dt} \qquad \text{(Eq. 210)}$$

Nous faisons ici l'hypothèse que le débit d'entrée de l'espèce *j* $Q_{mol}^{E,j}$ est constant tout au long du perçage puisque celui-ci est fourni par la pompe. Le débit molaire en sortie $Q_{mol}^{S,j}$ varie, quant à lui, en fonction du temps et va dépendre de l'adsorption dans le lit.

$$\Delta N_{Acc}^{j} = \int_{0}^{t_{fin}} \left(Q_{mol}^{E,j} - Q_{mol}^{S,j}(t)\right).dt \qquad \text{(Eq. 211)}$$

avec $$\Delta N_{Acc}^{j} = \Delta N_{ads}^{j} + \Delta N_{fluide}^{j} \qquad \text{(Eq. 212)}$$

et $$\Delta N_{fluide}^{j} = \Delta N_{mort}^{j} + \Delta N_{NS}^{j} \qquad \text{(Eq. 213)}$$

Le volume mort V_{mort} ainsi que le volume non sélectif V_{NS} ayant été déterminés par ailleurs (cf § IV.2 et § IV.3), et connaissant la concentration de l'espèce *j* dans la phase fluide, il est possible de déterminer le nombre de mole de *j* dans la phase fluide de la manière suivante :

$$\Delta N_{fluide}^{j} = \left(V_{mort} + V_{NS}\right).\left(C_{f}^{E,j} - C_{f}^{S,ini,j}\right) \qquad \text{(Eq. 214)}$$

Le 1er moment calculé à partir des courbes de débits molaires de l'espèce *j* s'écrit :

$$\mu_1^j = \int_0^{\infty}\left(1 - \frac{Q_{mol}^{S,j}(t) - Q_{mol}^{S,ini,j}}{Q_{mol}^{S,fin,j} - Q_{mol}^{S,ini,j}}\right).dt \qquad \text{au perçage de } j, \qquad \text{(Eq. 215)}$$

$$\mu_1^j = \int_0^{\infty}\left(\frac{Q_{mol}^{S,j}(t) - Q_{mol}^{S,fin,j}}{Q_{mol}^{S,ini,j} - Q_{mol}^{S,fin,j}}\right).dt \qquad \text{au déperçage de } j. \qquad \text{(Eq. 216)}$$

Pour nos calculs, nous ferons l'hypothèse que $Q_{mol}^{S,fin,j} = Q_{mol}^{E,j}$, condition qui semble être vérifiée pour l'ensemble de nos tests puisque nous atteignons un pseudo-palier à la fin de toutes nos courbes de débit.
Rq: Cette hypothèse n'a par ailleurs pas beaucoup d'influence lors du déperçage de l'espèce *j*, puisque au déperçage : $Q_{mol}^{E,j} \approx 0$.

En combinant l'éq.215 (ou 216) et l'éq.211, nous obtenons :

$$\Delta N_{Acc}^{j} = \mu_1^j.\left(Q_{mol}^{E,j} - Q_{mol}^{S,ini,j}\right) \qquad \text{(Eq. 217)}$$

En utilisant les éq.212 et 214, il est alors possible de déterminer le nombre de mole de *j* dans la phase adsorbée de la manière suivante :

$$\Delta N_{ads}^{j} = \mu_1^j.\left(Q_{mol}^{E,j} - Q_{mol}^{S,ini,j}\right) - \left(V_{mort} + V_{NS}\right).\left(C_{f}^{E,j} - C_{f}^{S,ini,j}\right) \qquad \text{(Eq. 218)}$$

IV.1.2. Bilan matière pour un échange binaire

En binaire, il est possible de simplifier l'éq.218 si l'on considère que les produits utilisés lors des tests de perçage sont totalement purs ($x_{vol}^{j} = 1$). Ainsi, nous pouvons écrire que :

$$\left(Q_{mol}^{E,j} - Q_{mol}^{S,ini,j}\right) = Q_{mol}^{E,j} \qquad \text{au perçage de } j \qquad \text{(Eq. 219)}$$

$$\left(Q_{mol}^{E,j} - Q_{mol}^{S,ini,j}\right) = -Q_{mol}^{S,ini,j} \qquad \text{au déperçage de } j \qquad \text{(Eq. 220)}$$

De la même manière :

$$\left(C_f^{E,j} - C_f^{S,ini,j}\right) = C_f^{E,j} = x_{vol}^j . \frac{\rho_j^{Tcol}}{M_j} = \frac{1}{v_j^{Tcol}} \qquad \text{au perçage de } j \qquad \text{(Eq. 221)}$$

$$\left(C_f^{E,j} - C_f^{S,ini,j}\right) = -C_f^{S,ini,j} = -x_{vol}^j . \frac{\rho_j^{Tcol}}{M_j} = -\frac{1}{v_j^{Tcol}} \qquad \text{au déperçage de } j \qquad \text{(Eq. 222)}$$

Le bilan matière s'écrit donc, pour un binaire parfait :

$$\Delta N_{ads}^j = \left(\mu_1^j . Q_{vol}^{E,j} - \left(V_{mort} + V_{NS}\right)\right) . \frac{1}{v_j^{Tcol}} \qquad \text{au perçage de } j \qquad \text{(Eq. 223)}$$

$$\Delta N_{ads}^j = \left(-\mu_1^j . Q_{vol}^{S,ini,j} + \left(V_{mort} + V_{NS}\right)\right) . \frac{1}{v_j^{Tcol}} \qquad \text{au déperçage de } j \qquad \text{(Eq. 224)}$$

La méthode des moments est donc une méthode analytique simple qui permet de calculer le nombre de moles adsorbées dans le solide. La précision de cette méthode dépend essentiellement de la précision de l'appareillage utilisé pour la mesure des débits et des compositions de l'effluent en sortie de colonne (débitmètre, chromatographe). Cependant, la précision de nos calculs va dépendre également de la mesure des volumes morts du système et du volume non sélectif contenu dans la colonne. Le principe de ces mesures fait l'objet de la partie suivante.

IV.2. Mesure des volumes morts

Une fois l'appareillage validé, de nombreux tests ont été réalisés pour mesurer les différents volumes du système (volume mort et volume non-sélectif). Nous appelons **volumes morts** l'ensemble des volumes de lignes de l'installation, autres que la colonne, dans lesquels il n'y a pas d'adsorbant, mais dont il faut tenir compte car ils apparaissent dans le bilan matière global du système. La détermination de ces volumes a été réalisée en remplaçant la colonne par une ligne de volume connu (V_{ligne} = 0,63 mL), à différentes températures et pour différents débits.

Lors de tests de perçages, nous mesurons le temps de séjour de chaque constituant dans toute l'installation. Pour déterminer le temps de séjour uniquement dans la colonne, nous devons donc retrancher le temps passé par les constituants dans l'ensemble des volumes morts, que nous appelons **temps mort**.

En fait, lors des tests dits de "volume mort", la grandeur qui nous mesurons est le temps mort. Ce temps correspond au 1er moment calculé au cours de ces tests, auquel il faut retrancher le temps passé dans la ligne de 0,63 mL. Connaissant le débit volumique dans la colonne, il est possible d'en déduire le volume mort contenu dans notre installation.

Ceci étant, le débit volumique, et donc le volume mort, dépend fortement de la température du système et donc de la densité des fluides. En effet, le volume mort n'étant pas mesuré de manière géométrique, il ne s'agit pas du volume physique des lignes que nous déterminons à haute température mais du volume hypothétique occupé par un fluide à une température donnée. Comme nous ne nous connaissons pas la température en tout point du

volume mort, il n'est pas possible de déterminer la densité du fluide, et donc le débit volumique à l'intérieur de ces lignes. Pour calculer ce volume, nous faisons donc l'hypothèse que l'ensemble du volume mort se trouve à la température de l'étuve, ce qui semble raisonnable puisque le temps mort mesuré évolue très peu avec la température (à $Q_{vol}^{20°C} = 10$ mL/min, on a $t_{mort}^{20°C} \approx 0{,}93$ min et $t_{mort}^{185°C} \approx 0{,}89$ min).

En d'autres termes, le volume mort global peut être calculé de la manière suivante :

$$V_{mort}^{T°col} = Q_{vol}^{T°col} . t_{mort\ mesuré} = \frac{Q_{mol}}{\rho^{T°col}} . t_{mort\ mesuré} \qquad \text{(Eq. 225)}$$

Ainsi, en mesurant le temps mort à différents débits, les volumes morts obtenus à 20°C et 185°C représentent les pentes des droites présentées sur la figure suivante.

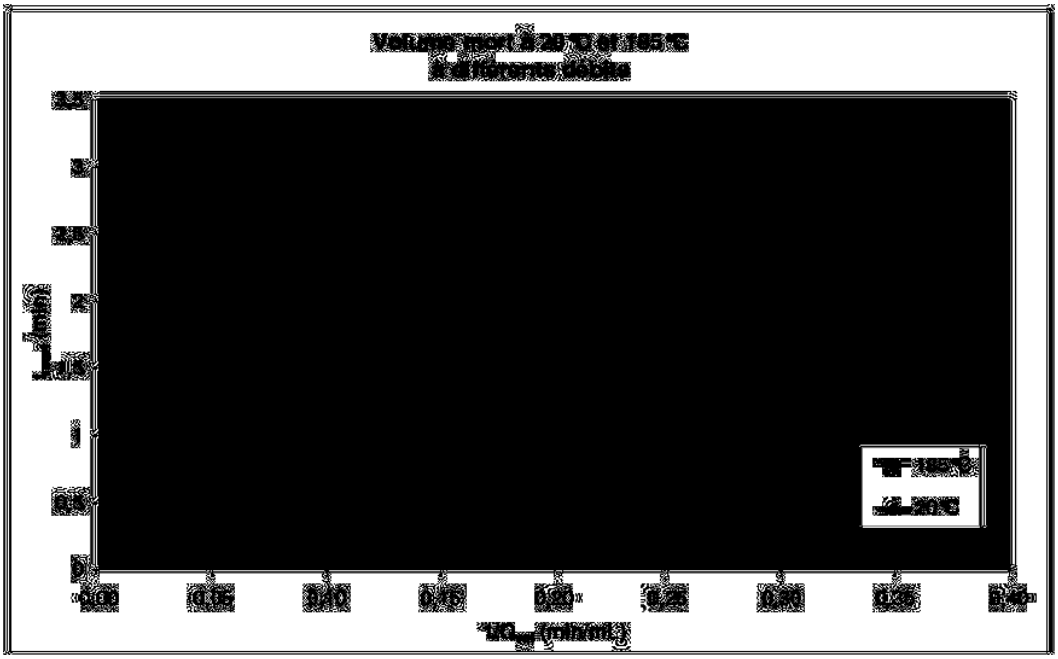


Figure 42 : *Droites de t_{mort} mesurés à 20°C et 185°C en fonction de $1/Q_{vol}$*

L'ensemble des résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

	20°C		**185°C**	
$Q_{vol\ (20°C)}$ (mL/min)	(t_{mort} min)	V_{mort} (mL)	t_{mort} (min)	V_{mort} (mL)
10	0,93	**9,0 ± 0,1**	0,89	**12,0 ± 0,2**
5	1,87		1,72	
3	3,08		2,87	

Tableau 6 : *Résultats des mesures de volume mort à 20°C et 185°C, pour différents débits de fonctionnement.*

Des tests de volume mort ont également été réalisés en injectant un 2ème solvant entre la vanne multivoies "EVhaut" en aval de la colonne et le collecteur de fractions. Ces tests, dont nous ne détaillerons pas le principe ici, ont permis de déterminer le volume mort en différents points de l'installation. En faisant l'hypothèse que les volumes de lignes contenus dans les

deux réchauffeurs situés à chaque extrémité de la colonne sont identiques. Nous pouvons en déduire que :

	V_{mort} à 20°C (mL)	V_{mort} à 185°C (mL)
Entre la vanne "EVbas" et l'entrée de la colonne	1,5	2,0
Entre la sortie de la colonne et la vanne "EVhaut"	1,5	2,0
Entre la vanne "EVhaut" et le collecteur	6,0	8,0

Tableau 7 : *Résultats des mesures de volume mort à 20°C et 185°C, en différents points de l'installation.*

Ainsi, il est également possible de dissocier les différents volumes morts à 185°C lors de nos tests de perçage :

- En amont de la colonne : 2,0 mL
- En aval de la colonne : 10,0 mL

Ces tests de "volume mort" vont donc nous permettre d'intégrer ces dernières valeurs dans le modèle mathématiques mis au point au cours de la thèse.

IV.3. Mesure du volume non sélectif

Nous appelons **volume non sélectif** l'ensemble du volume de vide contenu dans la colonne n'intervenant pas dans le processus d'adsorption. Ce volume correspond au volume interstitiel et au volume intra-granulaire macro/mésoporeux. La détermination du volume non sélectif dans la colonne peut être effectuée de deux manières différentes :

- à partir des analyses porosimétriques sur l'échantillon de silicalite utilisé.
- à partir de tests de perçage en utilisant un traceur non-adsorbable dans la silicalite.

Au cours de notre étude, les deux méthodes ont été effectuées et les résultats obtenus sont présentés ci-dessous.

IV.3.1. Mesure à partir des analyses porosimétriques

D'un point de vue macroscopique, la colonne est constituée de vide et de grains de silicalite (extrudés). Le vide contenu dans la colonne peut être divisé en plusieurs niveaux de porosité :

Vol. colonne
- ⇒ **Vol. interstitiel**
- ⇒ Vol. extrudés
  - ⇒ **Vol. macroporeux**
  - ⇒ **Vol. mésoporeux**
  - ⇒ Vol. liant
  - ⇒ Vol. cristaux
    - ⇒ Vol. microporeux
    - ⇒ Vol. solide non poreux

Le volume non sélectif correspond à la somme de l'ensemble des volumes indiqués en gras, c'est à dire la somme des volumes interstitiel et macro/mésoporeux dans la colonne.

Les calculs des différents volumes de vide et de solide présents dans la colonne sont détaillés ci-dessous. Pour ces calculs, nous rappelons que nous disposons d'une colonne de **84,8 mL** contenant **75 ± 0,5 g d'extrudés**, et que les différentes analyses réalisées sur le solide permettent de déterminer :

- la densité de grain : $\rho_{grain} = 1{,}25 \pm 0{,}02$ g *d'extrudé*s/mL (Porosimétrie Hg)
- la densité structurale : $\rho_{crist} = 1{,}79$ g *de cristaux*/mL (Porosimétrie N_2)
- la densité squelettale : $\rho_{sol} = 2{,}40 \pm 0{,}02$ g *de solide non poreux*/mL (Picnométrie He)
- la densité du liant : $\rho_{liant} = 2{,}32$ g *de liant*/mL (assimilé à de la silice pure)
- le taux de liant : $\tau_{liant} = 0{,}21 \pm 0{,}02$ (Thermogravimétrie)
- le taux de cristallinité : $\tau_{crist} = 0{,}95 \pm 0{,}02$ (Porosimétrie N_2)
- la teneur en eau : $\tau_{eau} = 0{,}018$ (Thermo-désorption)

Comme nous ne connaissions pas de manière exacte la précision de chaque analyse, les intervalles d'incertitudes pris sur les différents résultats d'analyses sont volontairement élevés. Néanmoins, ils correspondent globalement à des écarts obtenus après divers tests de reproductibilité de ces analyses. La densité structurale mesurée étant la même que celle tirée de la théorie, elle sera considérée comme étant exacte. Il en est de même pour la densité du liant qui est une silice colloïdale associée à un agent organique (cf § III.1).

Calcul du Volume interstitiel :

Le volume d'extrudés (ou de grains) contenus dans la colonne se calcule à partir de la masse de tamis et de la densité de grain :

$$V_{grain} = \frac{M_{tamis}}{\rho_{grain}} = 60{,}0 \pm 1{,}4 \text{ mL d'extrudés}$$

Le volume interstitiel est donc de : $V_{\text{int}} = V_{col} - V_{grain}$ = **24,8 ± 1,4 mL**

Nous avons donc une porosité interstitielle de : $\varepsilon_i = \frac{V_{\text{int}}}{V_{col}}$ = **0,29 ± 0,01**

Calcul de la masse de cristaux :

La masse de cristaux se calcule à partir de la masse de tamis anhydre introduit dans la colonne de la manière suivante :

$$M_{crist} = \frac{M_{tamis}}{1+\tau_{eau}}.\tau_{crist}.(1-\tau_{liant}) = \textbf{55,3 ± 3,0 g de cristaux}$$

Calcul des Volumes macro et mésoporeux :

Nous avons vu au § III.2.5 que la porosimétrie Hg réalisée sur les extrudés de silicalite nous permettait de mesurer le volume macroporeux ainsi qu'une partie du volume mésoporeux (diamètre supérieur à 3,5 nm). Les résultats obtenus sont les suivants :

- ν_{macro} = 0,1075 mL/g d'extrudés
- $\nu_{méso\ sous\text{-}estimé}$ = 0,0919 mL/g d'extrudés

On a donc : $V_{macro} = \nu_{macro} * M_{tamis}$ = **8,1 ± 0,1 mL**

$V_{méso\ sous\text{-}estimé} = \nu_{méso\ sous\text{-}estimé} * M_{tamis}$ = **6,9 ± 0,1 mL**

A partir de cette analyse, il n'est pas possible de déterminer précisément le volume mésoporeux total contenu dans les extrudés. Il est envisageable d'estimer ce volume à partir de la courbe de désorption de l'azote obtenue lors des tests de porosimétrie N_2 réalisés sur les extrudés de silicalite (cf Figure 40). Ainsi, en reprenant les valeurs aux pressions partielles supérieures à P/P° = 0,2 sur la courbe de désorption de l'azote, nous obtenons pour les extrudés un volume mésoporeux de :

- $\nu_{méso\ estimé}$ = 0,1459 mL/g d'extrudés

Soit : $V_{méso\ estimé} = \nu_{méso\ estimé} * M_{tamis}$ = **10,9 ± 0,1 mL**

Ces valeurs restant malgré tout assez approximatives, nous allons voir qu'il est possible de calculer le volume mésoporeux total connaissant l'ensemble des autres volumes contenus dans le grain, sachant que :

$$V_{grain} = V_{macro} + V_{méso} + V_{liant} + V_{micro} + V_{solide\ non\ poreux}$$

Calcul du Volume de liant :

Nous considèrerons que la masse de liant correspond à la différence entre la masse d'extrudés et la masse de cristaux. Le volume de liant est alors calculé de la manière suivante :

$$V_{liant} = \frac{M_{tamis} - M_{crist}}{\rho_{liant}} = \mathbf{8,5 \pm 1,0\ mL}$$

Calcul du Volume microporeux :

Pour déterminer le volume microporeux, nous devons tout d'abord calculer le volume global des cristaux ainsi que le volume de solide non poreux. Ces deux volumes sont calculés à partir de la masse de cristaux de la manière suivante :

$$V_{crist} = \frac{M_{crist}}{\rho_{crist}} = \mathbf{30,9 \pm 1,7\ mL}$$

$$V_{solide} = \frac{M_{crist}}{\rho_{sol}} = \mathbf{23,0 \pm 1,4\ mL}$$

Le volume microporeux est donc de : $V_{micro} = V_{crist} - V_{solide}$ **= 7,9 ± 0,3 mL**

Et la porosité microporeuse de : $\varepsilon_c = \frac{V_{micro}}{V_{crist}}$ **= 0,255 ± 0,005**

Il est intéressant d'observer qu'en reprenant la valeur du volume microporeux obtenue par porosimétrie N_2 (cf § III.2.4) qui est de : ν_{micro} = 0,14 mL/g de cristaux, nous obtenons :

$V_{micro} = \nu_{micro} * M_{crist}$ **= 7,8 ± 0,4 mL**

Nos deux résultats sont très proches (1 % d'écart), ce qui confirme la cohérence de nos différentes méthodes d'analyses.

Le volume mésoporeux total est donc de :

$V_{méso} = V_{grain} - V_{macro} - V_{liant} - V_{micro} - V_{solide\ non\ poreux}$ **= 12,5 ± 0,7 mL**

La macro/méso-porosité étant de : $\varepsilon_p = \frac{V_{macro} + V_{méso}}{V_{grain}}$ **= 0,34 ± 0,01**

En résumé nous avons donc :

V_{col} = 84,8 mL
- $\Rightarrow$ **V_{int} = 24,8 mL**
- $\Rightarrow$ V_{grain} = 60 mL
  - $\Rightarrow$ **V_{macro} = 8,1 mL**
  - $\Rightarrow$ **$V_{méso}$ = 12,5 mL**
  - $\Rightarrow$ V_{liant} = 8,5 mL
  - $\Rightarrow$ V_{crist} = 30,9 mL
    - $\Rightarrow$ V_{micro} = 7,9 mL
    - $\Rightarrow$ V_{solide} = 23 mL

Le volume non sélectif ainsi obtenu est de :

$V_{NS} = V_{int} + V_{macro} + V_{méso}$ **= 45,4 ± 0,7 mL**

IV.3.2. Mesure à partir d'un traceur non adsorbable

Il est possible de mesurer directement le volume non sélectif à partir d'un test de perçage en présence d'un composé "traceur" qui ne rentre pas dans la microporosité de la silicalite. Ce traceur peut être introduit pur lors d'un test, ou alors dilué dans la charge. Lors de cette étude, nous avons utilisé deux traceurs, le TiPB (Tri-isopropylbenzène) et l'i-C8 (iso-octane) dont les diamètres cinétiques respectifs sont de 8,5 Å et de 6,2 Å.

Le TiPB ayant une viscosité trop élevée, celui-ci a été dilué dans la charge afin de ne pas augmenter de manière trop importante la perte de charge dans la colonne. Des analyses de densité ont été réalisées sur des mélanges 3MP/TiPB afin de vérifier l'idéalité du mélange.

Le diamètre cinétique de l'i-C8 semble être relativement faible compte tenu de la taille des pores. Cependant, l'i-C8 est le composé non-adsorbable le plus utilisé dans la littérature pour la silicalite [100;122]. On peut donc supposer qu'il ne s'adsorbe pas, ou du moins que sa cinétique de diffusion est quasiment nulle. Pour éviter que celui-ci ne s'adsorbe éventuellement à l'entrée des canaux et bloque l'accès à la microporosité, nous avons minimisé le nombre d'expériences réalisées avec ce traceur. De plus, la durée de chaque analyse chromatographique peut être doublée en présence de traceur, ce qui ralentit énormément l'exploitation des résultats.

Les tests réalisés à 185°C et 10 mL/min sont présentés dans le tableau suivant :

charge	composition charge	solvant	V_{NS} moyen* (mL)
2MP / i-C8	0 / 100	2MP	45,8
2MP / i-C8	20 / 80	2MP	46,2
2MP / i-C8	50 / 50	2MP	46,9
2MP / i-C8	80 / 20	2MP	48,1
2MP / i-C8	90 / 10	2MP	45,1
3MP / TiPB	90 / 10	2MP	49,2

Tableau 8 : *Tableau récapitulatif des tests de mesures du volume non sélectif*

** Les volumes non sélectifs présentés dans ce tableau correspondent à des volumes moyens mesurés sur plusieurs cycles pour chaque test, au perçage et au déperçage, et au cours de plusieurs tests de reproductibilité.*

L'écart observé sur les mesures faites à partir de TiPB peut être dû à sa forte viscosité qui perturbe l'hydrodynamique dans la colonne.

Le volume non sélectif V_{NS} ayant été déterminé par bilan matière en considérant que le nombre de mole de traceur adsorbé est nul :

$$\Delta N_{Acc}^{j} = \Delta N_{mort}^{j} + \Delta N_{NS}^{j} \qquad \text{(Eq. 226)}$$

Il est possible de tracer le nombre de mole de *j* contenu dans le volume non sélectif en fonction de sa concentration dans la phase fluide de la manière suivante :

$$\Delta N_{Acc}^{j} - \Delta N_{mort}^{j} = \Delta N_{NS}^{j} = V_{NS}.\left(C_{f}^{E,j} - C_{f}^{S,ini,j}\right) \qquad \text{(Eq. 227)}$$

La pente de la droite ainsi obtenue représente directement le V_{NS} (cf figure X suivante) :

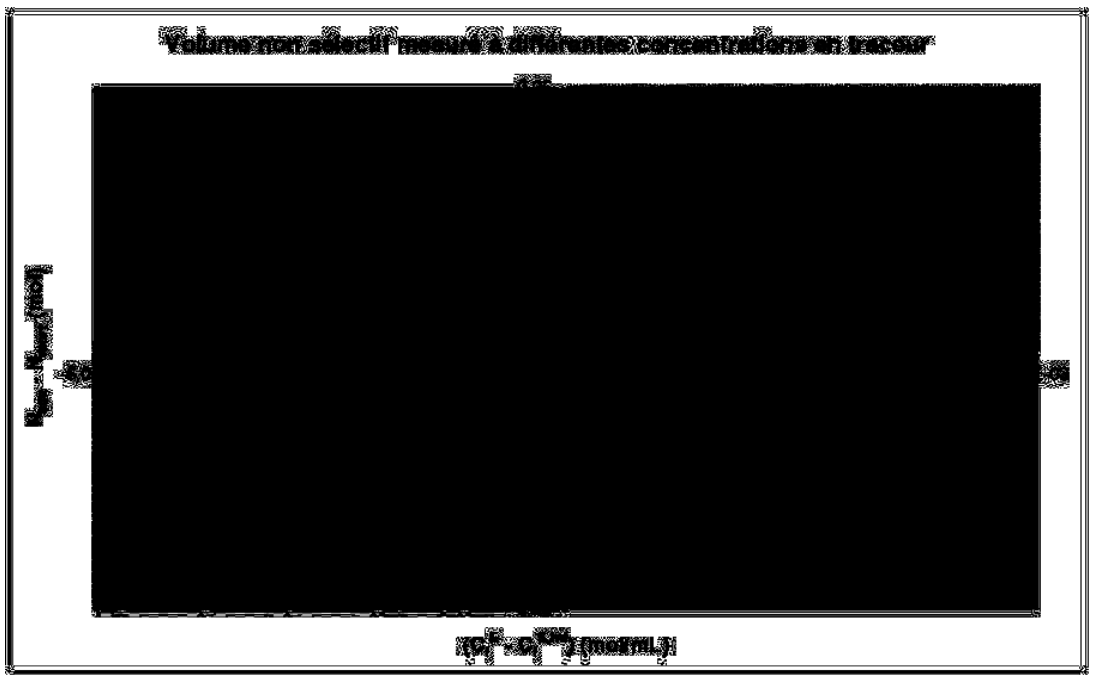


Figure 43 : *Volume non sélectif mesuré à partir de différents traceurs non adsorbables*

Le volume non sélectif que l'on obtient à partir de la méthode des moments est donc de **45,8 mL**, valeur très proche de celle obtenue à partir des analyses de porosimétrie.

On constate malgré tout que la mesure directe du volume non sélectif à partir de tests de perçage en colonne peut entraîner des erreurs importantes sur la valeur finale obtenue (cf Tableau 8). En effet, s'il n'avait été réalisé, par exemple, que le seul test de perçage 3MP/TiPB (90/10) pour mesurer le volume non sélectif, nous aurions commis une erreur de près de 7% sur la mesure. Or, sachant que le volume microporeux (volume sélectif) mesuré par porosimétrie N_2 n'est que d'environ 8 mL, une erreur de 7% sur le volume non sélectif (soit près de 3,5 mL) peut entraîner une erreur d'environ 50% sur l'estimation des quantités adsorbées, le volume microporeux passant alors de 8 à 4,5 mL.

Cette observation permet d'illustrer la difficulté que l'on peut rencontrer pour calculer des quantités adsorbées dans nos conditions de fonctionnement, et également de mettre en évidence la sensibilité de la méthode des moments.

Ainsi, pour limiter les sources d'erreurs lors de mesures de volumes non sélectif, il est recommandé de réaliser des tests de perçage dans des conditions les plus simples possible. Dans notre cas, il s'agit du test en binaire i-C8 vs 2MP à 185°C et 10 mL/min réalisé avec de l'i-C8 pur. Le volume non sélectif moyen obtenu sous ces conditions est de 45,8 mL, ce qui correspond bien au volume global obtenu sur l'ensemble des tests.

IV.4. Mesure de la variation du débit au cours du temps

A la fin de nos tests de perçage, nous récupérons les données brutes suivantes :

- débit massique global en sortie de colonne, donné par le débitmètre,
- durée réelle du perçage et de l'échantillonnage de la recette,
- compositions surfaciques de chaque vial, données par le chromatographe.

A partir de ces données brutes, il nous est possible de réaliser une exploitation par bilan matière (méthode des moments). Ainsi pour chaque vial, les débits massiques sont convertis en débits molaires et volumiques, et les compositions surfaciques des différents constituants sont converties en fractions massiques et molaires ou en concentrations.

Passage de fraction surfacique à massique :

$$\%masse_i = \frac{\%surface_i / \alpha_i}{\sum_{i=1}^{NC}\left(\%surface_i / \alpha_i\right)} \times 100 \qquad \text{(Eq. 228)}$$

avec, α_i : coefficient de réponse du constituant i
$\alpha_i \approx 1$ pour les C6.

Passage de fraction massique à molaire :

$$\%mol_i = \frac{\%masse_i / MM_i}{\sum_{i=1}^{NC}\left(\%masse_i / MM_i\right)} \times 100 \qquad \text{(Eq. 229)}$$

avec, MM_i = Masse Molaire du constituant i.

NB : il est également possible de passer des fractions massiques à volumiques en remplaçant MM_i par la masse volumique ρ_i du constituant i à la température de la colonne.

Calcul des concentrations molaires :

$$C_i^{Tcol} = \frac{\%mol_i}{\sum_{i=1}^{NC} \%mol_i \times \left(\frac{MM_i}{\rho_i^{Tvol}}\right)} \qquad \text{(Eq. 230)}$$

Passage des débits massiques à molaires et volumiques :

$$Qmol_{total} = \frac{Qmasse_{total}}{\sum_{i=1}^{NC}\left(\%mol_i \times MM_i\right)} \qquad \text{(Eq. 231)}$$

$$Qvol_{total} = Qmasse_{total} . \sum_{i=1}^{NC}\left(\frac{\%mass_i}{\rho_i^{Tcol}}\right) \qquad \text{(Eq. 232)}$$

Le débitmètre utilisé sur notre installation mesure le débit massique en continu en sortie de colonne (une acquisition tous les dixièmes de secondes). Afin de déterminer le débit massique moyen lors d'un échantillonnage, une macro Excel a été mise au point nous permettant de calculer le débit massique correspondant à chaque point de collecte. Nous obtenons alors une courbe de débit "calculé" qui se superpose à la courbe expérimentale. La figure suivante présente un exemple de courbe de débit obtenue lors d'un de nos tests :

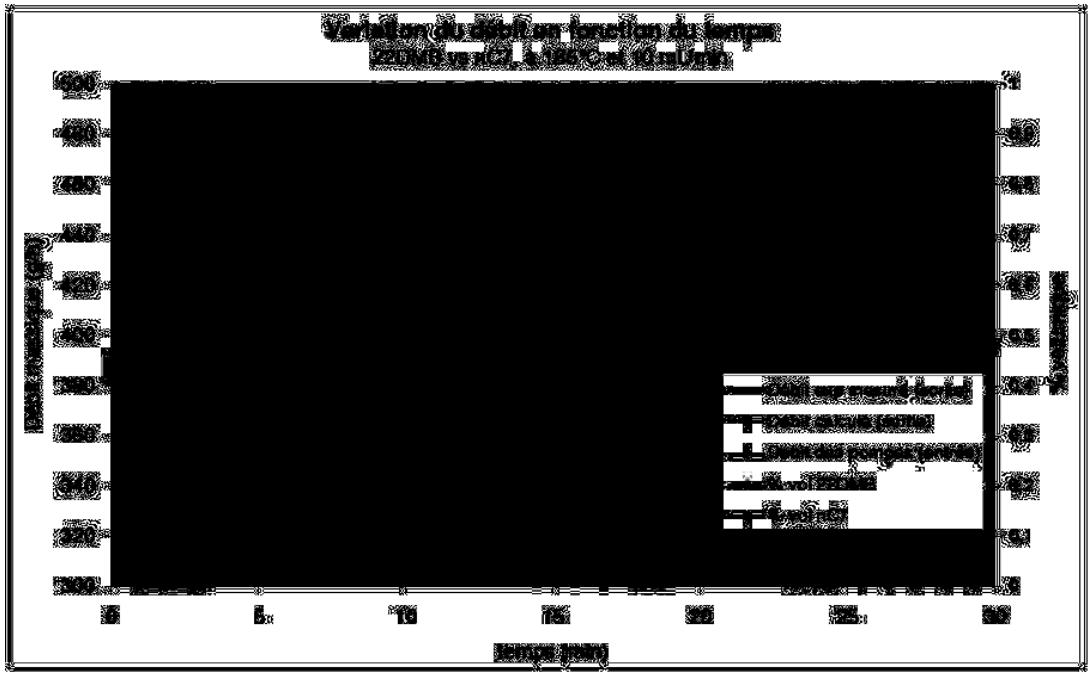


Figure 44 : *Exemple de courbe expérimentale de débit mesuré avec la courbe de débit calculé correspondante.*

Sur la Figure 44, on voit que la courbe de débit calculé (en rouge) se superpose assez bien avec la courbe de débit mesuré (en vert). Les deux courbes seront d'autant plus superposables que la fréquence d'échantillonnage au cours de l'expérience sera importante. Dans notre exemple, nous avons utilisé 30 vials lors de la phase de perçage et 30 vials au cours du déperçage. Lors de nos tests, nous avons pu voir qu'en dessous de 30 vials par phase le débit calculé n'était plus suffisamment précis.

Nous avons également présenté sur ce graphique le débit d'entrée pour les deux phases, fourni par les pompes de charge et de solvant. Comme le débit de sortie atteint un plateau en fin de perçage, nous considérons que cette valeur correspond au débit d'entrée fourni par la pompe, constant au cours du test.

Enfin, il a été constaté, au cours de nos tests de perçage, que l'utilisation de vials bouchés entraîne une perturbation non négligeable du débit en sortie lors des phases de collecte (cf Figure 45). Cette perturbation est due à l'augmentation de la pression dans le vial durant la collecte. En effet, les bouchons étant préalablement vissés, l'air contenu dans les vials est comprimé pendant la collecte de l'effluent.

Rq : Nous rappelons que les vials à bouchons vissés ont été préférés aux vials à bouchons sertis, d'une part pour limiter l'évaporation de nos produits au cours de la collecte, et d'autre part, compte tenu du fonctionnement en cycle de notre installation, pour ne pas avoir à sertir un nombre de vials trop excessif en fin d'expérience.

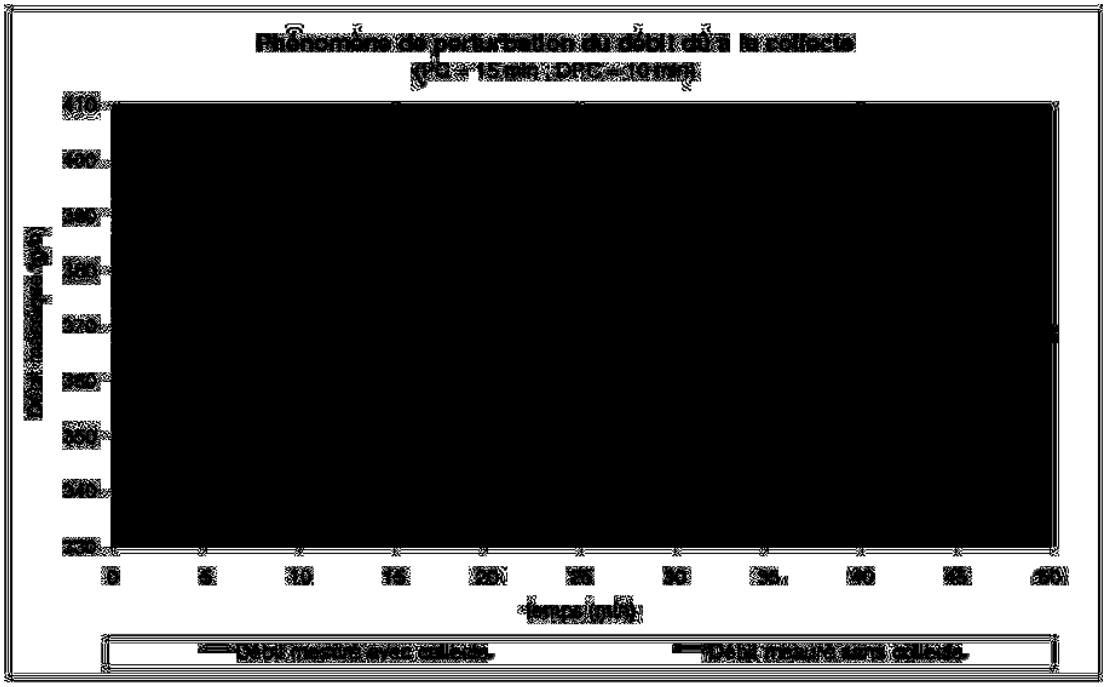


Figure 45 : *Mise en évidence de la perturbation du débit de sortie lors de la collecte*

Pour minimiser cette perturbation, tous les bouchons de vial sont percés manuellement à l'aide d'une aiguille avant utilisation. Bien que cette opération soit longue et fastidieuse, elle permet néanmoins à l'air contenu dans les vials de s'échapper lors de la collecte et donc de réduire sensiblement cette perturbation.

IV.5. Incertitude sur le calcul des quantités adsorbées

Le calcul de l'incertitude sur les quantités adsorbées se fait à partir de l'équation de bilan matière dans notre installation (éq.218). Le volume mort, le volume non sélectif et le débit volumique d'entrée fourni par les pompes sont les paramètres critiques dans le calcul du nombre de molécules adsorbées. Ils représentent nos principales sources d'erreurs, c'est pourquoi ils doivent être mesurés avec précision.

En effet, l'incertitude sur la concentration molaire et sur le débit de sortie des différents constituants dépend (cf éq.230 et 231) :

- de la température dans la colonne (réchauffeurs),
- de la lecture du débitmètre,
- de l'analyse CPG.

Ces trois appareils ayant été validés au préalable (cf § II.3), nous pouvons faire l'hypothèse que les incertitudes liées au débit de sortie (donc au 1er moment, cf éq.215 et 216) et aux concentrations mesurées sont négligeables par rapport à nos deux autres sources d'erreurs.

Erreur sur les volumes mort et non sélectif :

A titre indicatif, une erreur absolue de 1mL sur le volume non sélectif et/ou sur le volume mort entraîne une erreur absolue de $0{,}5*\phi_i^f$ molécules adsorbées/maille de cristaux, soit ± 0,25 molécule/maille pour un constituant pur. En d'autres termes, pour une molécule mono-

branchée dont la quantité adsorbée est d'environ 5 molécules/maille en fin de perçage, l'erreur relative peut atteindre jusqu'à ± 5 %, ce qui reste malgré tout acceptable. En revanche, pour une molécule di-branchée dont la quantité adsorbée est d'environ 2 molécules/maille en fin de perçage, l'erreur relative peut atteindre jusqu'à ± 12 %.

Erreur sur le débit d'entrée du système :

Lors de nos tests de perçage, le débitmètre placé en sortie de colonne nous permet de mesurer l'évolution du débit de sortie en fonction du temps. Le débit d'entrée est, quant à lui, considéré comme étant constant au cours du temps. Ce débit d'entrée n'est pas mesuré directement mais est estimé à partir de la valeur vers laquelle tend le débit de sortie en fin de perçage, c'est à dire lorsqu'il n'y a plus que de la charge dans la colonne (pour un perçage) ou du solvant (pour un déperçage). Ainsi, une erreur de ± 0,05 mL/min sur le débit d'entrée, pour un test de 15 min à 185°C peut également engendrer une erreur de ± 0,25 molécule/maille pour un constituant pur.

En additionnant ces deux principales sources d'erreurs, l'incertitude sur les quantités adsorbées peut être estimée à ± 10 % pour une molécule mono-branchée, et à ± 25 % pour une molécule di-branchée. Ceci entraîne donc une accumulation d'erreurs rendant l'interprétation des calculs difficiles voire impossibles au cours des cycles. Ainsi, même si l'un de nos composés lents tend à s'accumuler dans la silicalite au cours des cycles, il ne nous serait pas possible de mettre en évidence ce phénomène par la méthode des moments. Dans notre étude, cette méthode ne peut donc être appliquée que pour la mesure ponctuelle de quantités adsorbées sur un seul cycle. Ainsi, malgré les efforts importants déjà réalisés pour augmenter la précision de l'appareillage, il sera probablement nécessaire de continuer à améliorer le système, notamment concernant la mesure du débit donné par les pompes.

IV.6. Reproductibilité des cycles

Compte tenu des incertitudes importantes sur le calcul des quantités adsorbées, il est difficile de mesurer expérimentalement une éventuelle accumulation d'un des constituants lents dans la zéolithe par bilan matière sur chaque cycle. La méthode des moments sera donc utilisée essentiellement pour calculer les quantités maximales adsorbées lors des tests de perçage en binaire sur un cycle.

Malgré tout, les courbes de perçages obtenues sont parfaitement similaires (cf Figure 46):

- lors de tests de reproductibilité,
- au cours des cycles, pour des tests ne mettant en jeu que des molécules rapides.

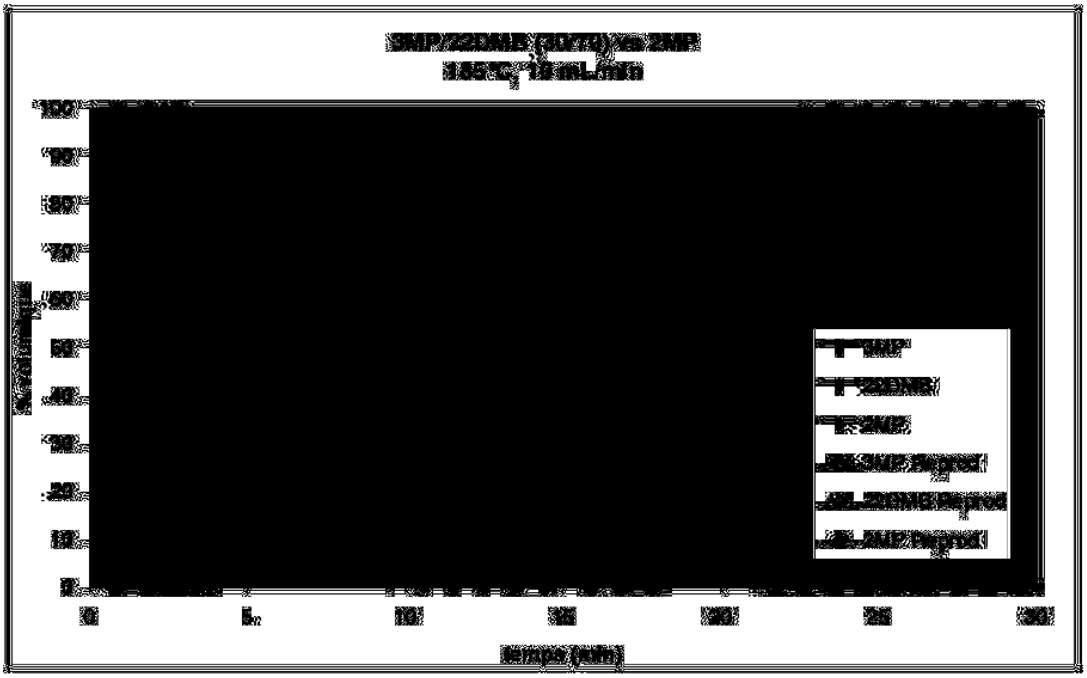


Figure 46 : *Exemple de test de reproductibilité sur un cycle de perçage*

Cette reproductibilité des résultats qui est très satisfaisante est due à la précision élevée des chromatographes utilisés pour déterminer la composition des échantillons (annexe 3c). Cette précision permet par ailleurs de mesurer des écarts de faibles amplitudes entre deux cycles et donc de pouvoir malgré tout interpréter qualitativement nos courbes de perçage (évolution éventuelle au cours de cycles).

IV.7. Influence de l'échantillonnage

Un point important à souligner concerne le nombre de vials utilisé lors de chaque test de perçage. Nous avons pu nous apercevoir que les courbes de perçage étaient très sensibles à la fréquence d'échantillonnage, particulièrement lorsque la variation de concentration est importante. Ainsi, à titre d'exemple, le nombre de molécules désorbées de 2MP pur est d'environ :

- 10 molécules/maille avec 8 vials (pour le test 3MP/22DMB (30/70) vs 2MP)
- 8 molécules/maille avec 15 vials (pour le test 3MP/22DMB (30/70) vs 2MP)
- 6 molécules/maille avec 30 vials (pour le test 3MP/2MP (70/30) vs 2MP)
- 5 molécules/maille avec 45 vials (pour le test 3MP/2MP (70/30) vs 2MP)

Ci-dessous (Figure 47) sont présentés deux exemples de tests de reproductibilités en utilisant des nombres de vials différents.

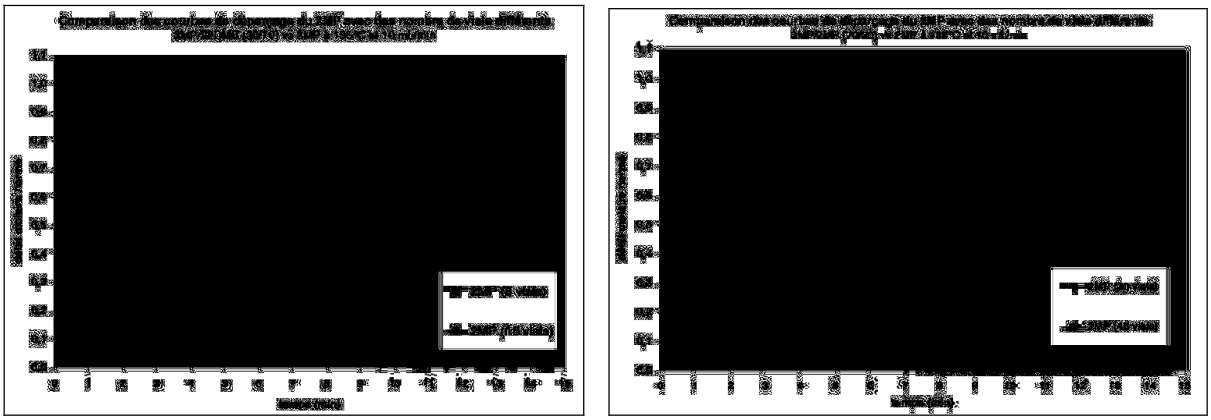


Figure 47 : *Exemple de courbes de perçage à différentes fréquences d'échantillonnage*

Pour améliorer la précision de nos expériences, nous devons donc réaliser des tests avec au moins 45 vials par phase. Une autre solution consiste à augmenter la fréquence d'échantillonnage dans la zone de transfert (au niveau du front de concentration) pour diminuer le nombre de vials et donc le temps d'analyse. La Figure 48 suivante présente des tests similaires de perçage avec de l'i-C8, en utilisant 15, 45 ou 60 vials, comparés avec une courbe dont la fréquence d'échantillonnage est de 30 vials "optimisés" au niveau du front de concentration.

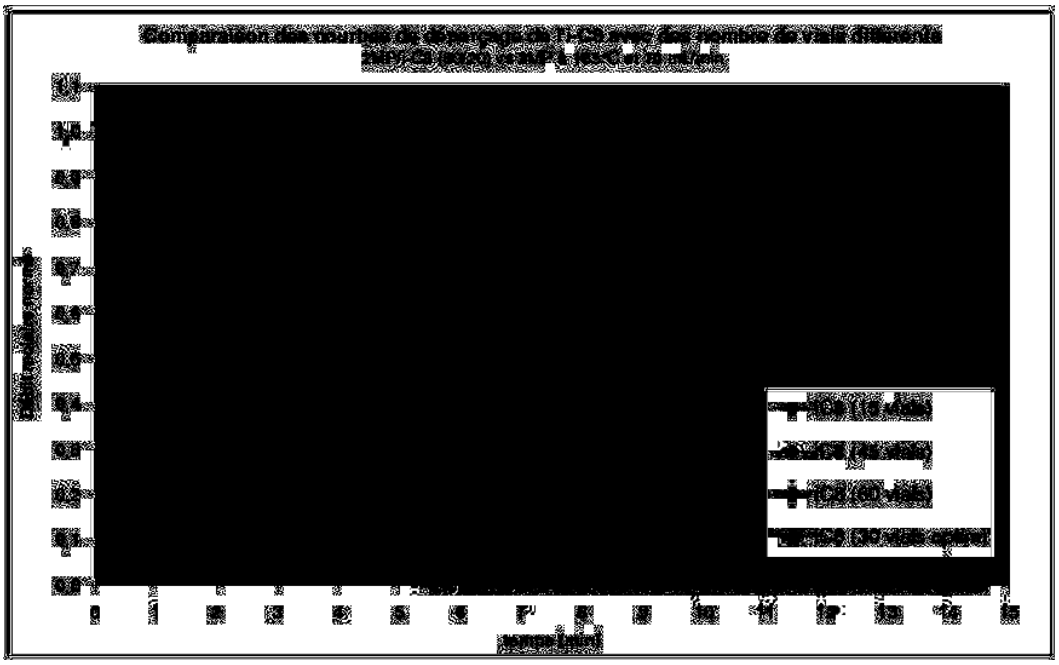


Figure 48 : *Effet de l'augmentation de la fréquence d'échantillonnage au niveau du front de concentration*

Nous constatons une nette différence entre la courbe à 15 vials et les deux autres courbes à 45 et 60 vials, qui sont quasiment superposées. La précision des résultats n'est donc pas améliorée entre 45 et 60 vials. De plus, on constate que le test de perçage réalisé avec seulement 30 vials, en "optimisant" le temps de collecte, se superpose également parfaitement aux deux autres. Cette dernière méthode nous permet donc d'améliorer nos résultats sans pour autant avoir à utiliser un trop grand nombre de vials qui allongent fortement les temps d'analyses.

IV.8. Détermination des différentes résistances au transfert de matière et du nombre de RPAC

La modélisation de notre système passe également par la prise en compte des différentes résistances au transfert de matière dans la colonne. Dans le cas de particules microporeuses, il est souvent admis que la seule résistance limitante au transfert de matière a lieu dans la microporosité, les autres résistances étant considérées comme négligeables. Dans notre étude, nous verrons que ce n'est pas forcément le cas, notamment pour les molécules dites rapides que sont les isomères linéaires et mono-branchés, pour lesquels les résistances macroporeuse et microporeuse sont du même ordre de grandeur.

Les coefficients de transfert de matière aux différentes échelles du lit ont une influence non négligeable sur la sortie de notre modèle. Une estimation précise de ces grandeurs est donc importante afin de ne pas introduire d'erreur lors de l'estimation des paramètres du modèle, en particulier les coefficients de diffusion dans la phase adsorbée.

IV.8.1. Calcul des différentes résistances au transfert de matière dans le lit

IV.8.1.1. Résistance au transfert dans le film externe

Nous avons vu en Partie I, § IV.2.2 qu'il est possible de déterminer la coefficient de transfert de matière dans le film autour d'une particule de la manière suivante :

$$k^f = \frac{Sh.D_m}{d_p} \qquad \text{(Eq. 233)}$$

$$Sh = 2 + 1{,}1.\mathrm{Re}^{0,6}.Sc^{1/3} \qquad \text{(Eq. 234)}$$

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho.u_f^0.d_p}{\mu} \qquad \text{(Eq. 235)}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho.D_m} \qquad \text{(Eq. 236)}$$

$$D_m = 7{,}4.10^{-8}.\frac{(\phi.M)^{1/2}.T}{\mu.v^{0,6}} \qquad \text{(Eq. 237)}$$

Tableau de données (paraffines en C6)
$\rho^{185°C}$ = 450 kg/m^3
$\mu^{185°C}$ = 7,5.10^{-5} Pa.s (1)
M = 86 g/mol
ϕ =1
ν = 140 cm^3/mol (2)
d_p = 8,2.10^{-4} m
8,0.10^{-4} < u_f^0 < 2,8.10^{-3} m/s (3)

Tableau de résultats
4 < Re < 13
D_m = 2,2.10^{-8} m²/s
Sc = 7,5
7 < Sh < 11
1,9.10^{-4} < k^f < 3,0.10^{-4} m/s

Tableau 9 : *application numérique du calcul de la résistance dans le film externe*

(1) La viscosité μ utilisée dans la corrélation de Wilke-Chang [33] permettant d'estimer la diffusivité moléculaire est exprimée en cP. Elle est de 7,5.10^{-2} cP.

(2) ν représente ici le volume molaire de la molécule à sa température normale d'ébullition, exprimée en cm^3/mol, et est de 140 cm^3/mol (ρ ≈ 0,615 g/ cm^3 à P = 1 atm et 60°C).

(3) Dans nos conditions opératoires, nos débits volumiques sont compris entre 3 et 10 mL/min à 20°C (soit entre 4 et 14 mL/min à 185°C)

Le temps caractéristique de la résistance au transfert de matière correspondante est de :

$$0{,}4\ s < \frac{R_p}{3.k^f} < 0{,}7\ s \qquad \text{(Eq. 238)}$$

IV.8.1.2. Résistance au transfert à l'intérieur des macropores

Nous avons vu en Partie I, § IV.2.3 qu'il est possible de calculer la résistance au transfert de matière dans les macropores à partir du rayon des grains R_p égal à 4,1.10^{-4} m, de la porosité macroporeuse ε_p égale à 0.34, et du coefficient de diffusion macroporeux D_p estimé de la manière suivante :

$$D_P = \frac{D_m}{\tau}\ ,$$ τ étant la tortuosité des pores, prise ici égale à 3-4 [123].

Le coefficient de diffusion macroporeux est donc de 6,3. 10^{-9} m²/s et le temps caractéristique de la résistance au transfert de matière dans les macropores est de :

$$\frac{R_p^2}{15.\varepsilon_p.D_p} = 5{,}2\ s \qquad \text{(Eq. 239)}$$

IV.8.1.3. Coefficient de transfert global en phase macroporeuse

Dans notre modèle, nous regroupons l'ensemble des résistances au transfert de matière en phase fluide (phase extra-granulaire et macropores) dans le film autour des grains, en additionnant les temps caractéristiques :

$$\frac{R_p}{3.k^m} = \frac{R_p}{3.k^f} + \frac{R_p^2}{15.\varepsilon_p.D_p} \qquad \text{(Eq. 240)}$$

D'où $$5{,}6\ s < \frac{R_p}{3.k^m} < 5{,}9\ s \qquad \text{(Eq. 241)}$$

Le coefficient de transfert global k^m correspondant, qui est un des paramètres d'entrée du modèle est donc d'environ **$2{,}4.10^{-5}$ m/s**.

IV.8.1.4. Résistance au transfert à la surface du cristal

Dans notre étude, nous faisons l'hypothèse que la résistance au transfert de matière dans le film autour du cristal est négligeable et que toute la résistance se trouve dans les micropores. Nous avons donc estimé arbitrairement que la résistance dans le film autour du cristal peut être considérée comme négligeable pour un temps caractéristique de l'ordre de 10^{-5} s.

Sachant que le temps caractéristique de cette résistance peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{R_c.\varepsilon_p}{3.(1-\varepsilon_p).k^c} = 10^{-5}\ s \qquad \text{(Eq. 242)}$$

Et sachant que le rayon moyen des cristaux R_c est de $0{,}75.10^{-6}$ m, nous obtenons un **coefficient de transfert k^c d'environ $1{,}0.10^{-2}$ m/s**. qui est supérieur de plusieurs ordres de grandeur au coefficient k^m macroporeux

IV.8.1.5. Estimation de la résistance microporeuse

Dans notre modèle, la résistance microporeuse est déterminée à partir de la diffusion intrinsèque de chaque molécule dans le réseau cristallin appliquée au Dusty Gas Model, via l'équation de Maxwell – Stefan. Il est malgré tout possible d'estimer grossièrement cette résistance microporeuse de la même manière que pour la résistance dans les macropores si l'on considère que l'isotherme d'adsorption est linéaire (voir Partie I, § IV.3.3.1). Pour un échange entre deux molécules mono-branchées, cette condition n'entraîne pas une grosse erreur puisque l'isotherme est quasiment linéaire, ce qui n'est pas le cas pour un échange entre molécules mono/di-branchées. Ceci étant, cette estimation peut nous donner un bon ordre de grandeur de la résistance dans le cristal, ce qui devrait être suffisant pour la comparer avec les autres résistances dans le lit.

La pente de l'isotherme d'adsorption K_a peut être reliée à la constante d'adsorption K par la relation suivante :

$$K = \varepsilon_p + (1-\varepsilon_p).K_a \qquad \text{(Eq. 243)}$$

Pour une molécule mono-branchée, la pente de l'isotherme est environ de 0.3, ce qui équivaut à un K d''environ 0.5 (cf Tableau 15). En prenant une même valeur de K pour toutes les molécules, et en prenant des coefficients de diffusion microporeux variant entre 1.10^{-14} m²/s pour les molécules rapides et 1.10^{-17} m²/s pour les molécules lentes, la résistance microporeuse est comprise entre :

$$2{,}5\ s < \frac{R_c^2}{15.\left(\frac{K^2}{K-\varepsilon_p}\right).D_c} < 2500\ s \qquad \text{(Eq. 244)}$$

Ce résultat tend à montrer deux choses :

- d'une part que pour des coefficients de diffusion microporeux de 5.10-15 m²/s, les temps caractéristiques macro et micro-poreux sont du même ordre de grandeur (≈ 5 s). Il serait donc totalement faux de considérer que la seule résistance au transfert de matière a lieu dans le cristal.
- et d'autre part qu'une estimation correcte de nos coefficients de diffusion passe nécessairement par une connaissance assez précise des différentes résistances au transfert de matière à travers le lit.

IV.8.2. Calcul de la HEPT et du nombre de RPAC

IV.8.2.1. Calcul de la HEPT et du nombre de RPAC dans le lit

En règle générale dans les opérations de génie chimique dont la chromatographie, l'écoulement d'un fluide à travers une colonne remplie de particules est représenté par un modèle de type piston avec dispersion axiale. Dans notre étude, les équations de bilan matière dans la phase extra-granulaire ont été écrites à l'aide d'un modèle de réacteurs parfaitement agités continus (RPAC) en série. Plus le nombre de RPAC est important et plus le modèle se rapproche d'un écoulement piston pur dans la colonne.

Il est donc possible de représenter la dispersion axiale dans le lit en calculant un nombre de RPAC équivalent, via la HEPT (Hauteur Équivalente à un Plateau Théorique) de la colonne.

La dispersion axiale D_L est calculée, comme indiqué en Partie I, § IV.1.2, de la manière suivante :

$$D_L = \frac{d_p.u_f^0}{\varepsilon_i.Pe} \qquad \text{(Eq. 245)}$$

$$\varepsilon_i.Pe = 0{,}2 + 0{,}011.\mathrm{Re}^{0{,}48} \qquad \text{(Eq. 246)}$$

Pour un nombre de Reynolds de grain compris entre 4 et 13 dans nos conditions de fonctionnement, le nombre de Peclet sera compris entre 0,76 et 0,82. Le terme de dispersion axiale étant lui compris entre $3{,}0.10^{-6}$ et $9{,}3.10^{-6}$ m²/s.

D'après [2], la HEPT peut être calculée à partir de la dispersion axiale par la relation suivante :

$$HEPT = \frac{2.D_L.\varepsilon_i}{u_f^0} \quad \text{(Eq. 247)}$$

Et le nombre de RPAC est relié à la HEPT sachant que :

$$N_{RPAC}^{col} = \frac{L_{col}}{HEPT} \quad \text{(Eq. 248)}$$

Pour une colonne dont la longueur est de 1 m, nous avons une HEPT qui varie entre 2,0 et 2,2 mm, d'où **un nombre de RPAC compris entre 460 et 500**. Ce nombre de RPAC est assez élevé pour considérer que notre système est quasiment piston. La dispersion axiale est très faible et a donc peu d'influence sur l'étalement de nos fronts de perçage expérimentaux.

IV.8.2.2. Calcul du nombre de RPAC dans le volume mort

De la même manière que pour la colonne, il est possible d'estimer le nombre de RPAC dans le volume mort. Pour cela nous utilisons la méthode de Villermaux pour un tube vide [28]. Pour appliquer cette méthode, il est nécessaire de connaître au préalable le régime d'écoulement dans les lignes mortes.

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho.u.d_t}{\mu} \quad \text{(Eq. 249)}$$

$$u = \frac{Q_v^{185°C}}{\Omega} \quad \text{(Eq. 250)}$$

Les lignes de tube qui composent le volume mort ont un diamètre interne d_t de 1/16ème de pouce, soit de $1{,}59.10^{-3}$ m. La section Ω du tube est donc de $1{,}98.10^{-6}$ m². Le débit volumique à 185°C pouvant varier entre 4 et 14 mL/min, la vitesse du fluide dans le volume mort est comprise entre 0,035 et 0,118 m/s, et le nombre de Re varie donc entre 340 et 1150. L'écoulement étant toujours laminaire, il est possible de calculer la dispersion axiale dans le volume mort de la manière suivante :

$$D_A = \frac{u^2.d_t^2}{192.D_m} \quad \text{(Eq. 251)}$$

La dispersion axiale D_A est alors comprise entre $7{,}4.10^{-4}$ et $8{,}33.10^{-3}$ m²/s.

Nous définissons un nombre P qui a la même signification que le nombre de Pe mais dont la longueur caractéristique est la longueur du tube et non le diamètre de grains :

$$P = \frac{u.L_{mort}}{D_A} \quad \text{(Eq. 252)}$$

avec $P = 2.N_{RPAC}^{Vmort}$

Nous avons pu voir au § IV.2 que le volume mort mesuré à 185°C était de 12,0 mL, et que nous considérions que l'ensemble de ce volume était à la température de la colonne. Ce volume ne correspond pas à un volume "physique" mais bien à un volume mesuré sous

certaines conditions de fonctionnement. De la même manière, la longueur de tube calculée ici ne correspond pas à une longueur de ligne réelle :

$$L_{mort} = \frac{V_{mort}}{\Omega} \qquad \text{(Eq. 253)}$$

Nous avons donc une longueur de ligne de 6.0 m, un nombre P compris entre 85 et 285 et donc **un nombre de RPAC dans le volume mort compris entre 42 et 144**. Nous savons également qu'une partie du volume mort se trouve en amont de la colonne (2 mL), et l'autre partie en aval (10 mL). Il est donc possible de dissocier les RPAC à chaque extrémité de la colonne. Par exemple, pour 42 RPAC au total, nous aurons 7 RPAC en amont et 35 RPAC en aval de la colonne.

V. CONCLUSION

Dans cette partie, nous avons présenté le montage expérimental utilisé au cours de la thèse ainsi que les différentes étapes de sa mise au point. Il a donc été question de la validation de l'ensemble de l'appareillage (pompes, réchauffeurs, débitmètre, chromatographe…). Cette phase de validation est critique dans notre étude car nous avons pu nous apercevoir de la difficulté de mesurer de manière précise des quantités adsorbées dans notre installation, notamment pour les molécules lentes.

Nous avons également vu que les cristaux de silicalite utilisés ont été mis en forme par extrusion à l'aide d'un liant à base de silice. Les paramètres critiques à optimiser lors de cette mise en forme sont le diamètre des extrudés obtenus (0,85 mm) ainsi que le taux de liant appliqué sur les cristaux (21%).

La caractérisation du solide a permis de mettre en évidence la qualité de notre silicalite puisque les différentes analyses effectuées (porosimétrie Hg, N_2, microscopie…) donnent des résultats proches de ceux de la littérature et de la théorie.

La méthode des moments utilisée pour l'exploitation de nos courbes de perçage a ensuite été décrite en écrivant le bilan matière sur la colonne pour chaque composé. Nous avons vu que cette méthode permet de calculer de manière analytique le nombre de moles adsorbées dans le solide. La précision de cette méthode reste malgré tout un point critique qui va dépendre de plusieurs aspects, et notamment de la mesure des volumes morts du système et du volume non sélectif contenu dans la colonne. Un intérêt tout particulier a été porté à la mesure de ces volumes au cours de la thèse afin de limiter au maximum l'incertitude de nos calculs.

Nous avons cependant montré que, malgré les efforts importants réalisés pour augmenter la précision de nos tests, l'incertitude de calcul est encore trop importante (notamment pour les molécules lentes) et entraîne une accumulation d'erreurs au cours des cycles. Dans notre étude, cette méthode n'est donc appliquée que pour la mesure ponctuelle de quantités adsorbées sur un seul cycle.

Enfin, nous avons traité de l'exploitation des courbes de perçage par le modèle en se focalisant sur la détermination des résistances au transfert de matière aux différentes échelles du lit, ainsi que le calcul du nombre de RPAC dans la colonne et dans les volumes morts. Nos calculs montrent que, pour les molécules rapides ($D_c \approx 1.10^{-14}$ m²/s), la résistance globale au transfert de matière dans les macropores est du même ordre de grandeur que la résistance microporeuse. Il serait donc erroné de considérer que la seule résistance au transfert de matière a lieu dans le cristal. Une connaissance rigoureuse des différentes résistances au transfert de matière dans le lit est donc primordiale afin de mener à bien cette étude.

Le calcul du nombre de RPAC dans la colonne nous montre que celui-ci est suffisamment élevé pour considérer que notre système est quasiment piston. La dispersion axiale est très faible et a donc peu d'influence sur l'étalement de nos fronts de perçage expérimentaux.

Nous allons présenter dans la prochaine partie les différents résultats obtenus au cours de la thèse. Nous verrons comment, à l'aide de cette étude expérimentale, il a été possible de calculer et d'estimer simultanément les différents paramètres des molécules rapides et lentes (coefficients de Langmuir, concentrations adsorbées à saturation, coefficients de diffusion…).

Cinquième Partie

Exploitation des Résultats

I. INTRODUCTION

Nous avons vu dans la Partie II qu'il n'était pas possible d'exploiter correctement nos résultats de perçage à partir de la méthode de chromatographie inverse classique en présence d'un composé à cinétique lente. En effet, la présence d'une traînée sur la courbe de sortie en fin de phase de perçage (ou de déperçage) entraîne des erreurs importantes sur le calcul des quantités adsorbées (ou désorbées) et également sur l'estimation des coefficients de diffusion. Il semble donc que les temps caractéristiques de diffusion des composés lents dans le solide soient supérieurs à leur temps de séjour dans la colonne. L'état d'équilibre n'est donc probablement pas atteint en fin de perçage. Pour remédier à cela, et notamment pour mesurer la cinétique de diffusion des composés lents dans la silicalite, nous utiliserons une nouvelle méthode de chromatographie inverse, basée sur un fonctionnement cyclique, méthode que l'on pourrait appeler " chromatographie inverse multi-cyclique".

Les résultats expérimentaux que nous présentons dans ce chapitre sont tous basés sur la réponse d'un lit d'adsorbant à une variation cyclique de la composition de sa charge. Le mode de fonctionnement le plus simple correspond donc aux tests de perçages réalisés sur un seul cycle, qui devient donc un cas particulier de la méthode multi-cyclique Chaque cycle de perçage comprend une phase de perçage (PC) suivi d'une phase de déperçage (DPC). Par convention et dans un souci de simplicité d'écriture, on se réfère toujours à l'adsorption ou à la désorption des composants de la charge. Ainsi :

- lors de la phase de perçage (ou d'adsorption), nous avons adsorption de la charge et désorption du solvant.
- lors de la phase de déperçage (ou de désorption), nous avons désorption de la charge et adsorption du solvant.

L'ensemble des tests qui ont été réalisés au cours de la thèse nous ont permis de déterminer les paramètres cinétiques et thermodynamiques des différents composés. Tout d'abord nous allons présenter les résultats expérimentaux à partir desquels nous avons pu déterminer les paramètres thermodynamiques (q^{sat}, bj) des composés rapides (3MP, 2MP, nC7). Ces tests ne nécessitent pas un fonctionnement de l'installation sur plusieurs cycles puisqu'on atteint un état d'équilibre en fin de perçage. Les coefficients de diffusion des constituants rapides ont également été estimés à partir de ces tests de perçage, en binaire.

Puis nous verrons une estimation des coefficients de Langmuir d'un des constituants lents (23DMB) qui semble se rapprocher d'un état d'équilibre en fin de perçage. Nous discuterons également de la difficulté d'estimer des coefficients de diffusion des composés lents à partir de tests de perçage réalisés sur un seul cycle.

Enfin nous présenterons les résultats expérimentaux des tests réalisés sur plusieurs cycles qui nous ont permis d'estimer les coefficients de diffusion des composés lents (22DMB). Ces tests mettent en évidence l'accumulation du composé lent à l'intérieur de l'adsorbant au cours des cycles. Nous verrons qu'il est alors possible de contrôler la quantité de composé lent adsorbé dans la silicalite en fonction des conditions opératoires (durée des phases d'adsorption et de désorption, composition de la charge, nombre de cycles....).

II. RÉSULTATS DES TESTS SUR UN CYCLE

II.1. Bilan matière dans le cas binaire : Calcul des quantités adsorbées

Pour les tests de chromatographie réalisés en phase liquide, il est admis en général que la vitesse est constante dans la colonne. Dans le cas de tests de perçage en présence de molécules lentes, les phénomènes d'adsorption peuvent être de très faibles amplitudes ce qui nécessite une précision importante de la mesure des quantités adsorbées. Avant de nous intéresser à l'exploitation des différentes courbes de perçage obtenues lors de nos tests, nous allons tout d'abord voir l'influence de la prise en compte de la variation de la vitesse sur le calcul des quantités adsorbées. Pour cela, nous allons étudier le comportement des molécules dans le cas le plus simple, en binaire, c'est à dire lorsque une molécule pure est échangée par un solvant pur dans la colonne.

Pour cette partie, nous allons étudier 3 isomères différents, échangés deux à deux, à 185°C et pour des débits de pompes de 3mL/min (débit volumique à 20°C) :

- le couple 3MP vs 2MP
- le couple 23DMB vs 2MP,
- le couple 23DMB vs 3MP.

II.1.1. Résultats obtenus

Nous avons vu en Partie IV, § IV.1.1 que le bilan matière global dans la colonne pouvait s'écrire de la manière suivante :

$$\underbrace{\mu_1^j.\left(Q_{mol}^{E,j} - Q_{mol}^{S,ini,j}\right)}_{(1)} - \underbrace{\left(V_{mort} + V_{NS}\right).\left(C_f^{E,j} - C_f^{S,ini,j}\right)}_{(2)} = \underbrace{\Delta N_{ads}^j}_{(3)} \qquad \text{(Eq. 254)}$$

Avec (1) : nombre de moles total dans le système, calculé par bilan matière sur la colonne,

(2) : nombre de moles dans la phase fluide, calculé à partir du volume non sélectif et du volume mort,

(3) : nombre de moles adsorbées dans la silicalite.

Le nombre de moles adsorbées dans la colonne est calculé en faisant la différence entre les deux premiers termes de l'eq.254. Ainsi, pour améliorer la précision du terme (3), nous devons apporter une attention toute particulière au débit dans la colonne (pour le terme (1)) et à la concentration de la phase fluide (pour le terme (2)).

L'exploitation des courbes de perçage expérimentales (voir annexe 5), pour les différents couples binaires, nous donne les résultats présentés au Tableau 10.

	(1) Colonne (mol)	(2) Phase fluide (mol)	(3) Phase adsorbée (mol)
	$\mu_1^j.\left(Q_{mol}^{E,j} - Q_{mol}^{S,ini,j}\right)$	$\left(V_{mort} + V_{NS}\right).\left(C_f^{E,j} - C_f^{S,ini,j}\right)$	ΔN_{ads}^j
3MP	0.355	0.306	0.049
2MP	0.345	0.293	0.052
23DMB	0.338	0.303	0.035
2MP	0.342	0.292	0.05
23DMB	0.334	0.304	0.03
3MP	0.346	0.305	0.041

Tableau 10 *: Bilan matière global (en mole) calculé à partir du 1er moment de la courbe*

Ce tableau indique que les termes (1) et (2) sont du même ordre de grandeur. Pour améliorer la précision du terme (3), cela implique de :

- tenir compte de l'écart de densité des différentes molécules en phase fluide,
- tenir compte de la variation de vitesse dans la colonne.

II.1.2. Prise en compte de l'écart de densité des molécules

D'après les données du Tableau 10, il apparaît important de déterminer avec précision le nombre de mole de *j* dans la phase fluide puisque celle-ci constitue entre 85 et 90% du nombre total de mole du système. Ainsi, pour le test 23DMB vs 2MP, un écart relatif de seulement 4% entre les nombres de moles de deux constituants en phase fluide représente un écart relatif de plus de 30% en phase adsorbée.

L'écart observé en phase fluide étant uniquement dû à une différence de densité entre les molécules, il est important de tenir compte du volume molaire de chacune d'elles. Il ne serait donc pas cohérent de modéliser les courbes de perçage en utilisant des volumes molaires identiques pour toutes les molécules.

De plus, il est intéressant d'observer que

- pour le test 23DMB vs 2MP, l'écart absolu de quantité adsorbée entre le 23DMB et le 2MP est compensé quasi-totalement par l'écart entre leurs volumes molaires (cf Tableau 12). En effet, le nombre de moles de 23DMB est plus important en phase fluide mais sa quantité adsorbée est plus faible que pour le 2MP. Ceci induit un nombre de mole global quasi identique pour le 23DMB et le 2MP dans la colonne.

- pour le test 3MP vs 2MP, les quantités adsorbées sont très proches et l'écart observé dans la colonne est principalement dû à la différence de densité en phase fluide.

- pour le test 23DMB vs 3MP, c'est le phénomène inverse, c'est à dire que les densités des deux molécules en phase fluide sont très proches et l'écart observé dans la colonne est principalement dû à la différence de quantité adsorbée.

II.1.3. Prise en compte de la variation de la vitesse

Le nombre de mole global dans la colonne est calculé à partir du 1er moment de la courbe de perçage et à partir du débit molaire de l'espèce *j*. Si l'on observe les contributions de ces deux composantes au perçage et au déperçage, nous obtenons :

	Perçage		Déperçage	
	μ_1^j (min)	$\left(Q_{mol}^{E,j} - Q_{mol}^{S,ini,j}\right)$ (mol/h)	μ_1^j (min)	$\left(Q_{mol}^{E,j} - Q_{mol}^{S,ini,j}\right)$ (mol/h)
3MP	16.25	1.311	16.15	-1.307
2MP	16.24	-1.274	16.18	1.283
23DMB	15.41	1.320	15.90	-1.276
2MP	15.31	-1.319	15.94	1.285
23DMB	15.36	1.321	15.65	-1.280
3MP	15.18	-1.355	15.79	1.315

Tableau 11 *: Valeurs des 1er moment et des débits molaires aux perçages et aux déperçages*

Le 1er moment μ_1^j est toujours identique pour les deux constituants lors d'un test de perçage ou de déperçage (écart inférieur à 1%). Ceci implique que les différences observées sur le terme (1) du Tableau 10 sont uniquement dues à l'écart entre les débits molaires. En conséquence, la variation de débit volumique dans la colonne semble faible mais elle est en fait non négligeable au cours d'un perçage (voir tableau suivant).

		Perçage		Déperçage	
	v_j^{Tcol} (mL/mol) à 185°C	$\left(Q_{mol}^{E,j} - Q_{mol}^{S,ini,j}\right)$ (mol/h)	$\left(Q_{vol}^{E,j} - Q_{vol}^{S,ini,j}\right)$ (mL/min) à 185°C	$\left(Q_{mol}^{E,j} - Q_{mol}^{S,ini,j}\right)$ (mol/h)	$\left(Q_{vol}^{E,j} - Q_{vol}^{S,ini,j}\right)$ (mL/min) à 185°C
3MP	185.7	1.311	4.06	-1.307	- 4.05
2MP	193.2	-1.274	- 4.10	1.283	4.13
23DMB	187.0	1.320	4.11	-1.276	- 3.98
2MP	193.2	-1.319	- 4.25	1.285	4.14
23DMB	187.0	1.321	4.12	-1.280	- 3.99
3MP	185.7	-1.355	- 4.19	1.315	4.07

Tableau 12 *: Valeurs des débits molaires et volumiques aux perçages et déperçages*

Pour le test 23DMB vs 3MP, le débit volumique passe de 4.19 à 4.12 mL/min au perçage, et de 3.99 à 4.07 mL/min au déperçage. Les volumes molaires de ces deux molécules étant très proches (≈ 0.6% d'écart), la variation de débit volumique (de l'ordre de 2%) dans la colonne est principalement due à l'adsorption.

Pour le test 3MP vs 2MP, le débit volumique passe de 4.10 à 4.06 mL/min au perçage, et de 4.05 à 4.13 mL/min au déperçage. Les quantités adsorbées de ces deux molécules étant très proches, la variation de débit volumique dans la colonne est principalement due à la variation de densité de la phase fluide.

Pour le test 23DMB vs 2MP, nous sommes dans un cas particulier pour lequel le débit molaire total est constant lors d'un test de perçage (Q_{mol}^{T} ≈ 1.32 mol/h au perçage et Q_{mol}^{T} ≈ 1.28 mol/h au déperçage). Ceci étant, les volumes molaires de ces deux molécules étant légèrement différents, nous avons également une variation du débit volumique dans la colonne au cours du perçage. Pour ce binaire, la variation du débit volumique est due d'une part à la variation de densité dans la phase fluide, et d'autre part à la différence de quantité adsorbée des deux molécules. L'amplitude de variation du débit, qui est d'environ ± 0,15 mL/min est par conséquent environ deux fois supérieure à celle des autres tests

Pour modéliser correctement les courbes de perçage, il est donc nécessaire de tenir compte de la variation de la vitesse dans le lit.

II.1.4. Conclusion

L'exploitation des courbes de perçage binaire nous montre que notre installation est suffisamment précise pour mesurer des différences de quantités adsorbées de faibles amplitudes entre deux constituants dans la colonne. Pour cela, il est nécessaire de tenir compte, d'une part des variations de débits volumiques, et d'autre part de la variation de la densité dans la phase fluide. Même si ces phénomènes physiques sont très faibles, ils ne sont pas négligeables pour autant. En effet, le volume microporeux total ne représentant que 5 à 10% du volume total de la colonne, on a pu constater qu'une variation de seulement 4% de la concentration de la phase fluide pouvait entraîner une erreur de 30% sur le calcul des quantités adsorbées.

II.2. Tests de perçage avec des composés rapides

II.2.1. Détermination des paramètres thermodynamiques du 2MP et du 3MP

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus pour un échange binaire entre les deux constituants mono-branchés 3MP vs 2MP à 185°C. Ces deux molécules ayant des propriétés physico-chimiques très proches, nous nous attendons à ce que leur isotherme d'échange soit linéaire. Il est cependant important de vérifier la linéarité de cette isotherme afin de pouvoir utiliser le 2nd moment des courbes de perçage pour le calcul de la résistance globale au transfert de matière (cf paragraphe suivant).

Pour cette étude, nous avons réalisé des tests à différents débits avec une charge binaire 3MP/2MP à différentes compositions, le solvant étant du 2MP pur. Les tests effectués sont présentés dans le tableau suivant :

N° test	Charge (% vol à $T°_{col}$)	Solvant (% vol)	Q_{vol} (pompe) (mL/min)	Temps PC (min)	Temps DPC (min)
1	3MP (100)	2MP (100)	10	15	15
2	3MP/2MP (70/30)	2MP (100)	10	15	15
3	3MP/2MP (30/70)	2MP (100)	10	15	15
4	3MP (100)	2MP (100)	5	30	30
5	3MP/2MP (70/30)	2MP (100)	5	30	30
6	3MP/2MP (30/70)	2MP (100)	5	30	30
7	3MP (100)	2MP (100)	3	50	50
8	3MP/2MP (70/30)	2MP (100)	3	50	50
9	3MP/2MP (30/70)	2MP (100)	3	50	50

Tableau 13 : *Tests de perçage binaire 3MP/2MP vs 2MP à différentes compositions et différents débits*

II.2.1.1. Détermination des concentrations adsorbées en corps purs

Les quantités maximales de 2MP et 3MP adsorbables dans la silicalite dans nos conditions opératoires sont déterminées à partir des expériences 1 – 4 – 7. Pour ces tests, à l'état initial l'adsorbant est entièrement saturé en 2MP, tandis qu'à l'état final l'adsorbant est entièrement saturé en 3MP.

NB : En phase liquide, le nombre de molécules adsorbées varie très peu avec la pression. Ainsi, pour les molécules rapides, nous considérons que les quantités maximales adsorbées (en corps purs) correspondent aux quantités adsorbées à saturation de l'adsorbant dans nos conditions opératoires.

La conversion du nombre de moles adsorbées, obtenu par bilan matière, en concentration adsorbée se fait à partir de la masse de tamis contenu dans la colonne et des différentes propriétés du solide (taux de liant, masse d'une mole de maille de silicalite, densité

structurale....). L'ensemble de ces données a été présenté en Partie IV, § IV.3.1. La concentration des composés *j* en phase adsorbée s'exprime, soit en mol/m^3 de cristaux, soit en molécules/maille de cristal (plus souvent utilisé dans la littérature) :

$$q_j = \Delta N_j^{ads} . \frac{\rho_{crist}}{M_{crist}} \qquad \text{(en mol/m}^3\text{)} \qquad \text{(Eq. 255)}$$

$$q_j = \Delta N_j^{ads} . \frac{M_{silicalite}}{M_{crist}} \qquad \text{(en molécules/maille)} \qquad \text{(Eq. 256)}$$

$$\text{avec} \qquad M_{crist} = \frac{M_{tamis}}{1+\tau_{eau}} . \tau_{crist} . (1-\tau_{liant}) \qquad \text{(Eq. 257)}$$

Un exemple de cycle de perçage 3MP vs 2MP en % volumique en fonction du temps est présenté sur la Figure 49a. Ce même cycle est présenté sur la Figure 49b en débit molaire normé en fonction du temps, en superposant les fronts de perçage et de déperçage.

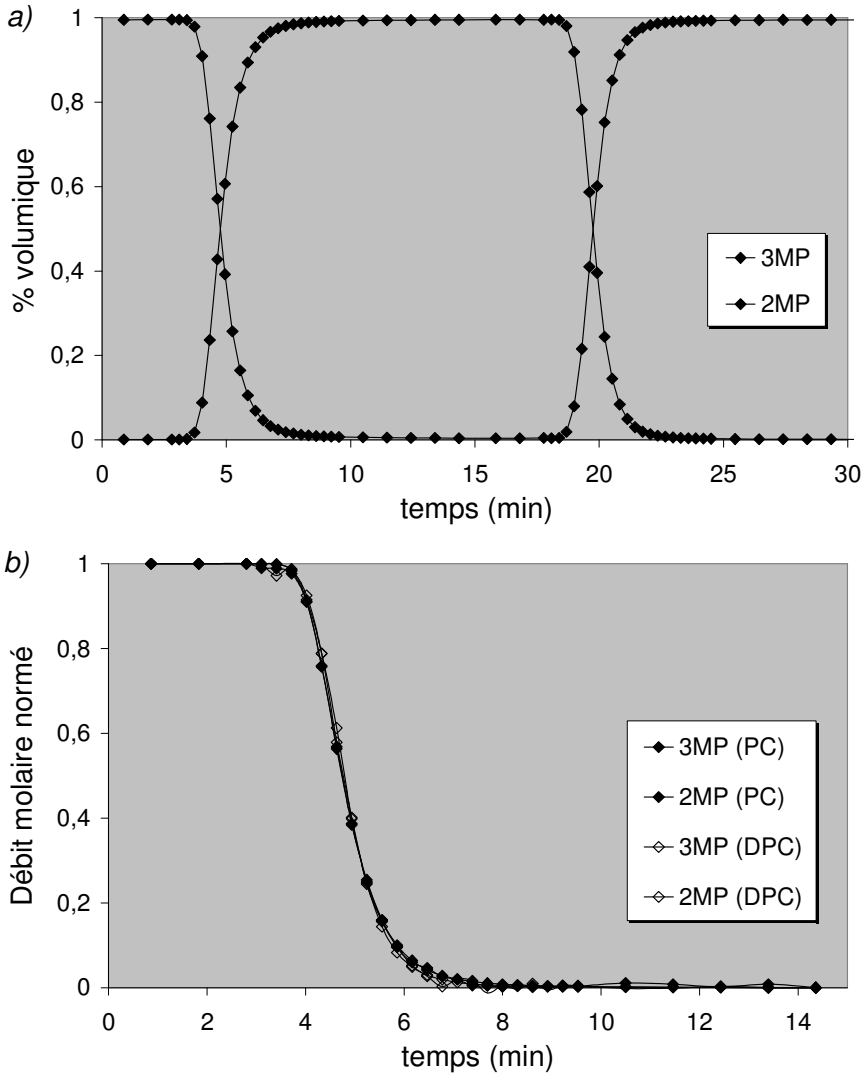


Figure 49 : *Cycle de perçage 3MP vs 2MP à 185°C et 10 mL/min (test 1)*
(a) : % volumique en fonction du temps ; (b) : débit molaire normé en fonction du temps

Comme attendu, les courbes du 3MP et du 2MP au perçage et au déperçage ont la même allure et sont superposables. Ceci signifie bien que l'isotherme d'échange entre les deux composés mono-branchés est linéaire. En effet, comme nous l'avons indiqué en Partie I, § V.2.1.2, le front de concentration dans la colonne dépend de la forme de l'isotherme d'échange. Il n'est identique au perçage et au déperçage qu'à condition que l'isotherme soit linéaire.

Les quantités maximales de 3MP et de 2MP adsorbées dans la silicalite ont été calculées à partir des éq.254 et 256. Les résultats obtenus pour les tests 1 – 4 – 7 sont les suivants :

Test N°	Charge	Solvant	Q_{vol} (mL/min)	3MP (molécules/maille)		2MP (molécules/maille)	
				PC	DPC	PC	DPC
1	3MP	2MP	10	4.8	- 5.2	- 5.6	5.4
4			5	5.0	- 4.8	- 5.4	5.2
7			3	4.8	- 4.6	- 5.2	5.3

Tableau 14 : *Quantités moyennes adsorbées à saturation pour le 3MP et le 2MP au PC et au DPC à différents débits*

NB : Les termes qui apparaissent en négatifs dans ce tableau correspondent aux quantités désorbées lors des tests de perçage.

Il semble d'après ces résultats que le 3MP s'adsorbe 10% de moins que le 2MP. Ceci est probablement du au fait que le groupe méthyle du 2MP se trouve en bout de chaîne et non au centre, l'adsorption de celui-ci peut être légèrement favorisée dans les canaux par rapport au 3MP.

Les valeurs des concentrations adsorbées à saturation utilisés dans le modèle pour les deux mono-branchés sont les suivants :

- q^{sat}(3MP) = 4,8 molécules/maille = 1500 mol/m^3
- q^{sat}(2MP) = 5,3 molécules/maille = 1650 mol/m^3

Il est difficile de comparer nos résultats aux valeurs expérimentales que l'on trouve dans la littérature car celles-ci sont obtenues essentiellement en phase gaz et à faibles pressions partielles [1;14;18;102]. Certains auteurs ont malgré tout utilisés une loi de Langmuir monosite pour modéliser leurs résultats expérimentaux et en déduire des quantités adsorbées à saturation. Ainsi, Jolimaitre [1], Cavalcante [14] et Lemaire [18] obtiennent globalement tous, pour les mono-branchés entre 150 et 200°C, un q^{sat} compris entre 3,0 et 3,7 molécules/maille.

Cette valeur permet de modéliser correctement des quantités adsorbées pour des expériences réalisées à faible pression partielle mais ne constitue en fait pas réellement une quantité adsorbée à saturation. En effet, il est acquis que les alcanes linéaires et mono-branchés s'adsorbent dans la silicalite selon une isotherme de type Langmuir bi-site qui présente un plateau autour de 4 molécules/maille.

Afin de comparer nos résultats avec ceux de la littérature, il est néanmoins possible d'utiliser les isothermes de corps purs de type Langmuir bi-site obtenues par simulation CBMC. Dans notre cas, étant en phase liquide, notre quantité adsorbée à saturation doit correspondre à la quantité maximale adsorbable d'un constituant à une température donnée.

Or, d'après Schenk [109], la concentration maximale adsorbée de 3MP à 190°C, obtenue par simulations CBMC, est de 6,3 molécules/maille. Cette valeur signifie qu'en théorie il est encore possible d'adsorber des molécules dans la silicalite jusqu'à atteindre une pression partielle en 3MP supérieure à 10 000 bar. Cependant, dans nos conditions opératoires, c'est à dire pour une pression de 35 bar, la quantité adsorbée de 3MP à 190°C calculée à partir des paramètres de Schenk est de 4,7 molécules/maille (voir Figure 50), ce qui est en accord avec nos résultats obtenus en corps purs.

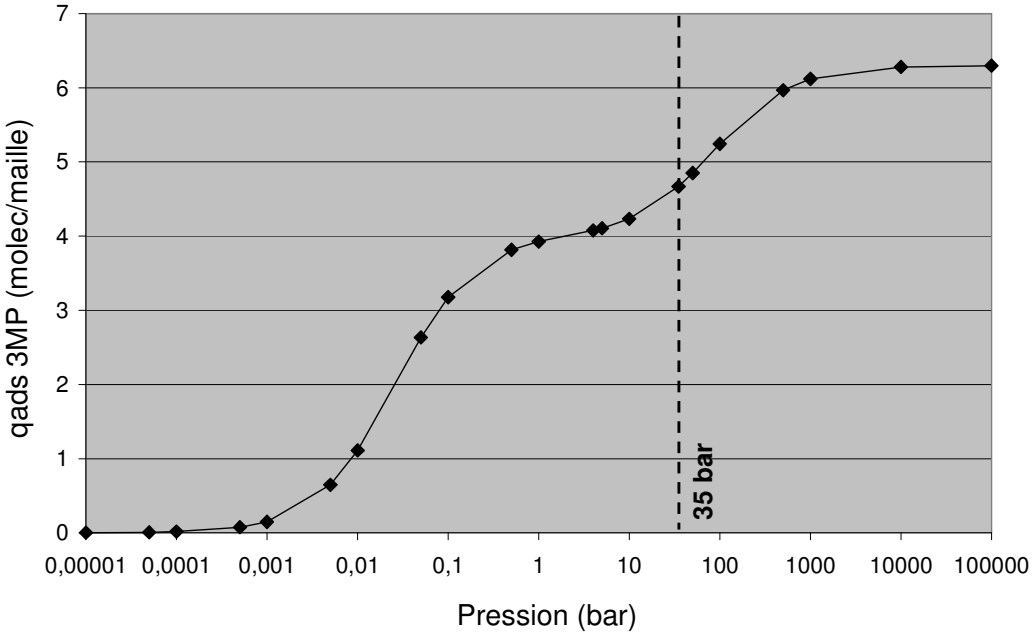


Figure 50 : *Isotherme d'adsorption du 3MP dans la silicalite à 190°C (données de Schenk [109]*

Il est en de même pour les simulations CBMC de Krishna [97] réalisées pour le 2MP à 160°C et dont la quantité maximale adsorbée est de 8,0 molécules/maille ($P > 10^6$ bar). A 35 bar, la quantité adsorbée n'est alors que de 4,1 molécules/maille, valeur qui est d'environ 20% inférieure à notre quantité expérimentale.

On voit malgré tout qu'il est délicat d'extrapoler les courbes obtenues par simulation CBMC et de les comparer de manière cohérente à nos résultats expérimentaux. Il est donc légitime de nous interroger quant à la validité de ces simulations dans notre domaine de fonctionnement.

Une comparaison de nos résultats avec des données de la littérature, obtenues dans nos conditions opératoires est difficile car il existe très peu de résultats expérimentaux sur l'adsorption des alcanes en C6 en phase liquide sur de la silicalite. De plus, les études portent essentiellement sur l'adsorption d'alcanes linéaires à faibles températures [100;122;124;125]. A notre connaissance, il n'existe à vrai dire pas dans la littérature de mesures expérimentales d'adsorption de 2MP et de 3MP en phase liquide sur de la silicalite dans nos conditions opératoires.

II.2.1.2. Isotherme de co-adsorption 3MP/2MP

Afin de valider la linéarité de l'isotherme de co-adsorption entre le 3MP et le 2MP, il est possible de réaliser un certains nombre de tests de perçage avec des mélanges 3MP/2MP de compositions différentes (tests 2 – 3 – 5 – 6 – 8 – 9). Pour ces expériences, à l'état initial

l'adsorbant est entièrement saturé avec le 2MP, tandis qu'à l'état final nous avons co-adsorption des deux mono-branchés.

Un exemple de cycle de perçage 3MP/2MP vs 2MP en % volumique en fonction du temps est présenté sur la Figure 51a. Ce même cycle est présenté sur la Figure 51b en débit molaire normé en fonction du temps, en superposant les fronts de perçage et de déperçage.

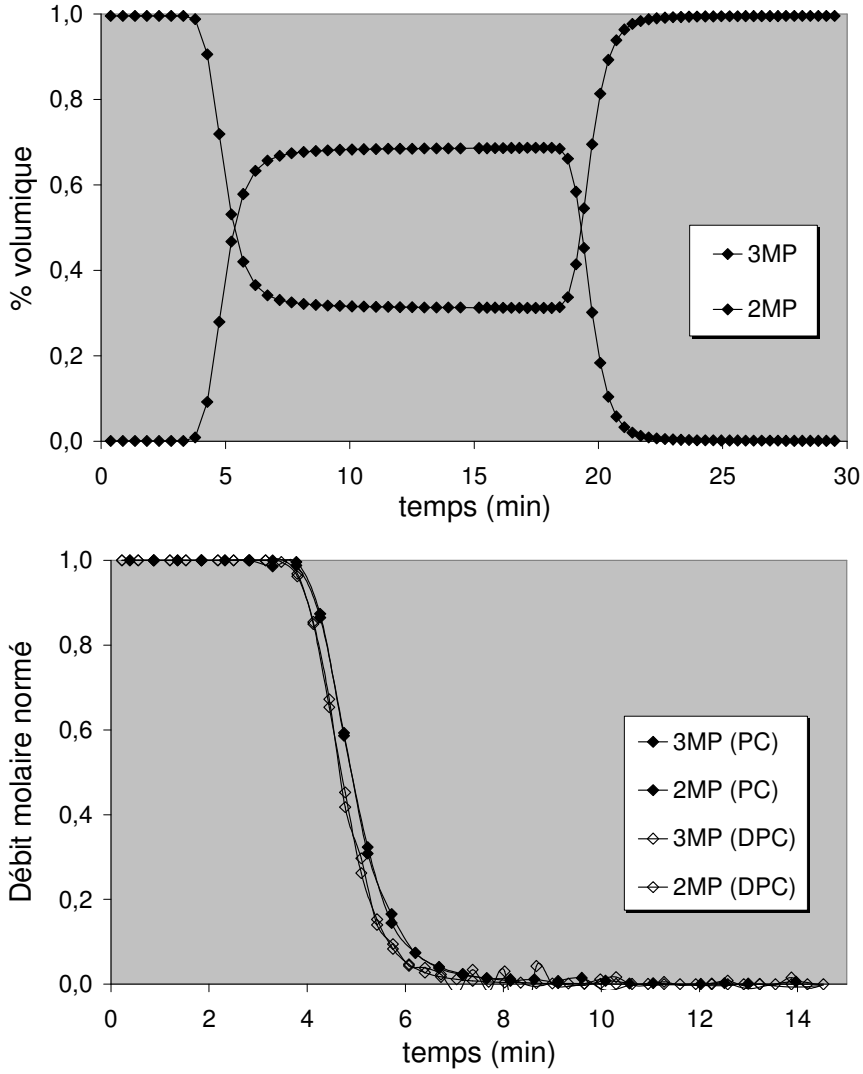


Figure 51 : *Cycle de perçage 3MP/2MP (70/30) vs 2MP à 185°C et 10 mL/min (test 1) (a) : % volumique en fonction du temps ; (b) : débit molaire normé en fonction du temps*

Les fronts de concentrations au perçage et au déperçage sont toujours superposables. De plus, on trouve le même temps de sortie pour toutes les expériences à un débit donné (cf Tableau 15). Ceci signifie que les pentes des différentes droites opératoires $\left(\frac{\Delta q}{\Delta C}\right)$ calculées à partir de l'éq.88 (Partie I) sont égales, et donc que l'isotherme de co-adsorption est linéaire.

NB : Sur la Figure 51b, l'écart entre les temps de sortie au perçage et au déperçage est dû à une fréquence d'échantillonnage différente (30 vials au PC contre 45 vials au DPC).

Test N°	Q_{vol} (mL/min)	μ_1 (min)				K (-)			
		3MP		2MP		3MP		2MP	
		PC	DPC	PC	DPC	PC	DPC	PC	DPC
1	10	4.03	4.03	4.01	4.03	0.52	0.52	0.51	0.52
2	10	4.14	3.95	4.13	3.91	0.51	0.51	0.47	0.46
3	10	3.83	3.89	3.85	3.94	0.45	0.46	0.45	0.47
4	5	8.39	7.90	8.32	7.96	0.52	0.46	0.51	0.47
5	5	8.24	7.85	8.35	7.94	0.51	0.46	0.52	0.47
6	5	8.01	7.82	8.18	7.87	0.50	0.48	0.52	0.48
7	3	13.32	13.29	13.31	13.34	0.50	0.49	0.50	0.50
8	3	13.33	13.21	13.38	13.24	0.49	0.48	0.49	0.48
9	3	13.11	13.11	13.18	12.93	0.49	0.49	0.49	0.48

Tableau 15 : *Temps de sortie et pentes des droites opératoires du 3MP et du 2MP pour les différents tests*

Les quantités adsorbées de 3MP et 2MP dans la silicalite à différentes concentrations ont été calculées par bilan matière. Les résultats obtenus sont les suivants :

Test N°	Charge	Solvant	Q_{vol} (mL/min)	3MP (molécules/maille)		2MP (molécules/maille)	
				PC	DPC	PC	DPC
2	3MP/2MP (70/30)	2MP	10	3.7	- 3.6	- 3.8	3.6
5			5	3.6	- 3.2	- 3.4	3.6
8			3	3.3	- 3.0	- 3.6	3.8
3	3MP/2MP (30/70)	2MP	10	1.2	- 1.5	- 1.9	1.6
6			5	1.5	- 1.4	- 1.6	1.5
9			3	1.4	- 1.3	- 1.6	1.7

Tableau 16 : *Quantités adsorbées de 3MP et de 2MP au PC et au DPC pour les différents tests*

On constate d'après ces résultats que le 3MP s'adsorbe toujours environ 10% de moins que le 2MP pour toutes les concentrations.

L'isotherme de co-adsorption ainsi obtenue est présentée ci-dessous :

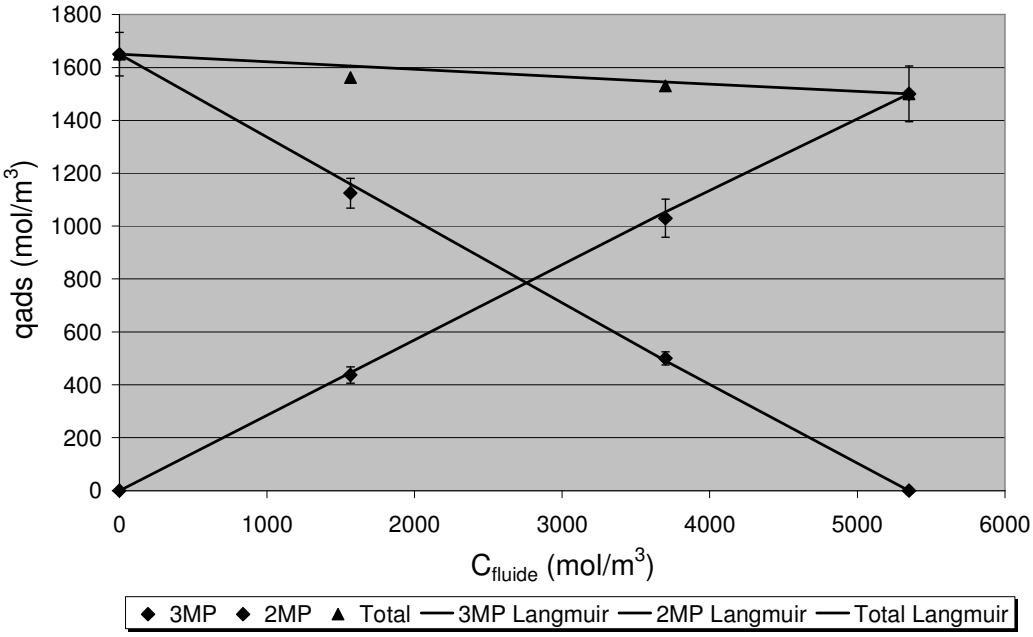


Figure 52 : *Isotherme de co-adsorption du 3MP et du 2MP dans la silicalite à 185°C et 35 bar*

Les deux isothermes de co-adsorption obtenues peuvent être modélisées à partir d'un modèle de Langmuir monosite généralisé. Avec les q^{sat} calculés précédemment, le rapport des paramètres b de Langmuir permettant de représenter ces droites est de :

- b(3MP)/b(2MP) = 1,0

NB : Il est important de rappeler que, étant très proche de la saturation, ce n'est pas la valeur absolue du paramètre b qui est importante mais le rapport b(3MP)/b(2MP), comme nous l'avons indiqué en Partie III § X.2.2.

Bien que les deux mono-branchés ne s'adsorbent pas en quantités parfaitement égales dans la silicalite, ils ont néanmoins les mêmes paramètres b, et donc la même affinité physique avec l'adsorbant. La sélectivité entre les deux mono-branchés est de :

$$\alpha_{3MP/2MP} = \frac{q_{3MP}/C_{3MP}}{q_{2MP}/C_{2MP}} = \frac{q^{sat}_{3MP}.b_{3MP}}{q^{sat}_{2MP}.b_{2MP}} = 0.91 \qquad \text{(Eq. 258)}$$

II.2.2. Détermination des paramètres cinétiques du 2MP et du 3MP

Lorsque l'isotherme est linéaire, il existe deux méthodes pour déterminer les paramètres cinétiques des différents constituants dans un adsorbant.

- à partir des moments de la courbe de perçage (cf Partie I, § V.2.1.3)
- en réalisant une estimation paramétrique à partir d'un modèle.

Dans la littérature, il a été montré que l'estimation paramétrique permettait d'obtenir des résultats plus fiables que la méthode des moments [1]. En effet, pour des problèmes de précision des calculs, on est très souvent obligé de se limiter aux informations contenues dans

les deux premiers moments, alors que la méthode par estimation tient compte de l'ensemble des informations que renferme la courbe.

De plus, comme nous l'avons spécifié précédemment pour le calcul des quantités adsorbées à partir du 1er moment de la courbe, la méthode des moments dans notre étude est sujette à de fortes incertitudes de calculs liées à l'appareillage ainsi qu'au volume très faible de la phase adsorbée dans la colonne.

Enfin, le 2nd moment ne permet d'accéder qu'à la résistance globale et ne permet pas de différencier les processus intervenant dans la résistance au transfert de matière. Cela signifie en pratique que, pour accéder à la résistance microporeuse connaissant les deux premiers moments, il est nécessaire de fixer les valeurs des autres résistances. Pour ce faire, on peut soit utiliser des corrélations de la littérature, soit mesurer par ailleurs la valeur de ces paramètres.

Ceci étant, dans notre étude, l'estimation paramétrique est focalisée exclusivement sur les processus intervenant à l'échelle microporeuse. Nous avons donc également dû utiliser des corrélations pour déterminer les autres résistances au transfert de matière (cf Partie IV § IV.8.1). De plus, la méthode des moments est simple et rapide à mettre en œuvre, elle peut donc être utile pour valider l'ordre de grandeur des résultats obtenus par la méthode du modèle.

II.2.2.1. Détermination des paramètres cinétiques à partir du 2nd moment de la courbe

Nous avons vu en Partie I § V.2.1.3 (éq.92) qu'il est possible, dans le cas d'une isotherme linéaire, de relier les deux premiers moments de la courbe de perçage à l'ensemble des résistances au transfert de matière aux différentes échelles du lit. De plus, comme nous l'avons fait pour l'écriture des équations du modèle en phase extra-granulaire (cf Partie III § III.1), il est possible de décrire l'ensemble du lit d'adsorbant par un modèle équivalent au modèle de RPAC. La colonne est alors décrite par un nombre fini de plateaux théoriques, chaque plateau étant à l'équilibre thermodynamique d'adsorption. On définit ainsi la HEPT de la colonne qui est égale à la longueur de colonne divisée par le nombre de plateaux, et qui correspond à la longueur de lit nécessaire pour atteindre l'équilibre.

La HEPT de la colonne donne une mesure directe de l'ensemble des résistances au transfert contenues dans la colonne. Nous avons vu en Partie IV § IV.8.2.1 (éq.247) qu'il est possible de calculer la HEPT en phase extra-granulaire en ne tenant compte que de la contribution de la dispersion axiale dans le lit. On montre que cette expression peut être généralisée à toutes les résistances dans le lit en reliant la variance (2nd moment centré) et le 1er moment de la courbe de perçage de la manière suivante :

$$HEPT = \frac{\sigma^2}{\mu_1^2}.L_{col} \qquad \text{(Eq. 259)}$$

Ce qui se réécrit à partir de l'éq.92 :

$$HEPT = \frac{2.D_L}{\upsilon_i} + 2.\upsilon_i.\left(\frac{\varepsilon_i}{1-\varepsilon_i}\right).\left(\frac{R_p}{3.k^f} + \frac{R_p^2}{15.\varepsilon_p.D_p} + \frac{R_c^2}{15.\left(\frac{K^2}{K-\varepsilon_p}\right).D_c}\right).\left(1+\frac{\varepsilon_i}{(1-\varepsilon_i).K}\right)^{-2} \qquad \text{(Eq. 260)}$$

La dispersion axiale en phase liquide étant en bonne première approximation directement proportionnelle à la vitesse du fluide, le premier terme du membre de droite de l'éq.260 est constant. Il est donc possible de calculer la résistance globale dans la colonne en traçant la HEPT en fonction de la vitesse interstitielle du fluide.

Calcul du 2nd moment centré dans les volumes morts :

La valeur de HEPT que l'on calcule dans notre étude correspond à la HEPT globale du système comprenant la colonne ainsi que le volume mort. Pour déterminer la HEPT de la colonne seule, il est donc nécessaire de tenir compte de la contribution du volume mort à la dispersion des courbes de perçage. Cette contribution a été calculée à partir de tests de volumes morts réalisés à différents débits. Les 2nd moments centrés moyens obtenus sont de :

Q_{vol} (mL/min)	σ^2_{mort} (min²)
3	0,178
5	0,044
10	0,014

Tableau 17 : *Second moments centrés calculés dans le volume mort*

La HEPT dans la colonne se calcule alors de la manière suivante [82] :

$$HEPT_{col} = \frac{\sigma^2_{col}}{\mu^2_{1,col}}.L_{col} = \frac{\sigma^2 - \sigma^2_{mort}}{\left(\mu_1 - t_{mort}\right)^2}.L_{col} \qquad \text{(Eq. 261)}$$

Estimation de la résistance macroporeuse par la méthode des moments :

La méthode des moments peut également être employée pour mesurer la résistance macroporeuse R_{macro} à partir de tests de perçages à différents débits en présence d'un traceur non-adsorbable. Ces tests nous permettent alors d'accéder, d'une part à la porosité macroporeuse ε_p, qui doit être égale dans le cas d'un non-adsorbable à la constante d'adsorption K dans le grain, et d'autre part au coefficient de diffusion D_p dans les macropores.

La HEPT pour un traceur non-adsorbable s'écrit alors :

$$HEPT_{traceur} = \frac{2.D_L}{\upsilon_i} + 2.\upsilon_i.\left(\frac{\varepsilon_i}{1-\varepsilon_i}\right).\left(\frac{R_p}{3.k^f} + \frac{R_p^2}{15.\varepsilon_p.D_p}\right).\left(1 + \frac{\varepsilon_i}{(1-\varepsilon_i).\varepsilon_p}\right)^{-2} \qquad \text{(Eq. 262)}$$

Cependant, la densité de notre traceur (i-C8) étant très différente de celles des hydrocarbures en C6 à 185°C, la vitesse ne sera pas constante dans la colonne au cours du temps et il n'est pas possible de calculer la HEPT à partir de l'éq. 262. Cette méthode ne peut donc être appliquée que pour des tests de perçage en présence d'un traceur non-adsorbable très dilué dans un solvant (2MP).

Ces tests n'ont cependant été réalisés que pour des débits de pompe de 10 mL/min à partir de charges i-C8/2MP échangées avec du 2MP. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant. Les valeurs de ε_i, ε_p, R_p et k^f sont présentés en Partie IV, § IV.8.1 :

Charge i-C8/2MP	$HEPT_{traceur}$ (cm)	R_{macro} (s)	D_p (m²/s)
10/90	3,0	5,6	$5{,}9.10^{-9}$
10/90	6,2	12,5	$2{,}6.10^{-9}$
20/80	7,7	15,8	$2{,}1.10^{-9}$
20/80	1,3	2,0	$16{,}4.10^{-9}$
20/80	1,7	2,7	$12{,}2.10^{-9}$

Tableau 18 : *Résistance macroporeuse calculée à 10 mL/min à partir de la méthode des moments*

Ces résultats sont assez dispersés et montrent l'ampleur de l'incertitude que génère la méthode des moments ainsi que les erreurs expérimentales dans le calcul des résistances au transfert de matière, et ce particulièrement pour nos conditions d'écoulement qui sont proches d'un piston pur. Ainsi, le coefficient de diffusion macroporeux mesuré à partir d'un traceur non adsorbable varie entre 2.10^{-9} et 16.10^{-9} m²/s. Cette incertitude aurait bien entendu été réduite de manière conséquente si l'on avait présenté les résultats de $HEPT_{traceur}$ en fonction de la vitesse dans la colonne.

Ces expériences n'ont cependant pas été réalisées car les tests de perçage en présence d'un composé non-adsorbable n'avaient pour but de mesurer que le volume non-sélectif de la colonne à partir du 1er moment de la courbe. Les résultats obtenus sont malgré tout du même ordre de grandeur que la résistance macroporeuse calculée par ailleurs à l'aide de corrélations de la littérature (cf Partie IV § IV.8.1). On obtenait alors $\mathbf{D_p = 6{,}3.10^{-9}\ m^2/s}$ et $\mathbf{R_{macro} = 5{,}2\ s}$. Nous prendrons donc ces dernières valeurs pour la suite de nos calculs des résistances microporeuses.

Calcul de la résistance microporeuse des mono-branchés :

La HEPT dans la colonne est calculée à partir de l'éq.261 pour l'ensemble des expériences réalisées en présence uniquement de composés mono-branchés (cf tableau 13). L'ensemble des résultats peut être regroupé sur une même droite pour chaque composé en traçant la HEPT en fonction de la vitesse interstitielle dans la colonne (cf Figure 53).

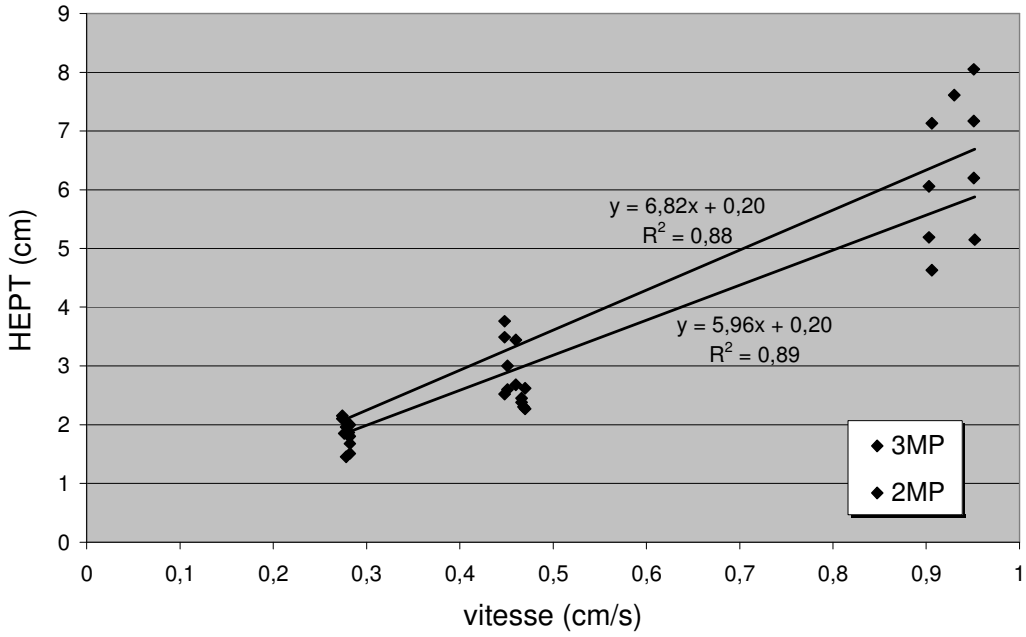


Figure 53 : *Droites HEPT en fonction de la vitesse interstitielle pour le 3MP et le 2MP*

On peut constater encore une fois que cette méthode souffre d'une importante incertitude sur les valeurs de la HEPT pour chaque débit. L'ordonnée à l'origine des droites a été fixée égale à la valeur du paramètre $2D_L/v$ qui est constant quel que soit le débit et égal à 0,2 cm.

Les pentes des droites sont directement proportionnelles à la résistance globale dans le lit. Comme nous l'avons indiqué sur la Figure 53, les pentes des droites sont comprises globalement entre 5 et 8 s pour les deux constituants (droites pointillées). Nous avons donc :

	2MP	3MP
Pente (s)	6,0	6,8
$R_{globale}$ (s)	24,0	27,2
R_{micro} (s)	18,2	21,4
D_c (m²/s)	$1{,}3.10^{-15}$	$1{,}1.10^{-15}$

Tableau 19 : *Détermination des coefficients de diffusion microporeux par la méthode des moments*

Malgré la forte dispersion des résultats obtenus par la méthode des moments, les valeurs de coefficients de diffusion microporeux calculés à partir de l'éq.260 sont assez proches. Conformément à nos attentes, il semblerait que les coefficients de diffusion du 3MP et du 2MP soient identiques.

Conclusion :

La méthode des moments nous donne un premier ordre de grandeur des coefficients de diffusion en phase adsorbée pour les molécules mono-branchées. Cette méthode ne prend cependant en compte que les informations contenues dans les deux premiers moments de la courbe, ce qui la rend très sensible aux incertitudes de mesures. Cette sensibilité est d'autant plus amplifiée que nos conditions d'écoulement dans la colonne sont proches d'un écoulement

piston pur. Pour les composés mono-branchés la résistance microporeuse étant faible et du même ordre de grandeur que la résistance macroporeuse, elle n'entraîne pas une dispersion très importante des courbes de perçage.

Dans notre étude, hormis dans la situation que nous venons de voir, nous effectuerons toujours des échanges de composés dont les isothermes ne sont pas linéaires. Cela nous amène donc forcement à utiliser le modèle pour estimer nos coefficients de diffusion dans le solide. Pour valider notre approche, nous allons donc voir dans la prochaine partie l'estimation des coefficients de diffusion **des deux molécules mono-branchées** via le modèle.

II.2.2.2. Estimation des paramètres cinétiques pour les deux espèces mono-branchées à partir du modèle

Pour pouvoir simuler le comportement du lit et estimer des paramètres cinétiques à partir du modèle, il est nécessaire de connaître :

- les caractéristiques géométriques du lit et des volumes morts (cf Partie IV § II.2 et § IV.2),
- les propriétés physico-chimiques de nos constituants à la température de la colonne,
- les propriétés du solide (cf Partie IV § III.2),
- les différentes résistances au transfert de matière dans le lit (cf Partie IV § IV.8).

L'ensemble des grandeurs nécessaires sont donc introduites dans le modèle, soit de manière explicite (comme la longueur de la colonne ou le volume molaire des molécules), soit de manière implicite (comme le volume non-sélectif introduit via les porosités interstitielle et macroporeuse).

Les tableaux suivants recensent l'ensemble des paramètres introduits dans le modèle permettant de simuler nos courbes de perçage :

Volumes molaires (m^3/mol)				
3MP	2MP	23DMB	22DMB	nC7
$1{,}86.10^{-4}$	$1{,}93.10^{-4}$	$1{,}87.10^{-4}$	$1{,}99.10^{-4}$	$1{,}95.10^{-4}$

Longueurs de colonne et des lignes (m)		
L_{lit}	L_{mort} amont	L_{mort} aval
1,0	$2{,}36.10^{-2}$	$11{,}79.10^{-2}$

Nombre de RPAC dans le lit (NZ) et dans les volumes morts (NZ_{mort})						
NZ	Q_{vol} = 3 mL/min		Q_{vol} = 5 mL/min		Q_{vol} = 10 mL/min	
	NZ_{mort} amont	NZ_{mort} aval	NZ_{mort} amont	NZ_{mort} aval	NZ_{mort} amont	NZ_{mort} aval
450	24	120	15	70	7	35

NB : Le nombre de RPAC dans le lit et dans les volumes morts a été calculé à la Partie IV § IV.8.2.2.

Résistances au transfert (m/s)		Rayons de grain et de cristal (m)		Porosité interstitielle et macroporeuse	
k^m	k^c	R_p	R_c	ε_i	ε_p
$2{,}35.10^{-5}$	1.10^{-2}	$0{,}41.10^{-3}$	$0{,}75.10^{-6}$	0,29	0,34

Tableau 20 : *Ensemble des paramètres introduits dans le modèle, communs à toutes les simulations*

Les longueurs de lignes qui ont été introduites pour les volumes morts en amont et en aval de la colonne correspondent aux longueurs équivalentes qu'auraient les volumes morts si leur section était identique à celle de la colonne. On a donc :

$$L_{mort} = \frac{V_{mort}^{185°C}}{\Omega_{col}} \qquad \text{(Eq. 263)}$$

L'ensemble des paramètres présentés dans le Tableau 20 sont fixés et identiques pour toutes les simulations. Il reste encore un certain nombre de grandeurs à introduire dans le modèle qui seront modifiés selon les simulations. Il s'agit pour partie de conditions opératoires :

- la vitesse en fut vide initiale dans le lit pour les phases de perçage et de déperçage,
- les fractions volumiques de la charge et du solvant,
- les temps de phase de perçage et de déperçage,
- le nombre de cycle,

et pour partie de paramètres du modèle :

- les concentrations adsorbées à saturation (mesurées expérimentalement cf § II.2.1.1),
- les coefficients de Langmuir,
- les coefficients de diffusion dans le cristal.

Les deux derniers paramètres sont ceux que l'on cherche à estimer à partir du modèle. L'estimation paramétrique est effectuée uniquement pour le test 1 (cf Tableau 13).. Les autres expériences ont toutes été simulées à partir du jeu de paramètres obtenu lors de cet unique test.

Les conditions opératoires du test 1 sont les suivantes :

u_f^0 charge (m/s)	Fraction volumique charge ϕ_j^f (-)		Temps PC (s)
$2{,}72.10^{-3}$	3MP	2MP	898
	0,9963	0,0035	
u_f^0 solvant (m/s)	Fraction volumique solvant ϕ_j^f (-)		Temps DPC (s)
$2{,}78.10^{-3}$	3MP	2MP	898
	0,0009	0,9947	

Tableau 21 : *Paramètres utilisés pour le test 3MP vs 2MP à 10 mL/min*

NB : les fractions volumiques très faibles de 2MP dans la charge et de 3MP dans le solvant représentent les impuretés des produits utilisés.

Pour cette estimation, nous avons donc 4 paramètres à déterminer, à savoir les b et les D des deux mono-branchés. Or, comme nous l'avons vu en Partie III, § X.2.2, les coefficients de Langmuir ne peuvent pas être estimés indépendamment à saturation. Sur la Figure 54, nous faisons également apparaître le paramètre α ("Alpha") de vitesse relative que nous avons présenté en Partie III, § IV. Ceci nous permet de comparer la variation de vitesse expérimentale à celle calculée par le modèle.

Le jeu de paramètres que l'on obtient pour les deux mono-branchés est présenté dans le tableau suivant :

	Résultats des tests en corps purs	Paramètres estimés par le modèle	
	q^{sat} (mol/m^3)	b(3MP)/b(2MP)	D (m²/s)
3MP	1500	1,0	$3{,}6.10^{-15}$
2MP	1650		$2{,}1.10^{-15}$

Tableau 22 : *Paramètres thermodynamiques et cinétique estimés pour le 3MP et le 2MP*

Les résultats de la simulation sont présentés sur la figure suivante :

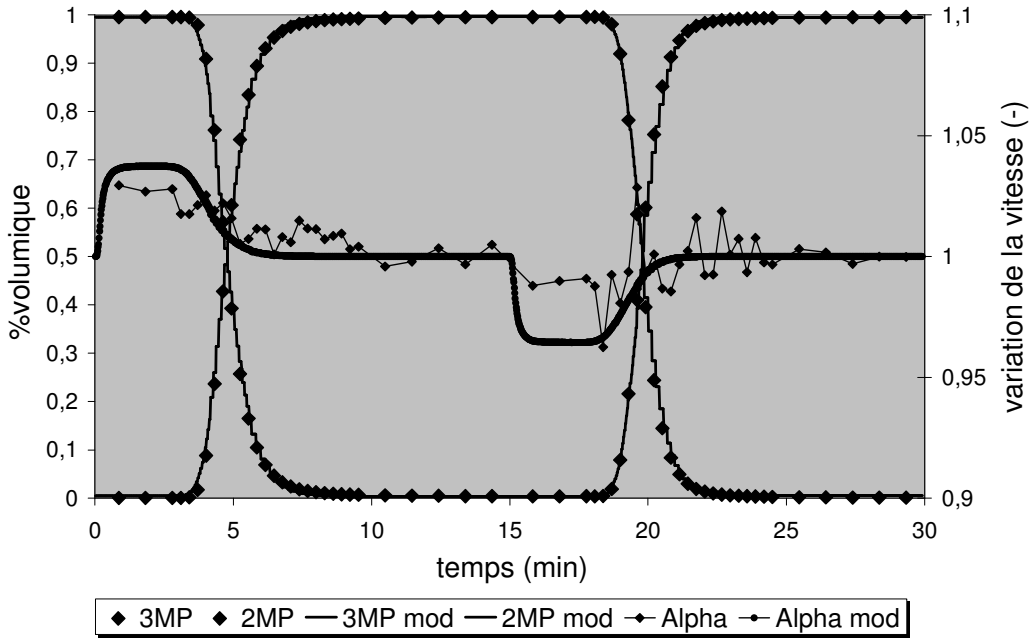


Figure 54 : *Courbes de perçage expérimentales et simulées pour le test 3MP vs 2MP à 10 mL/min,*

On peut constater sur la Figure 54 que le modèle permet de représenter très convenablement le comportement du lit, aussi bien concernant les fractions volumiques en phase fluide que la variation de la vitesse. De plus, étant donné l'incertitude expérimentale, les valeurs de D(3MP) et D(2MP) que l'on obtient sont du même ordre de grandeur que celles calculées par la méthode des moments. La cinétique du 3MP semblant être légèrement plus

rapide que celle du 2MP. Il semble donc que le 3MP s'adsorbe légèrement moins, mais qu'il diffuse légèrement plus vite que le 2MP. Ces deux effets combinés se compenseraient et amèneraient à une superposition de leurs courbes de perçages.

Cependant, les écarts entre les paramètres des deux mono-branchés ne sont pas suffisamment importants pour pouvoir conclure de manière certaine à ce sujet. Nous présentons d'ailleurs ci-dessous les effets des coefficients de diffusion et des paramètres de Langmuir sur les courbes de perçage.

Influence des coefficients de diffusion :

L'estimation paramétrique des composés mono-branchés a été rendue délicate car leurs résistances microporeuses sont très faibles (du même ordre de grandeur que la résistance macroporeuse). En effet, on a pu constater que l'influence des coefficients de diffusion sur la courbe de perçage est faible pour des valeurs proches de 5.10^{-15} m²/s (R_{micro} = 5 s). La diffusion microporeuse ne contribue alors qu'à environ 50 % de la résistance globale au transfert de matière dans la colonne.

Pour les molécules mono-branchées, nous sommes donc presque à la limite de l'estimabilité de nos paramètres. La figure suivante présente l'influence du coefficient de diffusion sur la courbe de perçage.

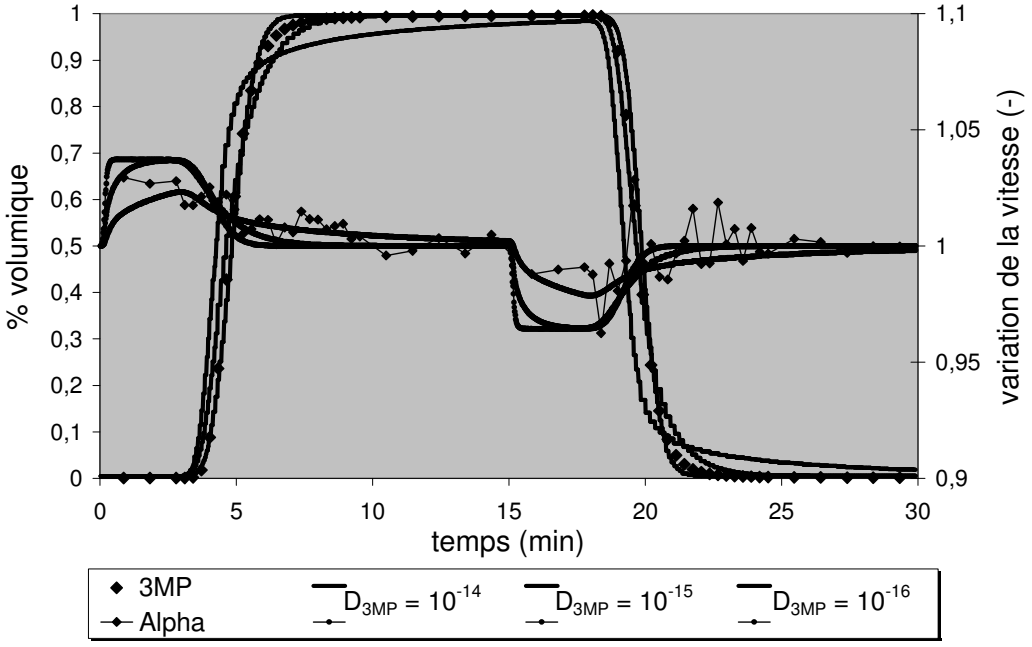


Figure 55 : *Influence du coefficient de diffusion sur la courbe de perçage du 3MP*

Pour des coefficients de diffusion supérieurs à 5.10^{-14} m²/s (R_{micro} = 0,5 s), la résistance au transfert de matière dans les micropores devient négligeable. Comme nous pouvons le constater sur la Figure 55, les fronts de concentrations au perçage et au déperçage sont très raides pour des valeurs de coefficients de diffusion de 10^{-14} m²/s. Au-delà de cette valeur, les coefficients de diffusions microporeux n'ont alors quasiment plus d'influence sur l'étalement des fronts de concentration.

Pour des coefficients de diffusion inférieurs à 5.10^{-16} m²/s (R_{micro} = 50 s), le transfert de matière dans les micropores contribue pour plus de 90 % à la résistance globale dans la colonne. L'étalement du front est alors plus important et présente une traînée en fin de perçage (Figure 55).

Influence des coefficients d'équilibre :

Les coefficients d'équilibre influent à la fois sur l'étalement des fronts de perçage et sur le temps de sortie moyen des différents constituants. Ce paramètre traduit l'affinité d'une molécule pour l'adsorbant. Plus la valeur de b est élevée, plus la molécule s'adsorbe de manière favorable sur le solide et plus elle sort tard de la colonne. L'influence du rapport des b est présentée sur la figure suivante :

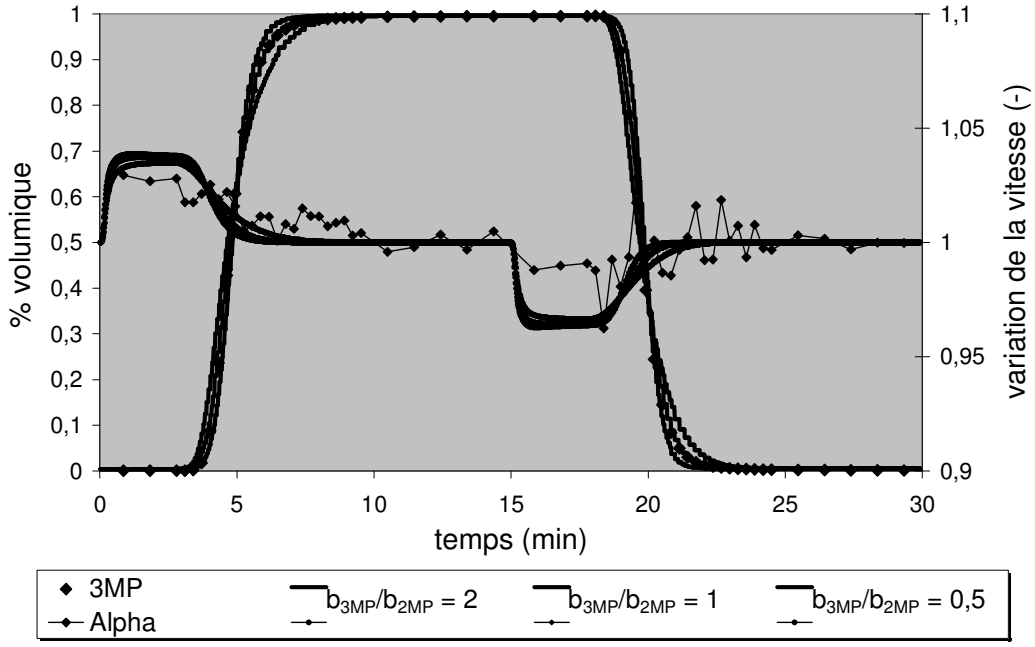


Figure 56 : *Influence du coefficient de Langmuir sur la courbe de perçage du 3MP*

Lorsque l'on prend une valeur de b deux fois plus faible pour le 2MP par rapport au 3MP, on s'aperçoit que le 3MP "chasse" facilement le 2MP de la colonne au perçage, alors que lors du déperçage le 2MP a du mal à chasser le 3MP. Ceci se traduit par le fait que le front est plus compressif au perçage et plus dispersif au déperçage. On dit alors que le 3MP a une adsorptivité supérieure à celle du 2MP.

Lorsque l'on prend une valeur de b deux fois plus élevée pour le 2MP par rapport au 3MP, c'est exactement le phénomène inverse que l'on observe.

Dans le cas d'un échange entre les deux composés mono-branchés, les fronts de perçage et de déperçage ont tous les deux la même allure, ce qui traduit bien le fait que ces deux molécules ont des paramètres b identiques.

L'influence des b sur les courbes de perçage reste malgré tout assez faible pour les tests de perçage en binaire. Il est alors assez difficile de les estimer correctement à partir de ce type de tests. Nous verrons par la suite que les coefficients de Langmuir peuvent être estimés de manière plus précise lorsqu'un phénomène de "roll-up" apparaît sur les courbes de perçage.

Evolution de la concentration en phase adsorbée en fonction du temps :

Parallèlement au calcul des fractions volumiques en phase fluide, le modèle nous permet de calculer la concentration en phase adsorbée au cours du temps. Nous obtenons alors une pseudo courbe de perçage qui simule le comportement des molécules à l'intérieur du solide.

Les concentrations moyennes de chaque molécule en phase adsorbée à la sortie du lit sont calculées à chaque temps à l'aide de la formule suivante :

$$\overline{q_i} = \left(\frac{3}{R_c^3} \right) \int_0^{R_c} r_c^2 . q_i . dr_c \qquad \text{(Eq. 264)}$$

Les résultats obtenus montrent qu'on atteint un état stationnaire en fin de perçage et que l'adsorbant retrouve son état initial en fin de cycle (cf Figure 57). De plus, la concentration totale dans le solide en fonction du temps a également été tracée sur cette figure. Ceci nous permet de vérifier que la condition de saturation est toujours respectée dans le cristal. Les deux molécules ayant des q^{sat} différents, la saturation du solide est plus faible pour le 3MP que pour le 2MP.

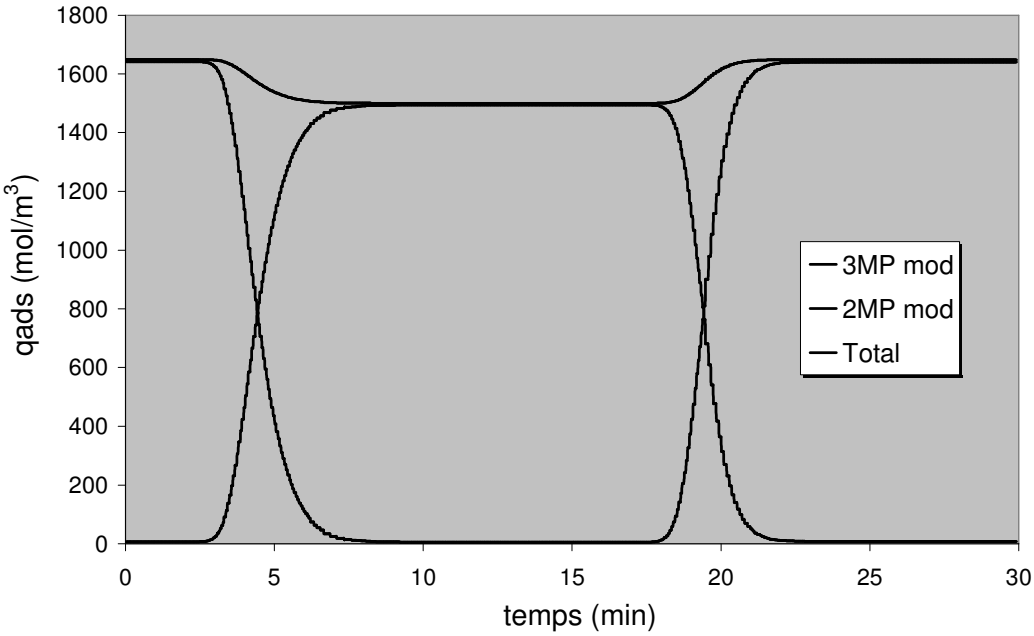


Figure 57 : *Concentration de la phase adsorbée simulée par le modèle en fonction du temps*

II.2.3. Vérification des paramètres estimés pour le 3MP et le 2MP

Après avoir effectué l'estimation paramétrique à partir du test binaire 3MP échangé avec du 2MP à 10 mL/min, il est possible en théorie de simuler l'ensemble des expériences réalisées avec ces deux constituants. Les tests de perçage 2 à 9 ont donc tous été simulés en utilisant les paramètres précédents. Nous ne présentons pas ici l'ensemble des résultats obtenus, mais seulement les deux autres expériences réalisées en binaire à 3 et 5 mL/min. Les autres simulations sont présentées en annexe 6.

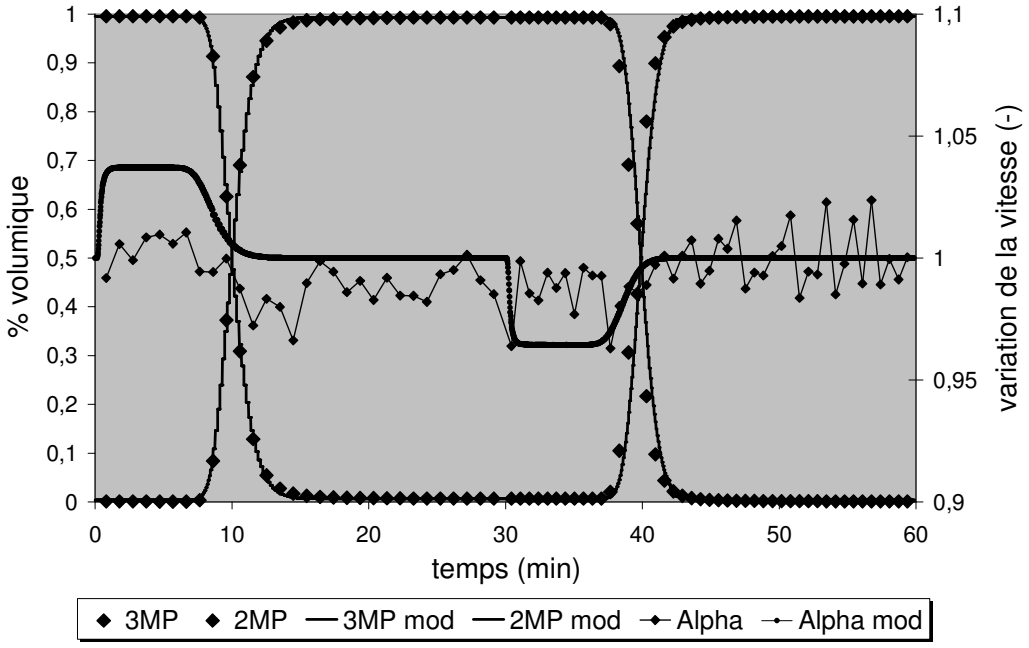


Figure 58 : *Courbe de perçage simulée pour le test 3MP vs 2MP à 5 mL/min, comparaison avec les valeurs expérimentales*

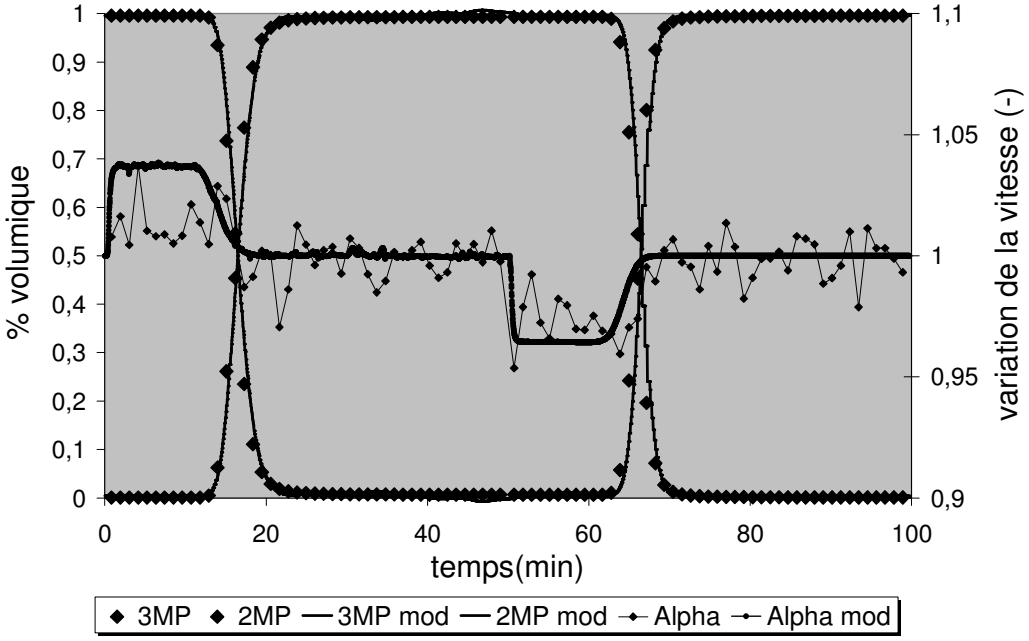


Figure 59 : *Courbe de perçage simulée pour le test 3MP vs 2MP à 3 mL/min, comparaison avec les valeurs expérimentales*

Nous pouvons constater que les simulations des courbes binaires 3MP/2MP donnent des résultats très satisfaisants pour l'ensemble des conditions opératoires, ce qui nous permet de valider le jeu de paramètres estimé dans cette première partie.

II.2.4. Détermination des paramètres du nC7

Au cours de notre étude, en plus des composés mono-branchés, nous avons utilisé du nC7 qui est également une molécule rapide. Les molécules linéaires ayant des affinités plus grandes pour la silicalite que les molécules mono-branchées, il est intéressant d'observer le comportement des molécules di-branchées en présence de nC7.

Tout comme pour le 2MP et le 3MP, des tests de perçage en binaire avec du nC7 pur échangé avec l'un des deux mono-branchés ont été réalisés. Ces tests nous permettent alors de déterminer :

- le q^{sat} du nC7 (bilan matière en utilisant le 1er moment de la courbe),
- le b et le D du nC7 (par estimation paramétrique).

II.2.4.1. Détermination des concentrations adsorbées à saturation

Les quantités maximales de nC7 adsorbables dans nos conditions opératoires sont déterminées à partir des deux expériences en binaire 3MP vs nC7 (test 10) et 2MP vs nC7 (test 11) à 10 mL/min. Ces deux cycles sont présentés en % volumique en fonction du temps sur les Figures 60a et 61a, et débit molaire normé en fonction du temps, en superposant les fronts de perçage et de déperçage sur les Figures 60b et 61b.

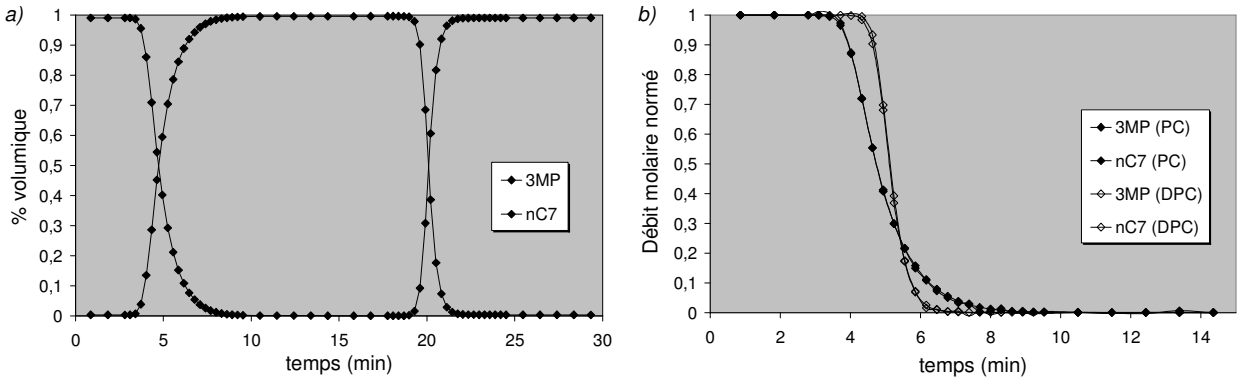


Figure 60 : *Cycle de perçage 3MP vs nC7 à 185°C et 10 mL/min (test 10)*
(a) : % volumique en fonction du temps ; (b) : débit molaire normé en fonction du temps

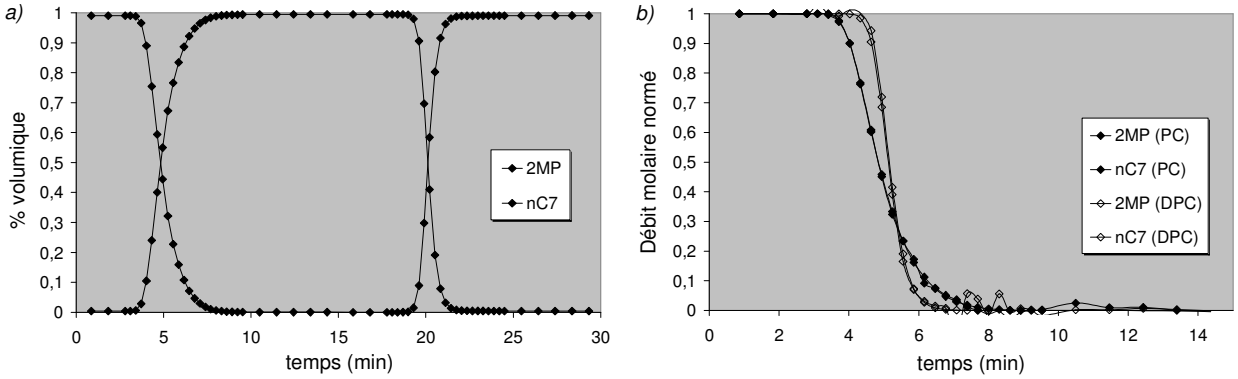


Figure 61 : *Cycle de perçage 2MP vs nC7 à 185°C et 10 mL/min (test 11)*
(a) : % volumique en fonction du temps ; (b) : débit molaire normé en fonction du temps

Les courbes obtenues pour ces deux expériences sont parfaitement identiques (Figures 60a et 61a), ce qui signifie, encore une fois, que le 2MP et le 3MP se comportent de la même manière vis-à-vis du nC7. En revanche, les courbes du nC7 ne se superposent pas à celles des deux mono-branchés. Ceci signifie que l'isotherme d'échange linéaire/mono n'est pas

linéaire. De plus, on constate que le nC7 se désorbe selon un front légèrement dispersif et s'adsorbe selon un front compressif. Au vu de la forme des fronts de concentration, on peut en déduire que le nC7 est donc un composé de plus haute adsorptivité que les mono-branchés. L'isotherme d'échange du nC7 sera donc favorable.

La quantité maximale de nC7 adsorbée dans la silicalite est de :

- $q^{sat}(nC7) = 4,2$ molécules/maille = 1300 mol/m^3

Encore une fois, il existe très peu de données d'adsorption du nC7 dans la littérature dans nos conditions opératoires. Tout comme pour les mono-branchés, il est néanmoins possible d'utiliser les isothermes de corps purs de type Langmuir bi-site. Ainsi, d'après Millot [107], la concentration maximale adsorbée de nC7 à 200°C est de 7 molécules/maille. Cependant, pour une pression de 35 bar, la quantité adsorbée de nC7 calculée à partir des paramètres de Millot est de 5,1 molécules/maille (voir Figure 62), soit une valeur supérieure d'environ 20% à notre résultat obtenu par bilan matière.

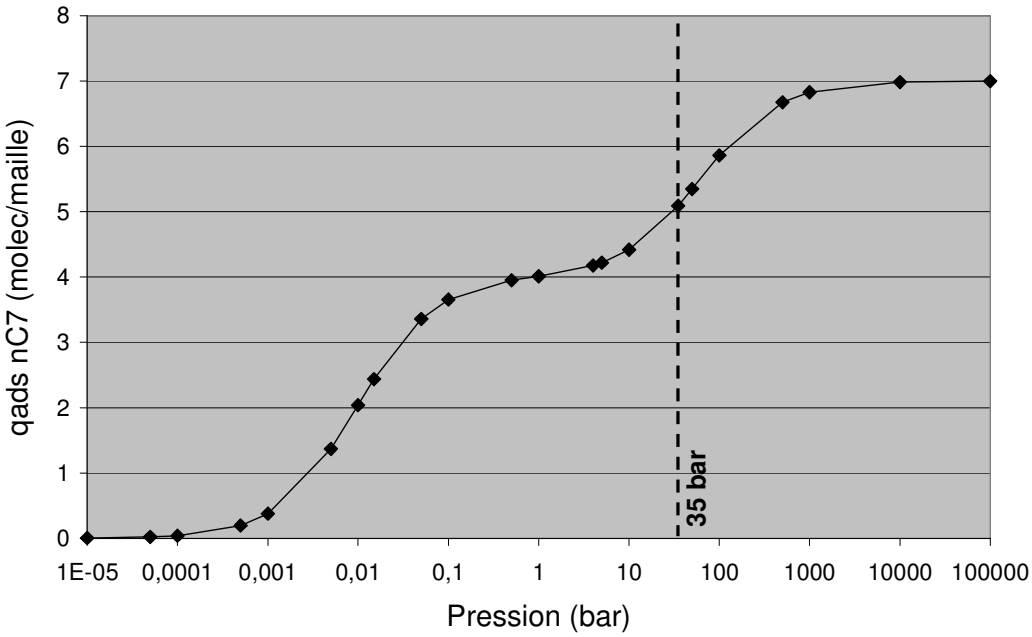


Figure 62 : *Isotherme d'adsorption du nC7 dans la silicalite à 200°C (données de Millot [107])*

Il est difficile de comparer nos résultats obtenus expérimentalement avec ceux de la littérature obtenus par simulations CBMC. Ceci étant, il est intéressant et surprenant de remarquer que dans notre cas, le nC7 semble s'adsorber légèrement moins que les mono-branchés alors que les simulations CBMC semblent montrer l'inverse (cf Figure 50). Ce phénomène a cependant déjà été mentionné dans la littérature [93] et semble être dû au fait que la longueur de chaîne du nC7 est légèrement supérieure à la longueur des canaux de la silicalite.

II.2.4.2. Estimation des paramètres b(nC7) et D(nC7) par le modèle

Pour les besoins de cette étude, il n'a pas été jugé nécessaire de réaliser une campagne de tests 3MP/nC7 vs 2MP à différentes concentrations en nC7 afin de reconstituer expérimentalement les isothermes de co-adsorption. Les paramètres de Langmuir du nC7 ont donc été uniquement estimés à partir du modèle.

L'estimation a été réalisée à partir du cycle 3MP vs nC7 à 10 mL/min dont les grandeurs d'entrée du modèle sont les suivantes :

u_f^0 charge (m/s)	Fraction volumique charge ϕ_j^f (-)		Temps PC (s)
$2{,}73.10^{-3}$	3MP	nC7	898
	0,9965	0,0035	
u_f^0 solvant (m/s)	Fraction volumique solvant ϕ_j^f (-)		Temps DPC (s)
$2{,}54.10^{-3}$	3MP	nC7	898
	0,0100	0,9900	

Tableau 23 : *Paramètres utilisés pour le test 3MP vs nC7 à 10 mL/min*

Les paramètres du 3MP sont fixés aux valeurs déterminées précédemment et sont rappelés dans le tableau suivant, avec le jeu de paramètres que l'on obtient pour le nC7 :

	Résultats des tests en corps purs	Paramètres estimés par le modèle	
	q^{sat} (mol/m^3)	b(nC7)/b(3MP)	D (m²/s)
3MP	1500	2,4	$3{,}6.10^{-15}$
nC7	1300		$7{,}3.10^{-15}$

Tableau 24 : *Paramètres thermodynamiques et cinétique estimés pour le nC7*

La valeur estimée du coefficient de diffusion du nC7 est à prendre avec précaution car nous nous rapprochons encore un peu plus de la limite d'estimabilité de nos paramètres cinétiques. En effet, pour des coefficients de diffusion supérieurs à 5.10^{-15} m²/s, la résistance microporeuse devient inférieure à la résistance macroporeuse.

Les résultats de l'estimation sont présentés sur la figure suivante :

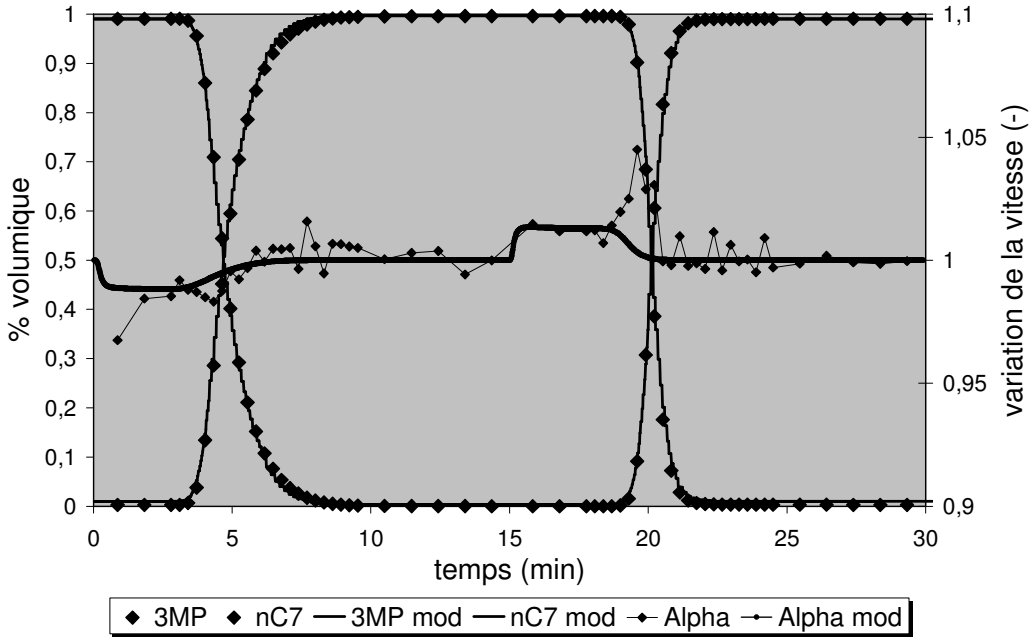


Figure 63 : *Courbe de perçage simulée pour le test 3MP vs nC7 à 10 mL/min, comparaison avec la courbe expérimentale*

NB : On observe un pic sur la courbe de variation de la vitesse relative au cours du déperçage. Ceci est en fait un simple artefact de mesure dû au fait qu'il y a un léger décalage de temps entre la mesure du débit massique et la collecte de l'échantillon. Ce phénomène est observé avec du nC7 lorsque la fréquence d'échantillonnage est élevée.

Le modèle permet encore une fois de représenter très convenablement le comportement du lit. Les paramètres obtenus indiquent, comme nous l'attendions, que le nC7 s'adsorbe de manière plus favorable que le 3MP dans la silicalite (b(nC7) > b(3MP)). La sélectivité thermodynamique entre les deux molécules d'après le modèle est la suivante :

$$\alpha_{nC7/3MP} = \frac{q_{nC7} / C_{3MP}}{q_{nC7} / C_{3MP}} = \frac{q_{nC7}^{sat} . b_{nC7}}{q_{3MP}^{sat} . b_{3MP}} = 2.08 \qquad \text{(Eq. 265)}$$

D'un point de vue cinétique, le nC7 semble diffuser au moins deux fois plus vite que le 3MP dans la silicalite. Ce résultat est cohérent avec les données de la littérature concernant la diffusion du nC6. Ainsi, d'après Zhu [22], le coefficient de diffusion du nC6 mesuré à 135°C est deux fois supérieur à celui du 2MP. D'après Cavalcante [17], les diffusivités du nC6 et du 2MP sont identiques à 150°C. Enfin, d'après Schumacher [126], la diffusion du nC6 est sept fois plus élevée que celle du 2MP à 140°C.

II.2.4.3. Vérification des paramètres estimés pour le nC7

Après avoir effectué l'estimation paramétrique à partir du test binaire 3MP échangé avec du nC7, il est possible de simuler l'échange binaire 2MP vs nC7 en utilisant les paramètres précédents. La courbe de perçage ainsi obtenue est présentée ci-dessous :

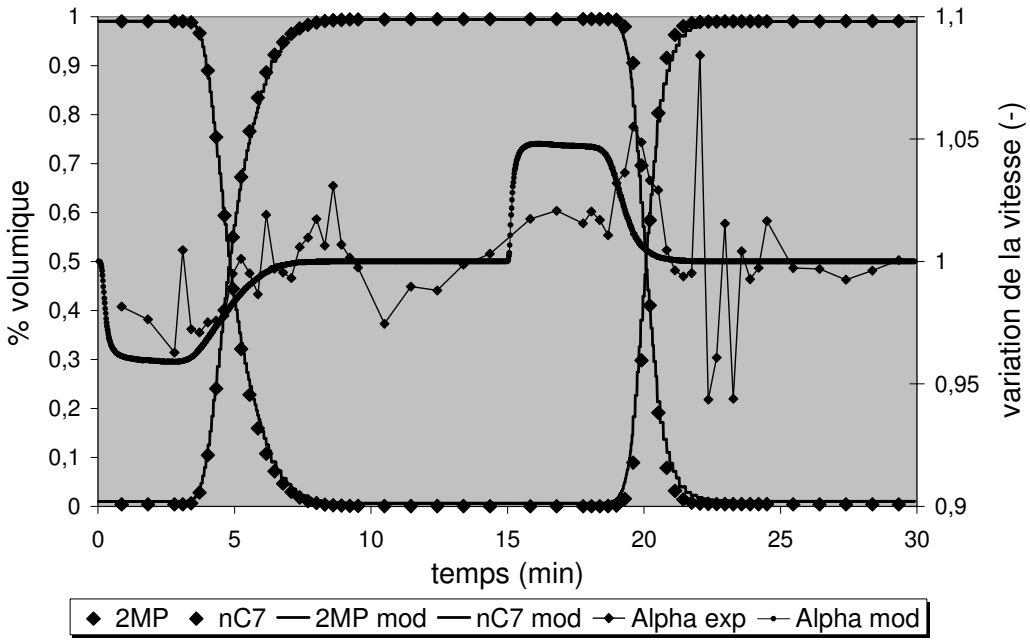


Figure 64 : *Courbe de perçage simulée pour le test 2MP vs nC7 à 10 mL/min, comparaison avec la courbe expérimentale*

La simulation du test 2MP vs nC7 permet également une représentation satisfaisante du comportement expérimental, et ce malgré les difficultés que l'on a rencontré pour avoir un débit stable au cours de ce test. Cette simulation nous permet donc de valider l'ensemble des paramètres estimés pour les molécules à cinétiques rapides.

II.2.5. Conclusion

La campagne de tests effectués sur un cycle de perçage en présence de composés rapides (3MP, 2MP, nC7) a été réalisée en préalable aux tests de perçage en présence de composés lents. Pour les besoins de cette étude, il n'a pas été nécessaire de réaliser plusieurs cycles de perçage successifs pour chaque test puisque l'on suppose avoir atteint un état d'équilibre thermodynamique à la fin de chaque perçage. Nous avons par ailleurs vérifié sur certains tests 3MP vs 2MP, en réalisant plusieurs cycles, qu'ils étaient tous identiques (cf § III.2.1).

Les tests de perçage réalisés en binaire – c'est-à-dire un composé pur s'échangeant avec un autre composé pur dans la colonne – nous ont permis de mettre en évidence la sensiblité importante de nos calculs de quantités adsorbées. Il est donc important de prendre en compte la variation de la vitesse ainsi que la différence de volumes molaires des différentes molécules pour la modélisation de notre système. Ces tests ont également été utiles pour calculer les quantités maximales adsorbées de chacun des composés. Comme il n'existe pas dans la littérature de données expérimentales concernant l'adsorption de ces molécules dans la silicalite dans nos conditions opératoires, nos résultats ont été comparés aux simulations CBMC. Les valeurs de quantités adsorbées à 35 bar et 160-200°C obtenues par simulation CBMC sur des isothermes de type Langmuir bi-site sont globalement du même ordre de grandeur que nos résultats expérimentaux (un écart de 20% est observé pour le 2MP et le nC7).

La série d'expériences que nous avons présentée dans cette partie a permis de montrer que notre modèle représente de manière satisfaisante le comportement des molécules rapides dans le lit. Nos résultats indiquent qu'il est possible d'estimer de manière très efficace les rapports de b et les paramètres D de chacune des molécules. D'autre part, ces paramètres peuvent ensuite être utilisés pour simuler sans difficultés le comportement des composés sous d'autres conditions opératoires.

Enfin, contrairement à la méthode des moments qui ne peut être utilisée que dans le cas d'isothermes linéaires, notre modèle peut être utilisé dans n'importe quel cas de figure (en imposant un modèle thermodynamique *a priori*) et assure une précision plus importante des résultats.

Nous allons voir dans les prochaines parties comment estimer les paramètres thermodynamiques et cinétiques de nos molécules lentes (23DMB et 22DMB). Les prochains tests ont donc été réalisés sur un ou plusieurs cycles, en essayant de trouver les conditions opératoires optimales permettant une estimation paramétrique la plus précise possible.

II.3. Tests de perçage avec des composés lents

Comme nous l'avons indiqué en Partie II, il est difficile d'estimer des paramètres cinétiques et thermodynamiques à partir de la méthode de chromatographie inverse classique en présence de composés à cinétique lente. C'est pourquoi il a été décidé d'utiliser cette méthode en condition cyclique. L'évolution des courbes de perçage au cours des cycles doit nous apporter un supplément d'informations afin d'estimer de manière plus précise les paramètres et de mieux comprendre le comportement des composés dans le lit.

Avant de nous intéresser aux tests de perçage sur plusieurs cycles, nous allons étudier le comportement des molécules lentes sur un seul cycle de perçage. Cette étude doit nous permettre d'une part d'estimer en première approximation les différents paramètres, et d'autre part de définir les conditions opératoires optimales permettant d'observer l'évolution des courbes au cours des cycles.

Une série de tests de perçage a été réalisée en présence soit de 23DMB, soit de 22DMB, à différentes compositions et différents débits. L'ensemble des tests est présenté dans les tableaux suivants.

N° test	Charge (% vol)	Solvant (% vol)	Q_{vol} (pompe) (mL/min)	Temps PC (min)	Temps DPC (min)
12	23DMB (100)	2MP (100)	10	15	15
13	3MP/23DMB (25/75)	2MP (100)	10	15	15
14	3MP/23DMB (50/50)	2MP (100)	10	15	15
15	3MP/23DMB (75/25)	2MP (100)	10	15	15
16	23DMB (100)	2MP (100)	5	30	30
17	3MP/23DMB (25/75)	2MP (100)	5	30	30
18	3MP/23DMB (50/50)	2MP (100)	5	30	30
19	3MP/23DMB (75/25)	2MP (100)	5	30	30
20	23DMB (100)	2MP (100)	3	50	50
21	3MP/23DMB (25/75)	2MP (100)	3	50	50
22	3MP/23DMB (50/50)	2MP (100)	3	50	50
23	3MP/23DMB (75/25)	2MP (100)	3	50	50
24	23DMB (100)	nC7 (100)	10	15	15
25	3MP/23DMB (30/70)	nC7 (100)	10	15	15
26	3MP/23DMB (50/50)	nC7 (100)	10	15	15

Tableau 25 : *Tests de perçage 3MP/23DMB vs 2MP (ou nC7) à différentes compositions et différents débits*

N° test	Charge (% vol)	Solvant (% vol)	Q_{vol} (pompe) (mL/min)	Temps PC (min)	Temps DPC (min)
27	22DMB (100)	2MP (100)	10	15	15
28	3MP/22DMB (15/85)	2MP (100)	10	15	15
29	3MP/22DMB (30/70)	2MP (100)	10	15	15
30	3MP/22DMB (50/50)	2MP (100)	10	15	15
31	3MP/22DMB (15/85)	2MP (100)	5	30	30
32	22DMB (100)	nC7 (100)	10	15	15
33	3MP/22DMB (30/70)	nC7 (100)	10	15	15
34	3MP/22DMB (50/50)	nC7 (100)	10	15	15

Tableau 26 : *Tests de perçage 3MP/22DMB vs 2MP (ou nC7) à différentes compositions et différents débits*

II.3.1. Détermination des paramètres du 23DMB

II.3.1.1. Détermination des concentrations adsorbées à saturation

Les quantités maximales de 23DMB adsorbables dans la silicalite dans nos conditions opératoires sont déterminées à partir du 1er moment des courbes de perçage pour les expériences binaires 12 – 16 – 20 et 24. Pour ces tests, à l'état initial l'adsorbant est entièrement saturé en 2MP ou en nC7. A l'état final, l'adsorbant sera entièrement saturé en 23DMB uniquement si l'on considère qu'un équilibre est atteint en fin de perçage. Dans le cas contraire, l'adsorbant sera occupé par du 23DMB et par une partie du solvant encore présent dans le solide.

Deux cycles de perçage 23DMB vs 2MP (test 12) et 23DMB vs nC7 (test 24), en % volumique en fonction du temps, sont présentés sur les Figures 65a et 66a. Ces mêmes cycles sont présentés sur les Figures 65b et 66b en débit molaire normé en fonction du temps, en superposant les fronts de perçage et de déperçage.

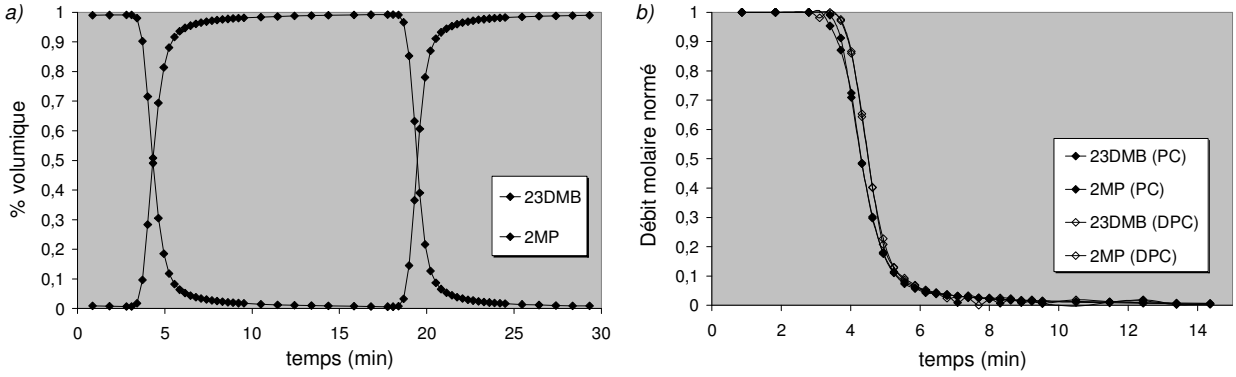


Figure 65 : *Cycle de perçage 23DMB vs 2MP à 185°C et 10 mL/min (test 12)*
(a) : % volumique en fonction du temps ; (b) : débit molaire normé en fonction du temps

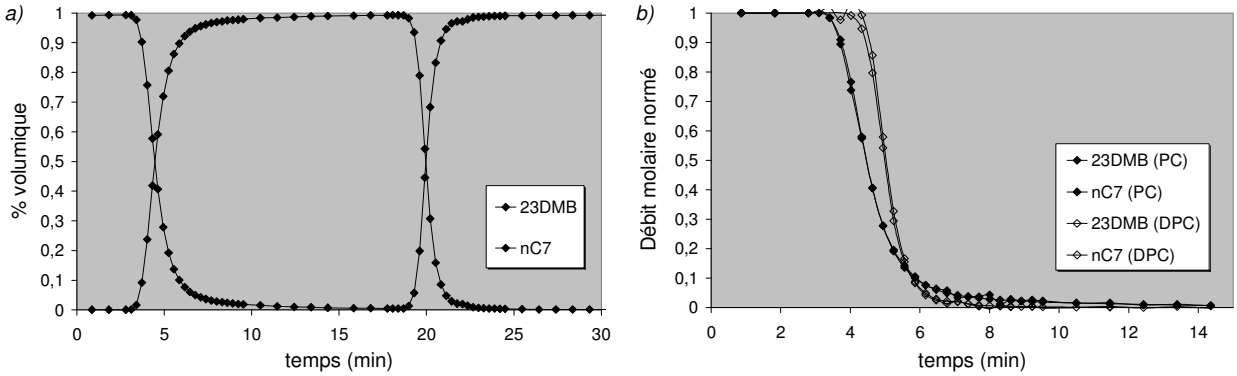


Figure 66 : *Cycle de perçage 23DMB vs nC7 à 185°C et 10 mL/min (test 24)*
(a) : % volumique en fonction du temps ; (b) : débit molaire normé en fonction du temps

Comme attendu, les courbes ne sont pas superposables au perçage et au déperçage, ce qui signifie que l'isotherme d'échange entre le 23DMB et le 2MP (ou le nC7) n'est pas linéaire.

Nous observons également une traînée importante sur les courbes en fin de perçage. Sur la Figure 67, nous avons superposé les courbes de perçage du 23DMB de ces deux expériences binaires. Lors de la phase de perçage, cette traînée est plus marquée pour le test 23DMB vs nC7 car le 23DMB rencontre plus de difficultés pour déplacer le nC7 que pour déplacer le 2MP. Lors de la phase de déperçage, c'est l'inverse car le nC7 a plus de facilités que le 2MP pour déplacer le 23DMB.

A partir d'une simple observation de l'allure des fronts de perçage, il est donc possible d'effectuer une analyse qualitative de l'affinité des différentes molécules avec l'adsorbant. Nous pouvons alors en déduire que b(nC7) > b(2MP) > b(23DMB).

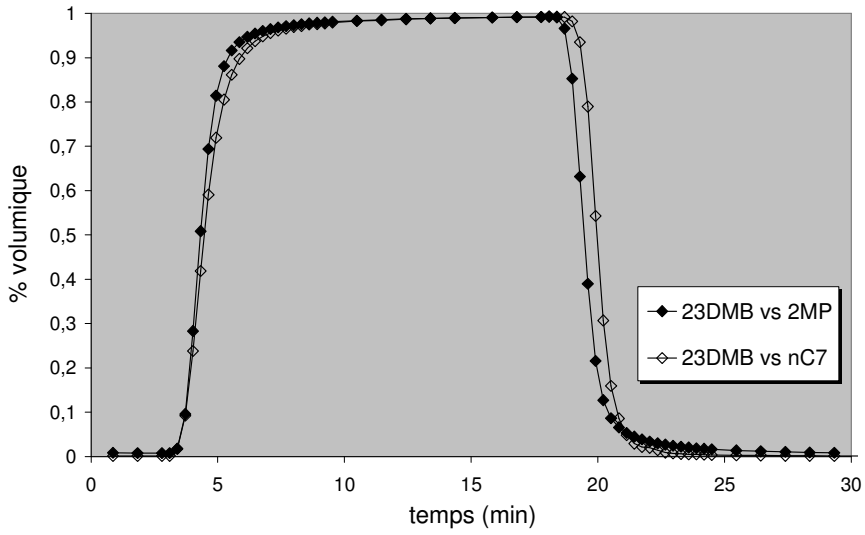


Figure 67 : *Courbes de perçage superposées du 23DMB pour les deux tests binaires 12 et 24*

Les quantités maximales adsorbées de 2MP, nC7 et 23DMB pour les tests 12 – 16 – 20 et 24 sont regroupées dans le tableau suivant :

Test N°	Charge	Solvant	Q_{vol} (mL/min)	23DMB (molécules/maille)		2MP (ou nC7) (molécules/maille)	
				PC	DPC	PC	DPC
12	23DMB	2MP	10	3.5	- 3.5	- 4.5	4.8
16			5	3.5	- 3.7	- 5.0	4.6
20			3	3.9	- 3.9	- 4.9	5.1
24	23DMB	nC7	10	3.8	- 3.7	- 4.2	4.1

Tableau 27 : *Quantités maximales adsorbées pour le 23DMB, le 2MP et le nC7 au PC et au DPC*

Pour les deux solvants (2MP et nC7), on retrouve les mêmes ordres de grandeur de quantités maximales adsorbées que celles obtenues précédemment (5,3 molécules/maille pour le 2MP et 4,2 molécules/maille pour le nC7). On observe cependant un léger écart pour le 2MP d'environ 0,5 molécule/maille. Une hypothèse possible pouvant expliquer cette valeur est de considérer que l'état d'équilibre n'est pas atteint pour l'échange 23DMB vs 2MP. Dans ce cas de figure, il est probable qu'il reste encore du 2MP dans la silicalite à la fin du perçage. Ceci permettrait également d'expliquer pourquoi les quantités adsorbées et désorbées de 23DMB au test 12 sont légèrement inférieures à celles des tests 20 et 24.

Le 23DMB s'adsorbe, quant à lui, à raison de 3,8 molécules/maille. Il n'existe pas, à notre connaissance, de mesure de quantités adsorbées de 23DMB dans nos conditions opératoires (35 bar et 185°C) ni de simulations CBMC sur cette. Cependant, cette quantité adsorbée n'est pas illogique puisqu'il est admis en général que la quantité maximale adsorbable de 23DMB dans la silicalite est de 4,0 molécules/maille, ce qui correspond au remplissage total des intersections du réseau cristallin [44;89;109].

Pour le modèle, nous prendrons donc comme valeur de concentration adsorbée à saturation :

- q^{sat}(23DMB) = 3,8 molécules/maille = 1200 mol/m^3

II.3.1.2. Isotherme de co-adsorption 3MP/23DMB

Comme nous venons de le voir, l'échange entre les molécules mono- et di-branchées ne se fait pas de manière linéaire. Pour reconstituer l'ensemble de l'isotherme de co-adsorption, des tests de perçage 3MP/23DMB de compositions différentes, échangés avec du 2MP ont été réalisées (tests 13 – 14 – 15 – 17 – 18 – 19 – 21 – 22 – 23).

Un exemple de cycle de perçage 3MP/23DMB vs 2MP en % volumique en fonction du temps est présenté sur la Figure 68a. Ce même cycle est présenté sur la Figure 68b en débit molaire normé en fonction du temps, en superposant les fronts de perçage et de déperçage.

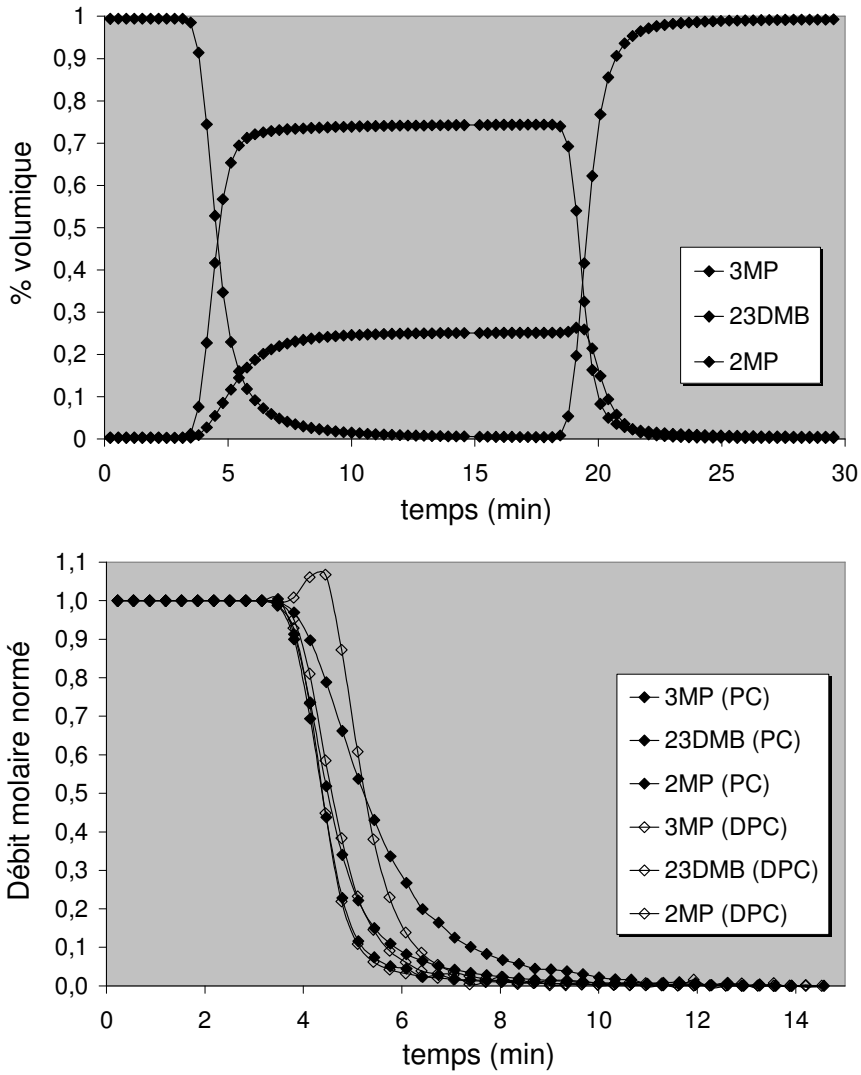


Figure 68 : *Cycle de perçage 3MP/23DMB (25/75) vs 2MP à 185°C et 10 mL/min (test 13) (a) : % volumique en fonction du temps ; (b) : débit molaire normé en fonction du temps*

Pour le 23DMB, les fronts de perçage et de déperçage sont superposés et les temps de sortie moyens des différentes expériences sont proches (cf Tableau 28). Nous devrions donc avoir une isotherme linéaire. Au contraire, pour le 3MP, les fronts de perçage sont plus dispersés que les fronts de déperçage. Cet étalement est d'autant plus important que la composition en 3MP est faible. Parallèlement, le 2MP s'adsorbe selon un front légèrement plus compressif que lors de sa désorption. Cela signifie que :

- l'échange entre le 3MP et le 2MP, qui était linéaire dans le cas où seuls ces deux constituants étaient présents, semble devenir défavorable au 3MP en présence de 23DMB.
- l'échange entre le 23DMB et le 2MP, qui était défavorable au 23DMB dans le cas du binaire, semble devenir linéaire en présence de 3MP.

Ce résultat est assez surprenant et semble traduire un comportement complexe des molécules étudiées en tests de perçage ternaire. En effet, au regard des isothermes d'échanges obtenues en binaire, nous nous attendions à ce que le 3MP et le 2MP s'échangent selon une isotherme linéaire et que le 23DMB s'adsorbe selon un front dispersif et se désorbe selon un front compressif.

Ces expériences réalisées en présence de 23DMB semblent donc mettre en évidence une inversion apparente de sélectivité des molécules en ternaire. Ce type de comportement est *a priori* incompatible avec une représentation des équilibres d'adsorption par des isothermes de types Langmuir. En effet, ces isothermes traduisent le comportement des systèmes dits "ordonnés" du point de vue des équilibres thermodynamiques, c'est-à-dire des systèmes dans lesquels l'ordre des sélectivités est constant dans tout le domaine des compositions explorées.

Dans cette lecture des résultats, il se pourrait que nous soyons confrontés à un système avec inversion des sélectivités, analogues aux systèmes étudiés par Tondeur [127] pour l'échange d'ions. Ceci impliquerait qu'il serait nécessaire de représenter les équilibres d'adsorption par des lois différentes de Langmuir, et se rapprocher peut être des lois d'action de masse étudiées par Tondeur.

Cependant l'interprétation ci-dessus est sujette à caution. Elle ne repose que sur l'observation de la forme des fronts de perçage et de déperçage, ce qui ne constitue qu'une analyse qualitative du comportement des molécules dans le lit.

Il est possible d'effectuer la même analyse qualitative pour les tests 3MP/23DMB en échange avec du nC7 (cf Figure 69). Nous retrouvons le même comportement que pour les expériences précédentes, sauf que cette fois-ci le 3MP et le 23DMB s'adsorbent tous deux selon un front dispersif et se désorbent selon un front compressif. Comme nous l'attendions, ils suivent donc tous les deux une isotherme d'échange défavorable avec le nC7.

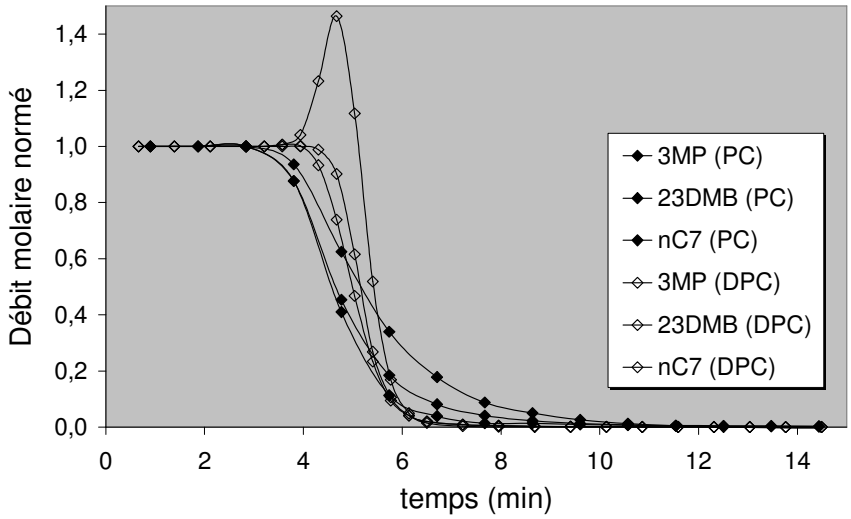


Figure 69 : *Cycle de perçage normé 3MP/23DMB (30/70) vs nC7 à 185°C et 10 mL/min (test 25)*

Le roll-up est plus prononcé sur la courbe de déperçage du 3MP lorsque celui-ci est échangé avec du nC7 plutôt qu'avec du 2MP (Figure 68). Ceci est dû au fait que le nC7 est un solvant de plus haute adsorptivité que le 2MP. Lors du déperçage, les fronts de concentrations sont plus compressifs en présence de nC7, ce qui entraîne donc une augmentation de l'amplitude du roll-up.

Cette inversion apparente de sélectivité semble donc apparaître uniquement pour le système ternaire 3MP/23DMB/2MP. Pour plus d'informations sur ce ternaire, nous nous intéressons maintenant à la valeur des temps de sortie ainsi qu'à l'évolution des pentes des droites opératoires pour chaque composé en fonction de la concentration de la charge (cf Tableau 28) :

Test N°	Q_{vol} (mL/min)	μ_1 (min)				K (-)			
		3MP		23DMB		3MP		23DMB	
		PC	DPC	PC	DPC	PC	DPC	PC	DPC
12	10	-	-	3.67	3.88	-	-	0.44	0.49
13	10	4.70	4.62	3.66	3.67	0.66	0.64	0.42	0.42
14	10	4.32	4.25	3.60	3.65	0.57	0.55	0.41	0.42
15	10	4.11	4.11	3.59	3.64	0.53	0.53	0.41	0.43
16	5	-	-	7.40	7.68	-	-	0.42	0.46
17	5	9.30	9.16	7.32	7.53	0.66	0.64	0.43	0.45
18	5	8.74	8.51	7.44	7.46	0.57	0.55	0.43	0.43
19	5	8.34	8.19	7.42	7.36	0.54	0.51	0.43	0.42
20	3	-	-	12.53	13.04	-	-	0.46	0.49
21	3	15.29	15.01	12.22	12.71	0.64	0.62	0.43	0.47
22	3	14.26	14.15	12.29	12.60	0.57	0.56	0.43	0.45
23	3	13.88	13.67	12.40	12.41	0.54	0.53	0.44	0.44

Tableau 28 : *Temps de sortie et pentes des droites opératoires du 3MP et du 23DMB pour les différents tests*

On constate que pour le 3MP, le temps de sortie diminue lorsque la concentration en 3MP dans la phase fluide augmente (voir composition des différentes charges au Tableau 25). Les pentes des différentes droites opératoires du 3MP diminuent donc lorsque la concentration de ce composé augmente. L'isotherme de co-adsorption du 3MP avec le 23DMB sera donc convexe (favorable).

Pour le 23DMB, les temps de sortie, et donc les pentes des différentes droites opératoires, semblent augmenter de manière très faible avec la concentration. L'isotherme de co-adsorption du 23DMB avec le 3MP devrait donc être légèrement concave (défavorable). De plus, les temps de sortie du 23DMB sont systématiquement plus faibles que ceux du 3MP, ce qui signifie bien que le 23DMB est l'espèce la moins retenue.

Les quantités adsorbées de 3MP et de 23DMB échangés avec du 2MP, ainsi que la sélectivité d'adsorption calculée pour chaque concentration sont regroupés dans le Tableau 29.

Test N°	Charge	Q_{vol} (mL/min)	3MP		23DMB		Sélectivité	
			PC	DPC	PC	DPC	PC	DPC
13	3MP/23DMB (25/75)	10	2.4	- 2.3	2.1	- 1.9	3.43	3.63
17		5	2.1	- 2.3	2.0	- 2.2	3.15	3.14
21		3	2.1	- 2.0	2.0	- 2.2	3.15	2.73
14	3MP/23DMB (50/50)	10	3.5	- 3.4	1.4	- 1.2	2.50	2.83
18		5	3.5	- 3.3	1.2	- 1.3	2.92	2.54
22		3	3.2	- 3.1	1.3	- 1.4	2.46	2.21
15	3MP/23DMB (75/25)	10	4.5	- 4.5	0.7	- 0.6	2.14	2.50
19		5	4.5	- 4.1	0.6	- 0.6	2.50	2.28
23		3	4.5	- 4.1	0.7	- 0.7	2.14	1.95

Tableau 29 : *Quantités adsorbées de 3MP et de 23DMB au PC et au DPC et sélectivité thermodynamique (3MP/23DMB) pour les différents tests*

On constate que la phase adsorbée est enrichie en 3MP par rapport à la phase fluide. La sélectivité apparente entre le 3MP et le 23DMB est quasiment constante quelle que soit la concentration et est de l'ordre de 2.5 en faveur du 3MP. Nous confirmons donc bien que l'isotherme de co-adsorption entre le 3MP et le 23DMB est favorable au 3MP, ce qui suscite certaines interrogations concernant une supposée inversion de sélectivité de ces deux molécules.

L'isotherme de co-adsorption du 3MP et du 23DMB est présentée ci-dessous :

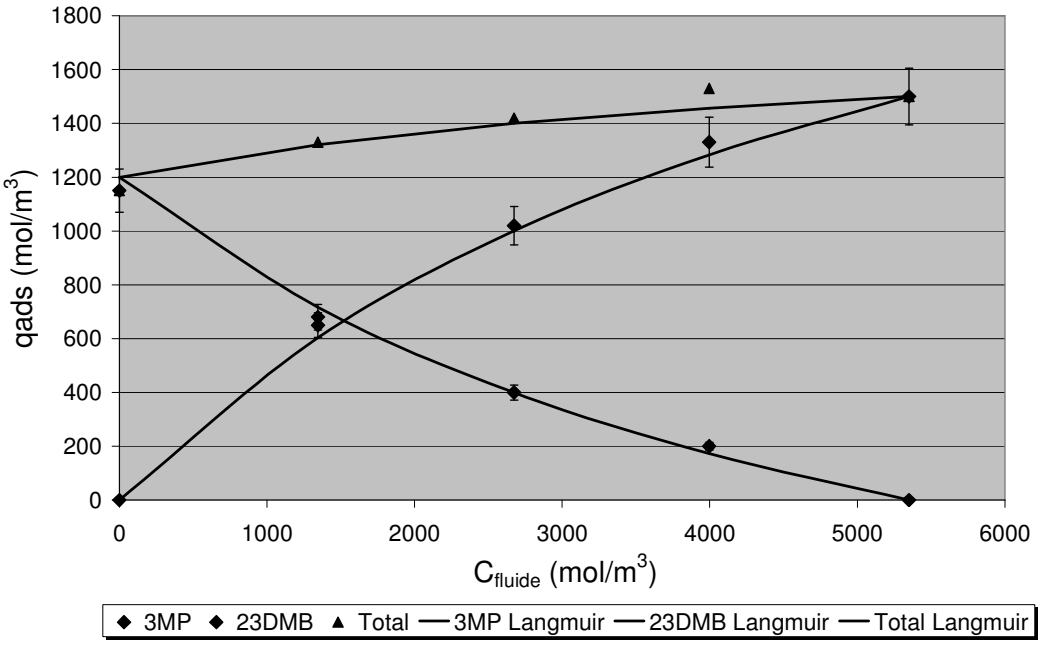


Figure 70 : *Isotherme de co-adsorption du 3MP et du 23DMB dans la silicalite à 185°C et 35 bar*

Les deux courbes obtenues ont été modélisées à partir d'un modèle de Langmuir monosite généralisé. Avec les q^{sat} calculés précédemment, la valeur du rapport des paramètres b de Langmuir est le suivant :

- b(23DMB)/b(3MP) = 0,5 m^3/mol

La sélectivité apparente entre le 3MP et le 23DMB (≈ 2,5) peut s'avérer être intéressante pour concevoir un procédé de séparation basé sur les différences d'équilibres d'adsorption entre les composés mono et di-branchés. Pour compléter ce résultat, l'étude de la co-adsorption entre le 3MP et le 22DMB sera détaillée au chapitre suivant. Il faut noter cependant que la capacité d'adsorption de la silicalite est faible ce qui limitera les performances d'un tel procédé.

II.3.1.3. Estimation des paramètres b(23DMB) et D(23DMB) par le modèle

Estimation du coefficient de diffusion :

Le coefficient de diffusion du 23DMB a été estimé à partir du test de perçage binaire 23DMB échangé avec nC7 à 10 mL/min. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, le nC7 a une adsorptivité plus importante que le 2MP. Il s'échange donc plus facilement avec le 23DMB.

Les conditions opératoires de cette expérience sont les suivantes :

u_f^0 charge (m/s)	Fraction volumique charge ϕ_j^f (-)		Temps PC (s)
$2{,}70.10^{-3}$	23DMB	nC7	898
	0,9970	0,0030	
u_f^0 solvant (m/s)	Fraction volumique solvant ϕ_j^f (-)		Temps DPC (s)
$2{,}55.10^{-3}$	23DMB	nC7	898
	0,0081	0,9919	

Tableau 30 : *Paramètres utilisés pour le test 23DMB vs nC7 à 10 mL/min*

Pour cette estimation, le seul paramètre à déterminer est D(23DMB). Les paramètres du nC7 ont été fixés aux valeurs obtenues précédemment et sont rappelés dans le tableau suivant. Le rapport b(nC7)/b(23DMB) = 2,4/0,5 a été fixé à 4,8. Les résultats de l'estimation sont les suivants :

	Résultats des tests en corps purs	Paramètres estimés par le modèle	
	q^{sat} (mol/m^3)	b(nC7)/b(23DMB)	D (m^2/s)
23DMB	1200	4,8	$6{,}1.10^{-16}$
nC7	1300		$7{,}3.10^{-15}$

Tableau 31 : *Paramètres thermodynamiques et cinétique estimés pour le 23DMB*

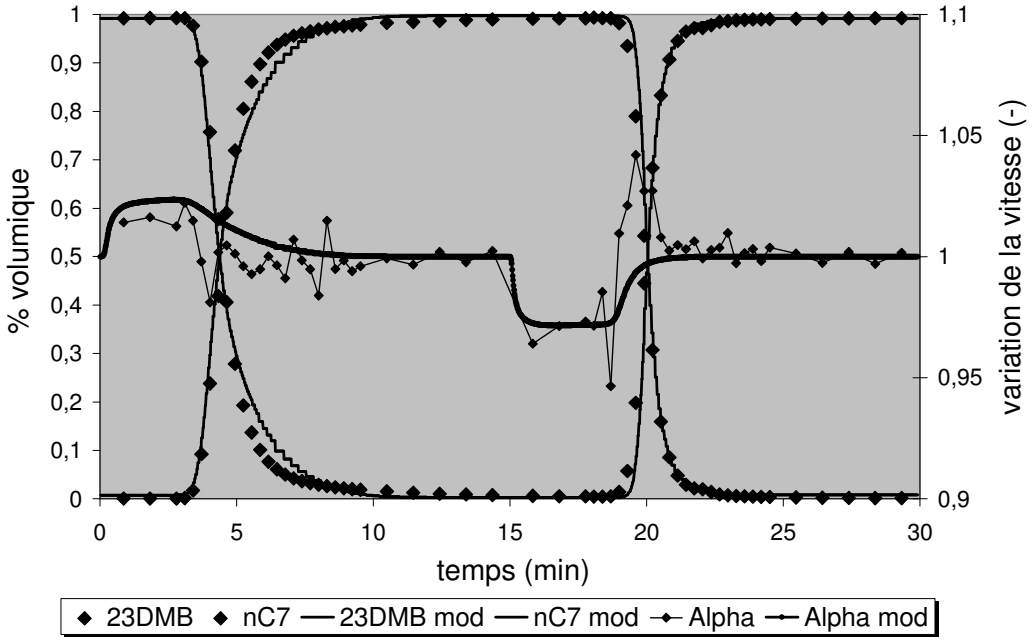


Figure 71 : *Courbe de perçage simulée pour le test 23DMB vs nC7 à 10 mL/min, comparaison avec la courbe expérimentale*

On constate sur la courbe de perçage que le modèle représente encore correctement le comportement du lit. De plus, l'estimation permet d'obtenir des paramètres conformes à nos attentes, à savoir que le coefficient de diffusion du 23DMB est d'environ un ordre de grandeur inférieur à celui du nC7 (la sélectivité cinétique entre ces deux molécules serait alors de : $D_{nC7}/D_{23DMB} \geq 12$).

Cependant, on observe un léger décalage entre la courbe simulée et la courbe expérimentale au niveau du perçage du 23DMB. En effet, le modèle représente assez mal la traînée observée en fin de perçage. Ce type de comportement est vraisemblablement synonyme de résistance diffusionnelle non négligeable de l'un des constituants. Il n'est donc pas certain que le modèle cinétique élaboré au cours de cette étude rende compte parfaitement du comportement diffusionnel des molécules dans nos conditions opératoires.

Une deuxième estimation a été réalisée en faisant varier cette fois-ci à la fois les paramètres b(23DMB) et D(23DMB). Cette estimation n'a hélas pas été plus concluante. En effet, nous avons pu remarquer que la variation du paramètre b(23DMB) n'influe que très légèrement sur l'allure des fronts de perçage pour les tests en binaire.

Estimation du coefficient de Langmuir :

Afin d'évaluer de manière plus précise le paramètre d'équilibre du 23DMB, une estimation a été réalisée pour un test de perçage en ternaire 3MP/23DMB échangé avec du nC7. Lors de ce test, il apparaît un "roll-up" sur la courbe de déperçage du 3MP (cf Figure 69). Ce roll-up est une caractéristique qui rend compte du fait que le 23DMB est moins retenu dans la silicalite que les deux autres constituants. Le 23DMB sort plus vite de la colonne que ne rentre le nC7, et donc la fraction volumique de 3MP à l'intérieur de la colonne est supérieure à sa fraction volumique dans la charge pendant un cours laps de temps.

L'amplitude de ce roll-up dépendant directement de la sélectivité entre les différents constituants, la valeur de b(23DMB) aura une influence non négligeable sur celui-ci.

Les conditions opératoires de cette expérience sont les suivantes :

u_f^0 charge (m/s)	Fraction volumique charge ϕ_j^f (-)			Temps PC (s)
$2{,}74.10^{-3}$	3MP	23DMB	nC7	898
	0,2990	0,6987	0,0023	
u_f^0 solvant (m/s)	Fraction volumique solvant ϕ_j^f (-)			Temps DPC (s)
$2{,}54.10^{-3}$	3MP	23DMB	nC7	898
	0,0003	0.0005	0,9992	

Tableau 32 : *Paramètres utilisés pour le test 3MP/23DMB (30/70) vs nC7 à 10 mL/min*

Pour cette estimation, le seul paramètre à déterminer est b(23DMB). Les paramètres du nC7 et le D(23DMB) ont été fixés aux valeurs obtenues précédemment. Les résultats sont les suivants :

	Résultats des tests en corps purs	Paramètres estimés par le modèle	
	q^{sat} (mol/m^3)	b (m^3/mol)	D (m²/s)
3MP	1500	1,0	$3{,}6.10^{-15}$
23DMB	1200	0,55	$6{,}1.10^{-16}$
nC7	1300	2,4	$7{,}3.10^{-15}$

Tableau 33 : *Paramètre thermodynamique estimé pour le 23DMB*

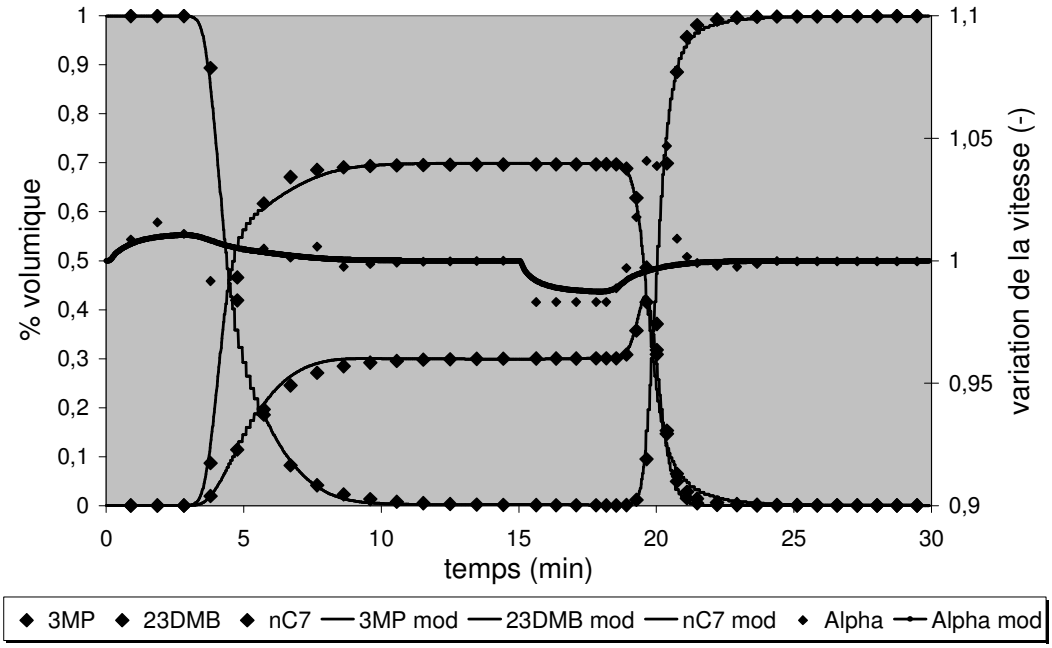


Figure 72 : *Courbe de perçage simulée pour le test 3MP/23DMB (30/70) vs nC7 à 10 mL/min, comparaison avec la courbe expérimentale*

Notre estimation nous donne un paramètre b(23DMB) = 0,55 m^3/mol, soit légèrement supérieur à celui obtenu expérimentalement. Les deux valeurs étant néanmoins très proches, cela ne changera pas significativement le comportement de la molécule. De plus, en observant l'évolution de la composition de la phase adsorbée en sortie du lit, simulée par le modèle, en fonction du temps (Figure 73a et 73b), il semble que l'équilibre soit atteint pour les deux expériences en fin de cycle. Par ailleurs, nous verrons lors de l'étude cyclique du § III.3.1 qu'il n'y a pas d'évolution des courbes de perçage au cours des cycles en présence de 23DMB.

Ainsi, contrairement à ce que l'on aurait pu penser, et malgré le fait que la cinétique de diffusion du 23DMB soit plus lente que celle des mono-branchés, la sélectivité entre le 3MP et le 23DMB semble être essentiellement d'ordre thermodynamique.

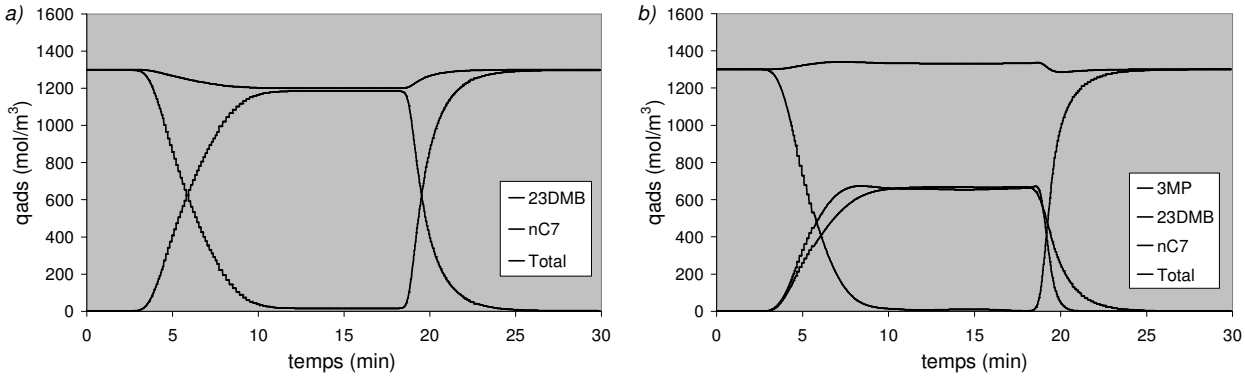


Figure 73 : *Concentration de la phase adsorbée simulée par le modèle en fonction du temps, (a) 23DMB vs nC7 (test 24) ; (b) 3MP/23DMB (30/70) vs nC7 (test 25)*

Sur la Figure 73b, nous constatons bien que la phase adsorbée est enrichie en 3MP à la fin du perçage puisque nous passons d'une composition de 30% dans la phase fluide à une composition de 50% dans la phase adsorbée. De plus, sur ces graphiques, l'allure des fronts de concentration est encore plus prononcé (effet dispersif lors de la phase de perçage et effet compressif lors de la phase de déperçage).

Il est également intéressant d'observer que les fronts de perçage du 3MP et du 23DMB sont inversés en phase adsorbée par rapport à la phase fluide, ce qui est normal puisque le 3MP s'adsorbe préférentiellement au 23DMB. Ainsi, le roll-up que l'on a observé sur la courbe de déperçage du 3MP dans la phase fluide est observé sur la courbe de perçage en phase adsorbée.

De plus, comme nous l'attendions, les fronts d'adsorption et de désorption du 23DMB sont beaucoup plus dispersés, ce qui traduit bien une cinétique de diffusion lente dans le solide.

II.3.1.4. Vérification des paramètres estimés pour le 23DMB

La vérification des paramètres du 23DMB sur un cycle de perçage a été réalisée sur l'ensemble des tests 12 à 26. Nous ne présenterons ici que les tests 12 à 15 et 26, les autres simulations étant présentées en annexe 7. Chaque simulation en phase fluide est présentée avec l'évolution de la phase adsorbée correspondante.

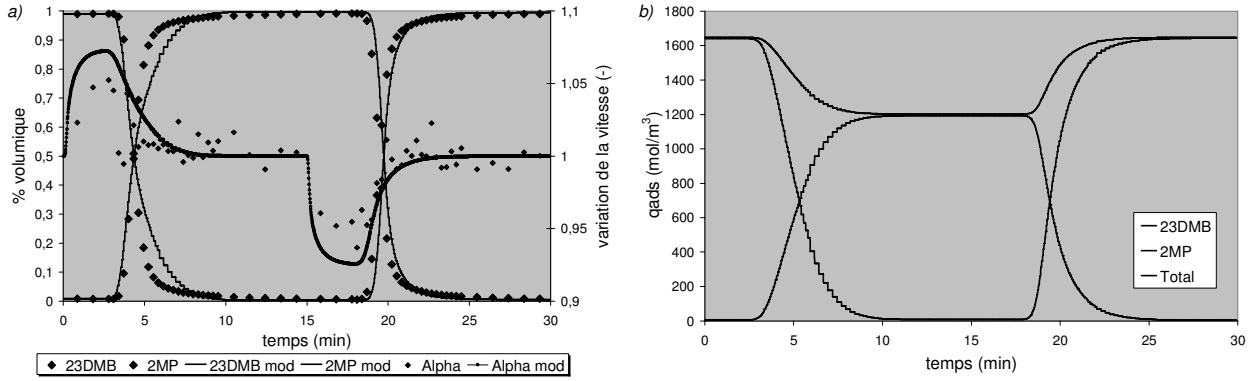


Figure 74 : *Cycle de perçage 23DMB vs 2MP à 10 mL/min et 185°C (test 12)*
(a) courbes de perçage expérimentales et simulées ; (b) concentration en phase adsorbée simulée par le modèle

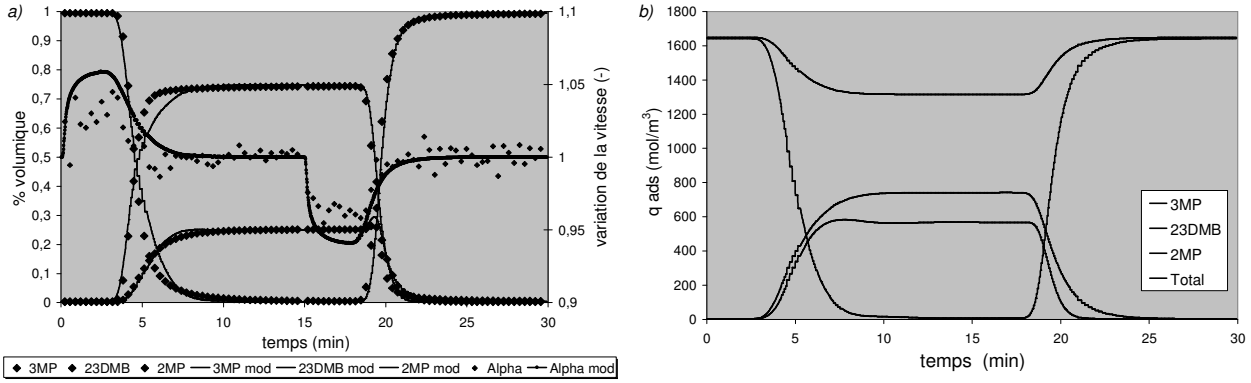


Figure 75 : *Cycle de perçage 3MP/23DMB (25/75) vs 2MP à 10 mL/min et 185°C (test 13)*
(a) courbes de perçage expérimentales et simulées ; (b) concentration en phase adsorbée simulée par le modèle

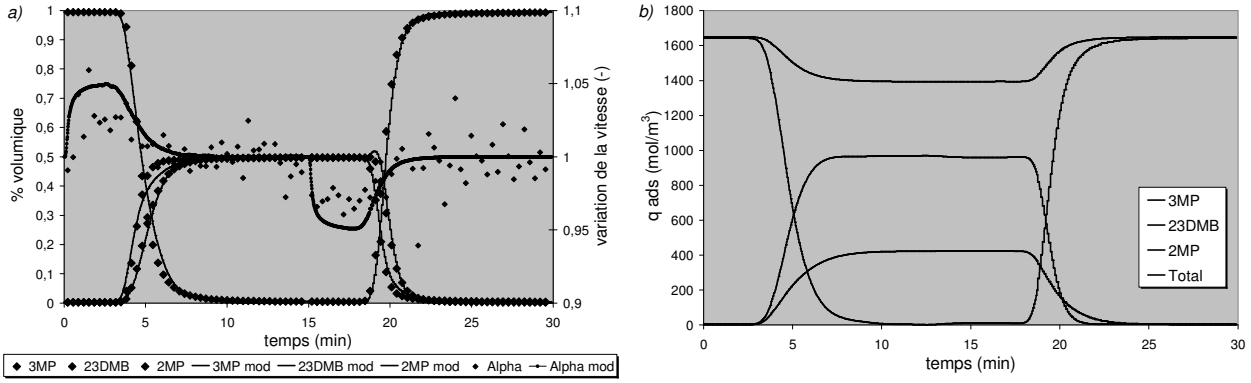


Figure 76 : *Cycle de perçage 3MP/23DMB (50/50) vs 2MP à 10 mL/min et 185°C (test 14)*
(a) courbes de perçage expérimentales et simulées ; (b) concentration en phase adsorbée simulée par le modèle

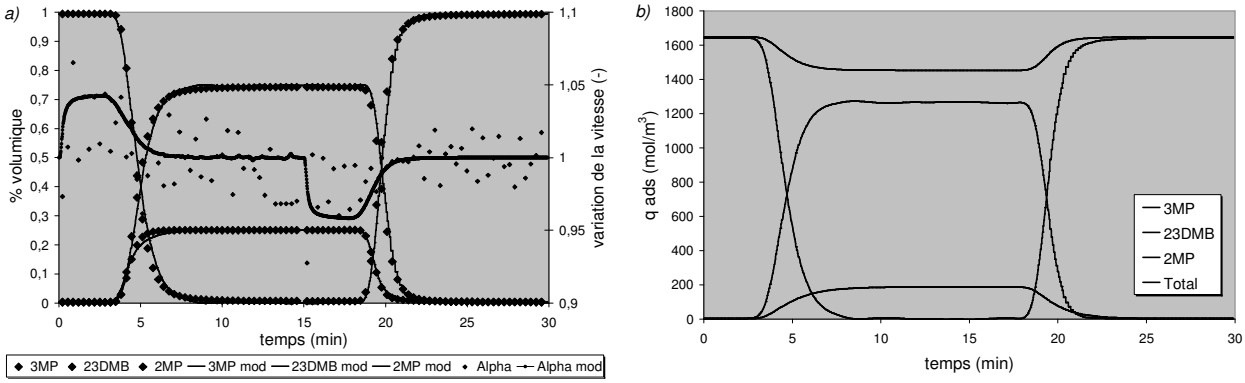


Figure 77 : *Cycle de perçage 3MP/23DMB (75/25) vs 2MP à 10 mL/min et 185°C (test 15)*
(a) courbes de perçage expérimentales et simulées ; (b) concentration en phase adsorbée simulée par le modèle

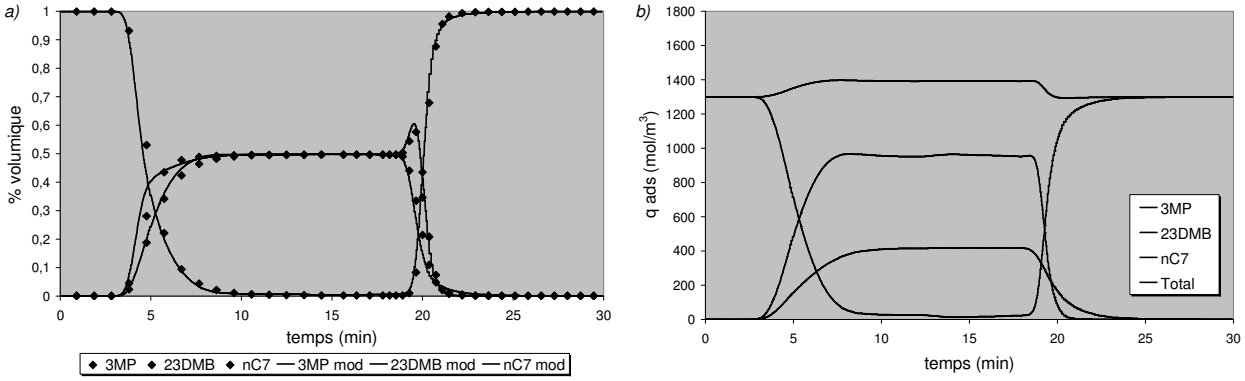


Figure 78 : *Cycle de perçage 3MP/23DMB (50/50) vs nC7 à 10 mL/min et 185°C (test 26)*
(a) courbes de perçage expérimentales et simulées ; (b) concentration en phase adsorbée simulée par le modèle

Nous pouvons constater que pour les tests ternaires 3MP/23DMB échangés avec du 2MP, plus la composition en 23DMB est élevée, moins le modèle représente correctement le comportement expérimental. Ce phénomène est identique à celui observé pour le test 23DMB pur échangé avec du nC7 (Figure 71), sauf qu'il est plus accentué.

D'après les courbes de perçage du 23DMB présentées sur les Figures 74 à 77, il apparaît une traînée lors des phases d'adsorptions, aussi bien sur les courbes expérimentales que sur les courbes simulées par le modèle. Dans les deux cas nous représentons bien un comportement diffusionnel lent pour cette molécule. Cependant, la forme de la traînée est différente :

- les courbes simulées semblent présenter une dispersion importante sur une grande partie du front de concentration mais atteignent un palier en fin de perçage,
- les courbes expérimentales, quant à elles, présentent des fronts de concentration beaucoup plus raides et la traînée est principalement localisée sur la partie du front en fin de perçage.

Comme nous l'avons vu précédemment (Figure 68b), les tests 3MP/23DMB vs 2MP semblent présenter un comportement thermodynamique non idéal qui se traduit par une inversion des sélectivités des différentes molécules. Ce phénomène pourrait alors expliquer les difficultés rencontrées par le modèle pour représenter ces courbes à partir d'une loi thermodynamique de type Langmuir.

Cependant, cette analyse est valable pour des systèmes gouvernés par l'équilibre, c'est-à-dire pour lesquels la forme des isothermes détermine entièrement le caractère relatif des fronts. Or, les fronts observés semblent fortement influencés par la cinétique de diffusion de l'espèce lente. De plus, le modèle représente plus ou moins bien le comportement du 23DMB selon sa composition dans la charge alors que les courbes relatives au 3MP semblent toujours être simulées correctement par le modèle. Dés lors, il est possible d'interpréter différemment les observations, et de les rendre dépendantes des conditions opératoires, et non plus uniquement du modèle (d'équilibre et de diffusion).

Ainsi, on peut supposer que le 23DMB ralentit la pénétration du 3MP dans l'adsorbant lors de la phase de perçage, et qu'à l'inverse, le 3MP accélère la désorption du 23DMB lors du déperçage. Il en résulterait alors un ordre de sélectivité apparente différent selon les conditions opératoires mais qui aurait un fondement purement cinétique.

Il subsiste donc une incertitude sur l'interprétation des comportements observés qui relèvent :

- soit de l'équilibre d'adsorption (isothermes de Langmuir non adaptées),
- soit du comportement diffusionnel. Il serait alors nécessaire de modifier notre équation cinétique afin de tenir compte de phénomènes diffusifs complexes (par exemple en introduisant des coefficients de contre-diffusion D_{ij} dans l'équation de Maxwell-Stefan)

Cette analyse illustre toute la difficulté que l'on peut rencontrer pour modéliser les phénomènes physiques ayant lieu dans un lit d'adsorbant lorsque l'on est en multi-constituant, avec des molécules à diffusions lentes. Les aspects thermodynamiques et cinétiques étant couplés de manière complexe, il est alors difficile de prévoir le comportement des molécules à l'intérieur de la colonne et d'interpréter les courbes expérimentales.

II.3.2. Détermination des paramètres du 22DMB

II.3.2.1. Quantité maximale de 22DMB adsorbée au cours d'un cycle

Dans l'ensemble des isomères de l'hexane que l'on utilise dans cette étude, le 22DMB est considéré comme étant le composé dont la cinétique est la plus lente. Nous devons donc nous attendre à ce que la quantité de 22DMB adsorbé au cours d'un test de perçage soit très faible et qu'il soit alors impossible de modéliser le comportement expérimental du lit en présence de 22DMB à partir d'un seul cycle.

Au cours de ce paragraphe, nous allons malgré tout tenter d'obtenir un jeu de paramètres convenable sur un unique cycle. Tout comme pour les précédents composés étudiés, nous avons tout d'abord réalisé des tests de perçages binaires 22DMB pur, échangé soit avec du nC7, soit avec du 2MP. Ces expériences doivent nous permettre de calculer la quantité maximale adsorbable de 22DMB au cours d'un perçage. Si nous faisons l'hypothèse que l'équilibre n'est pas atteint en fin de perçage, la quantité de 22DMB adsorbée ne correspondra pas à sa concentration adsorbée à saturation.

Les deux cycles de perçage binaires 22DMB vs 2MP (test 27) et 22DMB vs nC7 (test 32), en % volumique en fonction du temps, sont présentés sur les Figures 79a et 80a. Ces mêmes cycles sont présentés sur les Figures 79b et 80b en débit molaire normé en fonction du temps, en superposant les fronts de perçage et de déperçage.

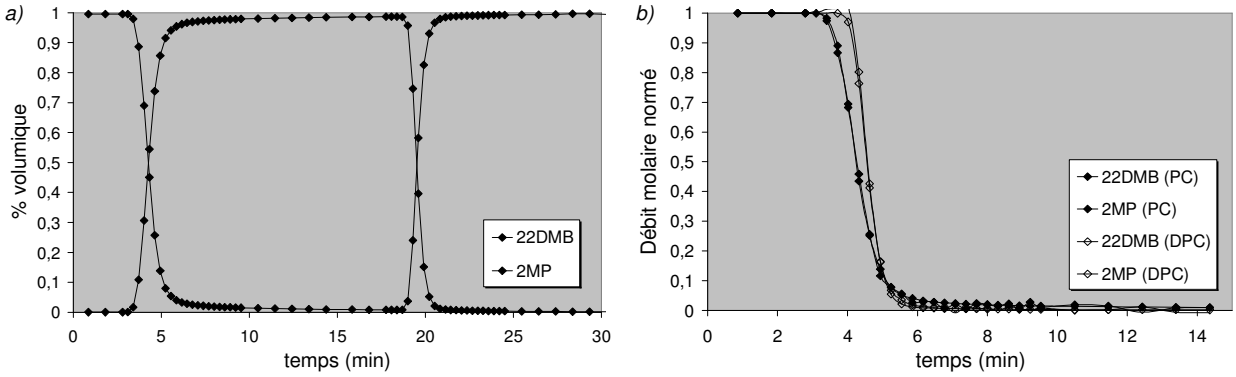


Figure 79 : *Cycle de perçage 22DMB vs 2MP à 185°C et 10 mL/min (test 27)*
(a) : % volumique en fonction du temps ; (b) : débit molaire normé en fonction du temps

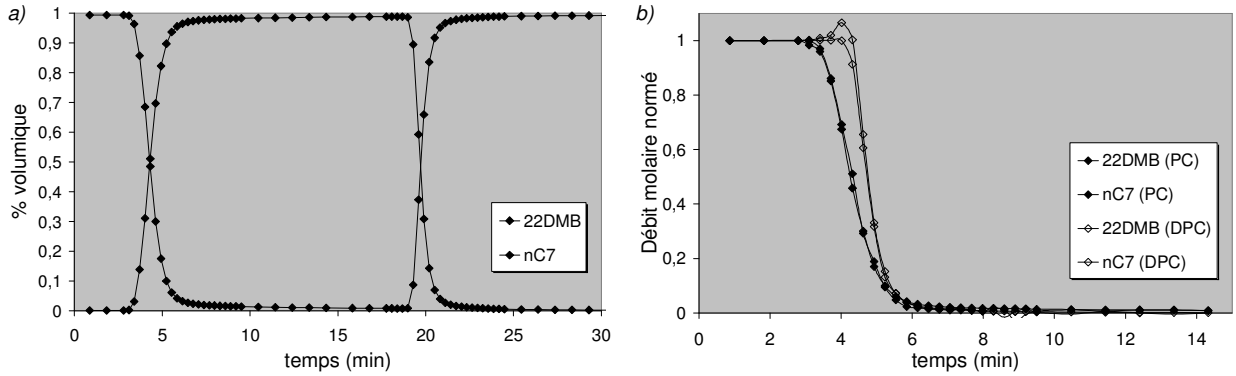


Figure 80 : *Cycle de perçage 22DMB vs nC7 à 185°C et 10 mL/min (test 32)*
(a) : % volumique en fonction du temps ; (b) : débit molaire normé en fonction du temps

Comme pour le 23DMB, les courbes de perçage et de déperçage ne sont pas superposables, l'isotherme n'est donc pas linéaire. Le comportement des deux composés di-branchés est un peu similaire. Cependant, l'effet dispersif et la traînée observés sur les Figures 79 et 80 sont beaucoup moins prononcés pour le 22DMB. Ceci signifie que cette molécule s'adsorbe moins que le 23DMB dans la silicalite au cours d'un perçage, et donc que son influence sur la concentration de la phase fluide est moins significative (cf Partie II).

Les quantités maximales adsorbées de 2MP, nC7 et 22DMB pour les tests 27 et 32 sont regroupées dans le tableau suivant :

Test N°	Charge	Solvant	Q_{vol} (mL/min)	22DMB (molécules/maille)		2MP (ou nC7) (molécules/maille)	
				PC	DPC	PC	DPC
27	22DMB	2MP	10	3.0	- 2.5	- 4.4	4.1
32	22DMB	nC7	10	2.5	- 2.5	- 3.2	2.9

Tableau 34 : *Quantités maximales adsorbées pour le 22DMB, le 2MP et le nC7 au PC et au DPC*

D'après le bilan matière réalisé sur ces deux tests, il semble que le 22DMB s'adsorbe entre 2,5 et 3 molécules/maille au cours d'un perçage binaire d'une durée de 15 min. Aux

vues des quantités désorbées de 2MP et de nC7, tout porte à croire que ces deux molécules ne se sont pas désorbées entièrement à la fin du perçage :

- $q^{reste}(2MP) = q^{sat}(2MP) - q^{des}(2MP) = 0,9$ molécule/maille
- $q^{reste}(nC7) = q^{sat}(nC7) - q^{des}(nC7) = 1,0$ molécule/maille

NB : Nous rappelons que $q^{sat}(2MP)$ et $q^{sat}(nC7)$ représentent respectivement les quantités maximales adsorbées de 2MP (5,3 molécules/maille) et de nC7 (4,2 molécules/maille) en corps purs.

Nous avons vu au cours de la Partie II que le 22DMB faisait apparaître un phénomène de "palier fictif" en fin de perçage. Il a alors été montré que l'adsorption se poursuivait malgré tout dans le solide sans que cela ait une incidence visible sur les courbes en phase fluide. Ce phénomène entraîne donc des erreurs importantes sur le calcul des quantités adsorbées sur une seule phase de perçage. Cependanr, il semble rester encore environ 20 % de 2MP (ou de nC7) dans l'adsorbant en fin de perçage, il ne peut donc pas s'agir ici d'une simple erreur expérimentale. Ce phénomène illustre donc bien le fait que l'équilibre n'est pas atteint.

De plus, pour le test 27, la quantité de 22DMB désorbé semble légèrement inférieure à la quantité adsorbée (et l'inverse pour le 2MP). Ceci pourrait laisser supposer qu'une partie du 22DMB est encore présente dans l'adsorbant en fin de cycle. Cependant l'écart entre les deux valeurs est trop faible par rapport à la précision expérimentale pour conclure de manière certaine sur ce phénomène.

Néanmoins, si l'on suppose que l'équilibre n'est pas atteint en fin de perçage, alors le 22DMB continue à diffuser et à s'adsorber dans le solide, même à la fin d'un cycle. Il est donc fort probable que sous certaines conditions opératoires, il soit possible d'observer une évolution des courbes de perçage au cours des cycles. Pour le test 32 en revanche, il semble que le 22DMB se soit désorbé entièrement à la fin du cycle, nous ne devrions donc pas observer d'évolution des courbes au cours des cycles. Cette étude fera l'objet du prochain chapitre.

II.3.2.2. Co-adsorption du 3MP et du 22DMB

Pour étudier la co-adsorption du mélange 3MP/22DMB, des tests de perçage à différentes compositions ont été réalisés, en utilisant soit du 2MP, soit du nC7 comme solvant. Comme nous supposons être dans des conditions éloignées de l'équilibre, il ne s'agit pas ici de reconstituer l'isotherme de co-adsorption de nos molécules mais uniquement de réaliser une étude qualitative de nos fronts de perçages.

Un exemple de cycle de perçage 3MP/22DMB vs 2MP en % volumique en fonction du temps est présenté sur la Figure 81a. Ce même cycle est présenté sur la Figure 81b en débit molaire normé en fonction du temps, en superposant les fronts de perçage et de déperçage.

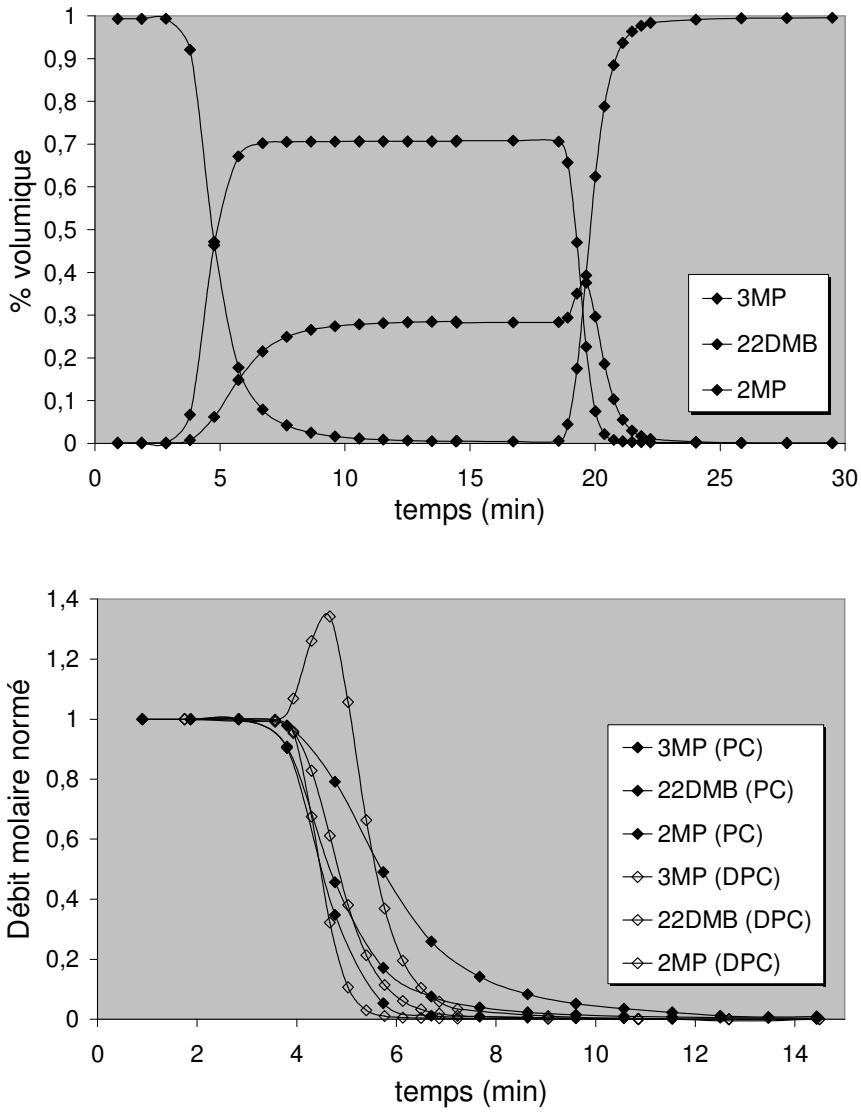


Figure 81 : *Cycle de perçage 3MP/22DMB (30/70) vs 2MP à 185°C et 10 mL/min (test 29) (a) : % volumique en fonction du temps ; (b) : débit molaire normé en fonction du temps*

Les courbes de la Figure 81 indiquent que le 3MP et le 22DMB s'adsorbent selon des fronts dispersifs et se désorbent selon des fronts compressifs, le 2MP ayant le comportement inverse. Ceci signifie que les deux constituants de la charge ont une isotherme d'échange défavorable avec le 2MP. Cette observation est encore plus vraie avec le nC7 (Figure 82) :

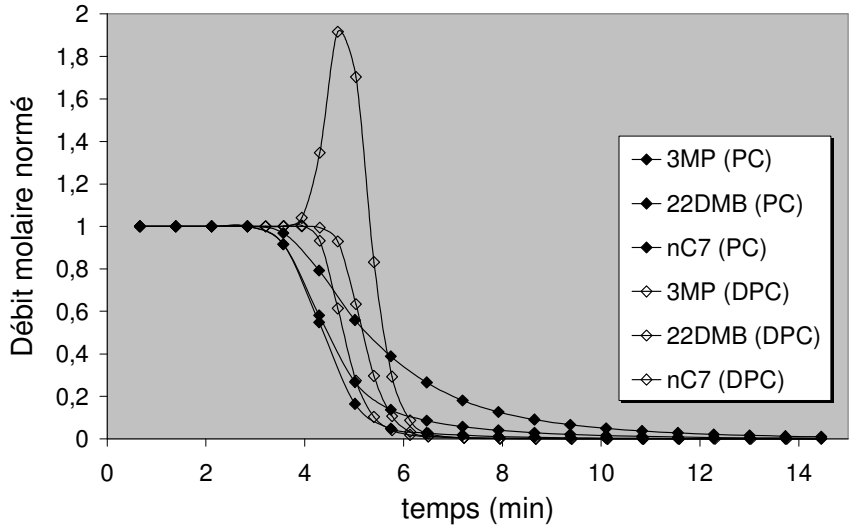


Figure 82 : *Cycle de perçage 3MP/22DMB (30/70) vs nC7 à 185°C et 10 mL/min (test 33) débit molaire normé en fonction du temps*

On remarque également que l'amplitude du roll-up observé sur la courbe de déperçage du 3MP est plus importante en présence de 22DMB que de 23DMB (cf Figures 68 et 69). La sélectivité entre le 3MP et le 22DMB sera donc plus élevée qu'avec le 23DMB.

NB : Pour le test 33, le débit du PC était légèrement supérieur au débit du DPC, ce qui explique pourquoi sur la figure 82 les courbes de perçage et de déperçage sont légèrement décalées.

Les temps de sortie ainsi que les pentes des droites opératoires pour chaque composé sont regroupés dans le tableau suivant :

Test N°	Q_{vol} (mL/min)	μ_1 (min)				K (-)			
		3MP		22DMB		3MP		22DMB	
		PC	DPC	PC	DPC	PC	DPC	PC	DPC
27	10	-	-	3.61	3.81	-	-	0.46	0.49
28	10	5.95	6.38	3.63	3.71	1.02	1.19	0.45	0.48
29	10	5.24	5.19	3.70	3.78	0.80	0.81	0.45	0.45
30	10	4.73	4.65	3.74	3.73	0.67	0.66	0.44	0.44
31	5	11.78	12.50	7.21	7.96	1.01	1.09	0.46	0.47
32	10	-	-	3.71	4.07	-	-	0.47	0.56
33	10	5.00	5.48	3.66	3.93	0.81	0.93	0.56	0.64
34	10	4.45	4.84	3.44	3.88	0.67	0.76	0.42	0.53

Tableau 35 : *Temps de sortie et pentes des droites opératoires du 3MP et du 22DMB pour les différents tests*

Le temps de sortie du 3MP augmente quand sa concentration dans la phase fluide diminue (voir composition des différentes charges au tableau 26). Les pentes des différentes droites opératoires du 3MP augmentent donc lorsque sa concentration diminue. L'isotherme de co-adsorption du 3MP avec le 22DMB sera donc convexe (favorable).

Les temps de sortie, et donc les pentes des différentes droites opératoires du 22DMB diminuent légèrement. L'isotherme de co-adsorption du 22DMB avec le 3MP devrait donc être concave (défavorable). Certains de ces tests de perçage ayant été réalisés avec une fréquence d'échantillonnage insuffisante (< 30 vials), la précision de ces résultats est trop faible pour en tirer de réelles conclusions.

Les quantités adsorbées de 3MP et 22DMB échangés avec du 2MP (ou du nC7), ainsi que la sélectivité d'adsorption calculée pour chaque concentration sont regroupés dans le tableau 36.

Test N°	Charge 3MP/22DMB	Solvant	3MP (molécules/maille)		22DMB (molécules/maille)		Sélectivité	
			PC	DPC	PC	DPC	PC	DPC
28	15/85	2MP	2.4	- 2.4	2.4	- 1.7	5.7	8
31		2MP	2.5	- 2.5	2.4	- 1.2	5.9	11.8
30	50/50	2MP	3.9	- 3.8	1.2	- 1.2	3.3	3.2
33	30/70	nC7	2.8	- 2.8	1.8	- 1.6	3.6	4.1
34	50/50	nC7	3.5	- 3.5	0.9	- 0.9	3.9	3.9

Tableau 36 : *Quantités adsorbées de 3MP et de 22DMB au PC et au DPC et sélectivité thermodynamique (3MP/22DMB) pour les différents tests*

Encore une fois, la phase adsorbée est enrichie en 3MP par rapport à la phase fluide. La sélectivité apparente ne semble pas constante en fonction de la concentration et varie globalement entre 3 et 6 lors d'une phase de perçage. Comme nous l'attendions, le 3MP est donc plus sélectif vis-à-vis du 22DMB que du 23DMB. Nous avons vu lors des exemples précédents que la sélectivité entre deux molécules ne variait pas avec la concentration lorsque celle-ci était uniquement d'ordre thermodynamique (dans le cas d'isothermes de type Langmuir). Nous pouvons donc déduire de cette observation que la sélectivité entre le 3MP et le 22DMB est totalement ou en partie d'ordre cinétique.

De plus, nous pouvons voir que sous certaines conditions, la quantité de 22DMB désorbé est plus faible que sa quantité adsorbée. C'est le cas notamment à forte concentration en 22DMB dans la charge, à plus faible débit et avec du 2MP comme solvant.

Malgré les incertitudes importantes sur le calcul des quantités adsorbées (notamment pour le 22DMB), il semble clair que le 22DMB ne se désorbe pas complètement en fin de cycle, ce qui laisse penser que nous avons de grandes chances de le voir s'accumuler au cours des cycles sous certaines conditions opératoires.

II.3.2.3. Estimation des paramètres b(22DMB) et D(22DMB) par le modèle

N'ayant aucune idée de la valeur des différents paramètres thermodynamique et cinétique du 22DMB, nous allons utiliser en première approximation ceux du 23DMB comme valeurs

initiales de l'estimation paramétrique. Pour avoir une sensibilité importante du paramètre de Langmuir lors de l'estimation, celle-ci a été réalisée, non pas sur un cycle binaire, mais directement sur le cycle ternaire 3MP/22DMB (30/70) vs nC7 pour lequel le phénomène de roll-up est très prononcé.

Les conditions opératoires de cette expérience sont les suivantes :

u_f^0 charge (m/s)	Fraction volumique charge ϕ_j^f (-)			Temps PC (s)
$2.89.10^{-3}$	3MP	22DMB	nC7	898
	0.2836	0.7105	0.0059	
u_f^0 solvant (m/s)	Fraction volumique solvant ϕ_j^f (-)			Temps DPC (s)
$2.54.10^{-3}$	3MP	22DMB	nC7	898
	0.0005	0.0008	0.9987	

Tableau 37 : *Paramètres utilisés pour le test 3MP/22DMB (30/70) vs nC7 à 10 mL/min*

Pour cette estimation, les deux paramètres à déterminer sont b(22DMB) et D(22DMB). Les paramètres du nC7 ont été fixés aux valeurs obtenues précédemment et sont rappelés dans le tableau suivant. De plus, d'après la littérature [44;89;109], tout comme pour le 23DMB, le 22DMB s'adsorbe au niveau des intersections de la silicalite qui peuvent contenir jusqu'à 4 molécules de di-branché/maille. La concentration adsorbée à saturation q^{sat}(22DMB) a donc été maintenue identique à la valeur obtenue pour le 23DMB. Les résultats sont les suivants :

	Résultats des tests en corps purs	Paramètres estimés par le modèle	
	q^{sat} (mol/m^3)	b (m^3/mol)	D (m²/s)
3MP	1500	1,0	$3,6.10^{-15}$
22DMB	*1200 (eq 23DMB)*	0,25	$1,3.10^{-15}$
nC7	1300	2,4	$7,3.10^{-15}$

Tableau 38 : *Paramètre thermodynamique estimé pour le 23DMB*

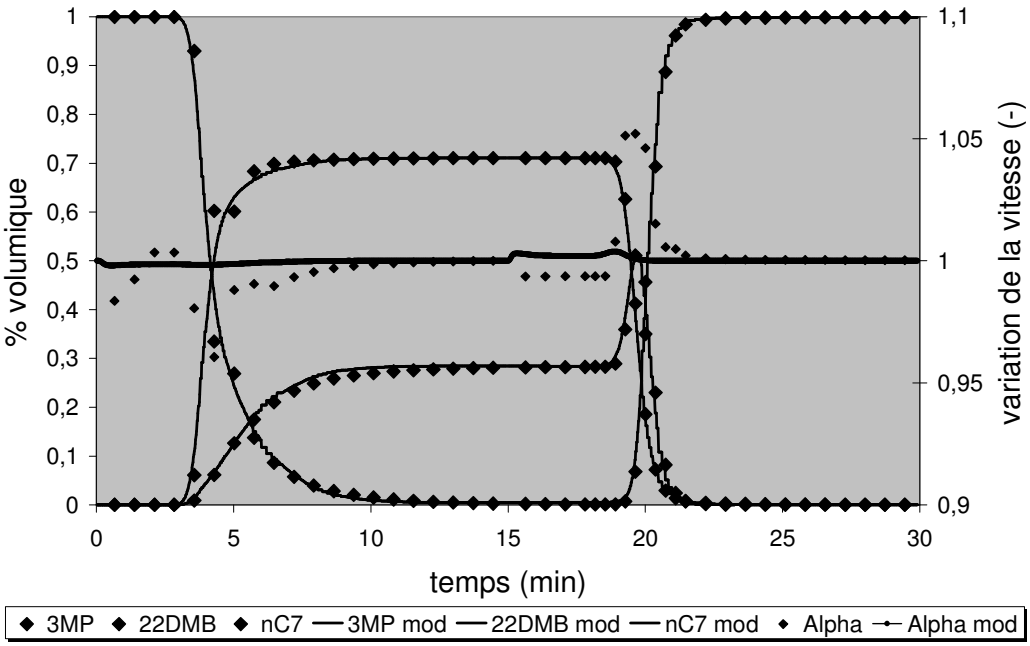


Figure 83 : *Courbe de perçage simulée pour le test 3MP/22DMB (30/70) vs nC7 à 10 mL/min, comparaison avec la courbe expérimentale*

Il est surprenant de constater que le coefficient de diffusion vers lequel converge le modèle est du même ordre de grandeur que les coefficients de diffusion des molécules mono-branchées alors que l'on s'attendait à ce que le 22DMB soit le composé dont la cinétique est la plus lente. Nous avons ainsi un coefficient de diffusion du 22DMB qui est étonnement deux fois plus élevé que celui du 23DMB. En revanche, le paramètre thermodynamique obtenu pour le 22DMB est quant à lui environ deux fois plus faible que celui du 23DMB.

En outre, il est remarquable de constater à quel point le modèle représente de manière fidèle le comportement expérimental du lit (sauf pour le terme de variation de la vitesse). Ce jeu de paramètres a été utilisé pour simuler les tests 27 à 34 en donnant des résultats satisfaisants pour l'ensemble des tests.

Deux exemples de simulations sont présentées ci-dessous (tests 28 à 34), les autres simulations se trouvant en annexe 8.

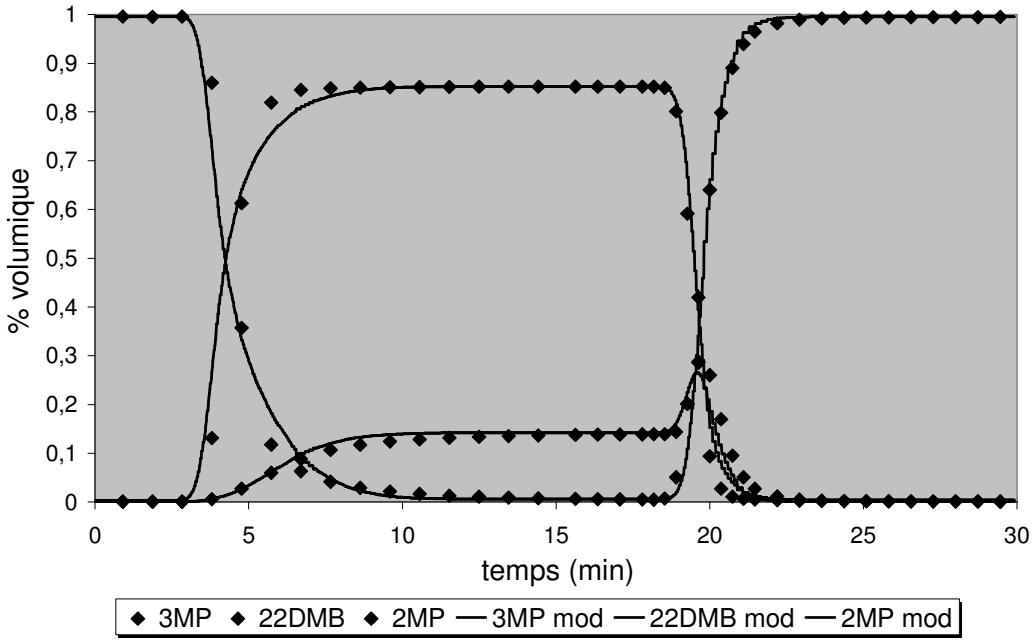


Figure 84 : *Courbe de perçage simulée pour le test 3MP/22DMB (15/85) vs 2MP à 10 mL/min, comparaison avec la courbe expérimentale*

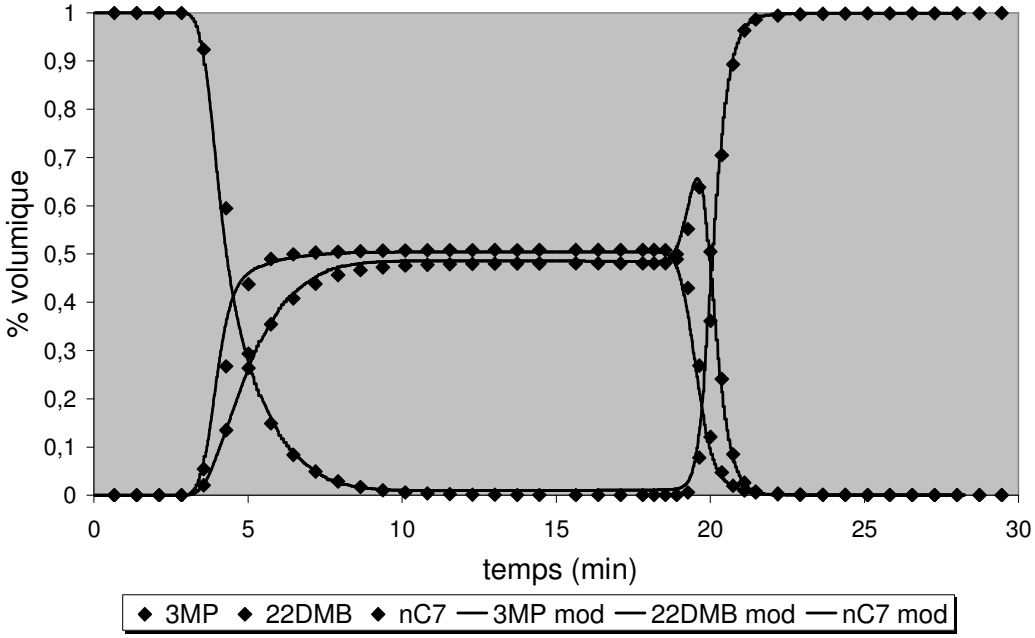


Figure 85 : *Courbe de perçage simulée pour le test 3MP/22DMB (50/50) vs nC7 à 10 mL/min, comparaison avec la courbe expérimentale*

D'après cette estimation paramétrique, tout se passe comme si la sélectivité entre le 3MP et le 22DMB était principalement d'ordre thermodynamique. En effet la Figure 86 indique bien que, d'après le modèle, l'équilibre est quasiment atteint en fin de perçage.

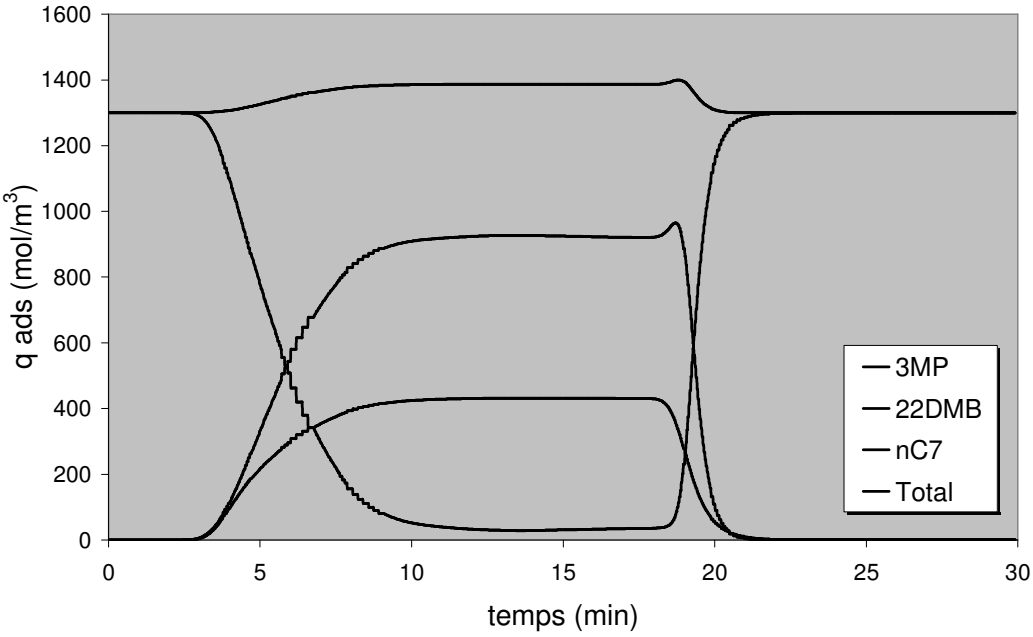


Figure 86 : *Concentration adsorbée simulée pour le test 3MP/22DMB (30/70) vs nC7 à 10 mL/min*

Compte-tenu de ce résultat, nous pouvons légitimement nous poser la question quand à l'exactitude des paramètres obtenus. Pour savoir si la sélectivité entre le 3MP et le 22DMB est réellement d'ordre thermodynamique et non pas cinétique, il faudra utiliser d'autres conditions expérimentales, en l'occurrence réaliser des expériences multi-cycliques. Un ensemble de tests de perçage seront réalisés sur plusieurs cycles, par successions de phases de perçages et de déperçages. L'évolution éventuelle de la forme des courbes de perçage au cours des cycles devrait nous aider à mieux comprendre les processus physiques qui ont lieu dans le lit, et ceci fera l'objet de la section suivante.

II.3.3. Conclusion

Dans cette partie, nous avons exploité les résultats obtenus à partir de tests de perçage en présence des composés à cinétiques lentes (22DMB, 23DMB). Avant de nous intéresser à l'étude de l'évolution des courbes de perçage sur plusieurs cycles, nous nous sommes focalisés dans un premier temps sur l'étude d'un seul cycle.

Pour le 23DMB, l'exploitation de nos courbes de perçage sur un seul cycle semble indiquer que nous ne sommes pas très éloignés des conditions d'équilibres ($q^{sat} \approx q^{max} = 3,8$ molécules/maille). De plus, nous observons l'apparition d'un roll-up sur la courbe de déperçage du 3MP qui est une caractéristique intéressante nous permettant une exploitation plus précise des courbes.

Ainsi, d'après l'estimation des paramètres par le modèle, la sélectivité entre le 3MP et le 23DMB est à la fois d'ordre thermodynamique ($\approx 2,5$) et cinétique ($\approx 6,0$). Cependant, en présence de 23DMB, les courbes en ternaires semblent avoir un comportement non idéal qui se traduit par une inversion apparente de l'ordre des sélectivités des différentes molécules. La simulation des courbes est alors plus difficile puisque les équilibres d'adsorption de type Langmuir ne permettent pas de représenter ce type de phénomènes. Nous n'avons par ailleurs pas pu déterminer un jeu de paramètres qui modélise correctement le phénomène de traînée en fin de perçage.

Ceci étant, les fronts observés semblent plus ou moins fortement influencés par la cinétique de diffusion du 23DMB selon sa concentration dans le mélange. Il est alors possible d'interpréter différemment les observations en supposant que la sélectivité apparente peut varier et s'inverser selon les conditions opératoires, mais qu'elle repose essentiellement sur un comportement diffusionnel.

Cette analyse illustre en tout cas à quel point le couplage adsorption – diffusion rend difficile l'interprétation des courbes expérimentales et la prédiction du comportement des molécules à l'intérieur de la colonne.

Pour le 22DMB, le bilan matière sur un cycle semble indiquer qu'il s'adsorbe beaucoup moins que le 23DMB (2,5 molécules/maille contre 3,8 molécules/maille pour un perçage binaire). Ce résultat était attendu puisque l'on suppose que le 22DMB est le composé dont la cinétique est la plus lente (équilibre non atteint en fin de perçage). De plus, la sélectivité entre le 3MP et le 22DMB varie en fonction de la concentration et est plus élevée au cours du déperçage. Ceci tend à montrer que la sélectivité est principalement d'ordre cinétique et qu'il est fort probable que l'on puisse observer une accumulation du 22DMB au cours des cycles sous certaines conditions opératoires.

Or, en estimant les paramètres avec le modèle sur un seul cycle, on tend à montrer de manière surprenante que la sélectivité entre le 3MP et le 22DMB est essentiellement d'ordre thermodynamique ($\approx$ 5,0), la sélectivité cinétique étant très faible ($\approx$ 2,8). Ce résultat est totalement inattendu et est en contradiction avec les observations expérimentales. Le jeu de paramètres obtenu permet certes de représenter correctement l'ensemble des courbes expérimentales sur un cycle, mais rien ne permet de certifier qu'il rend compte de la réalité des phénomènes physiques qui ont lieu dans le solide. Une étude plus approfondie mettant en jeu plusieurs cycles consécutifs va nous permettre de confirmer ou d'infirmer les paramètres thermodynamiques et cinétiques obtenus. Cette étude fait l'objet de la prochaine partie.

III. RÉSULTATS DES TESTS SUR PLUSIEURS CYCLES

III.1. Introduction

L'un des objectifs de cette thèse était de mettre au point une nouvelle méthode expérimentale permettant de mesurer simultanément des cinétiques de diffusion de molécules dont les temps caractéristiques sont très différents, à travers un solide adsorbant. L'utilisation de notre unité de perçage dans des conditions cycliques représente donc la principale innovation expérimentale de notre étude.

Comme cela a été mentionné dans la Partie II, il est difficile de caractériser une cinétique de diffusion à partir de tests de perçages classiques réalisés sur une seule phase de perçage (PC), surtout en présence de constituants lents. Les informations contenues dans ce seul perçage ne sont pas suffisantes pour déterminer de manière précise un jeu de paramètres décrivant l'ensemble des phénomènes physiques liés à la thermodynamique et à la cinétique de notre système.

Jusqu'à présent, l'ensemble des résultats que nous avons obtenus ont été exploités sur un cycle de perçage, c'est-à-dire une phase de perçage (PC) suivi d'une phase de déperçage (DPC). Cela permet d'acquérir un supplément d'information indispensable pour représenter correctement le comportement des différentes molécules dans le lit. Nous avons par ailleurs pu constater que cette approche était suffisante pour décrire les systèmes ne contenant que des molécules rapides.

En revanche, en présence de molécules lentes, l'exploitation des courbes sur plusieurs cycles doit permettre d'accroître encore un peu plus nos connaissances sur le système étudié. Il est donc important de déterminer quelles sont les conditions opératoires optimales, c'est-à-dire contenant le plus d'informations exploitables, permettant de caractériser notre système. Les informations que contiennent ces cycles sont principalement :

- l'évolution des courbes de perçage au cours des cycles (variation des quantités adsorbées),
- l'atteinte ou non d'un état stationnaire au bout d'un certain nombre de cycles.

Tout d'abord nous allons présenter les cycles de perçages réalisés avec des composés rapides. Normalement, si l'équilibre est atteint à la fin de chaque cycle l'état final de la colonne doit être identique à son état initial. En réalisant une succession de cycles, il ne devrait donc pas y avoir d'évolution des courbes de perçage. Cette première observation doit nous permettre également de valider le montage expérimental (c'est à dire s'assurer qu'il n'y a pas de dérives au cours des cycles, que tous les cycles sont parfaitement superposables, que les temps d'analyses n'affectent pas la composition des échantillons...).

Puis, nous allons présenter des cycles de perçage en présence de composés lents (23DMB ou 22DMB) pour lesquels aucune évolution n'est observée au cours des cycles. Nous verrons dans cette partie à quel point il est difficile de trouver des conditions opératoires permettant de caractériser la cinétique.

Enfin nous présenterons les cycles pour lesquels nous observons une évolution des courbes de perçage. Nous allons en outre montrer comment, pas à pas, nous avons pu déterminer des conditions opératoires suffisamment intéressantes pour caractériser le système.

III.2. Cycles de perçage avec des composés rapides

III.2.1. Validation de la méthodologie expériementale

Comme nous l'avons vu précédemment, l'exploitation des courbes de perçage sur un seul cycle est suffisante pour caractériser les cinétiques de diffusion des molécules rapides (3MP, 2MP et nC7). Etant à l'équilibre thermodynamique en fin de cycle, l'état final du lit est identique à son état initial. Il n'y a donc aucune raison d'observer une quelconque évolution des courbes de perçage sur plusieurs cycles.

Nous avons vérifié ce comportement sur le test de perçage binaire 3MP échangé avec du 2MP à 10 mL/min en réalisant 3 cycles successifs (Figure 87a). Ces cycles sont présentés sur la Figure 87b en superposant les courbes du premier et du troisième cycle.

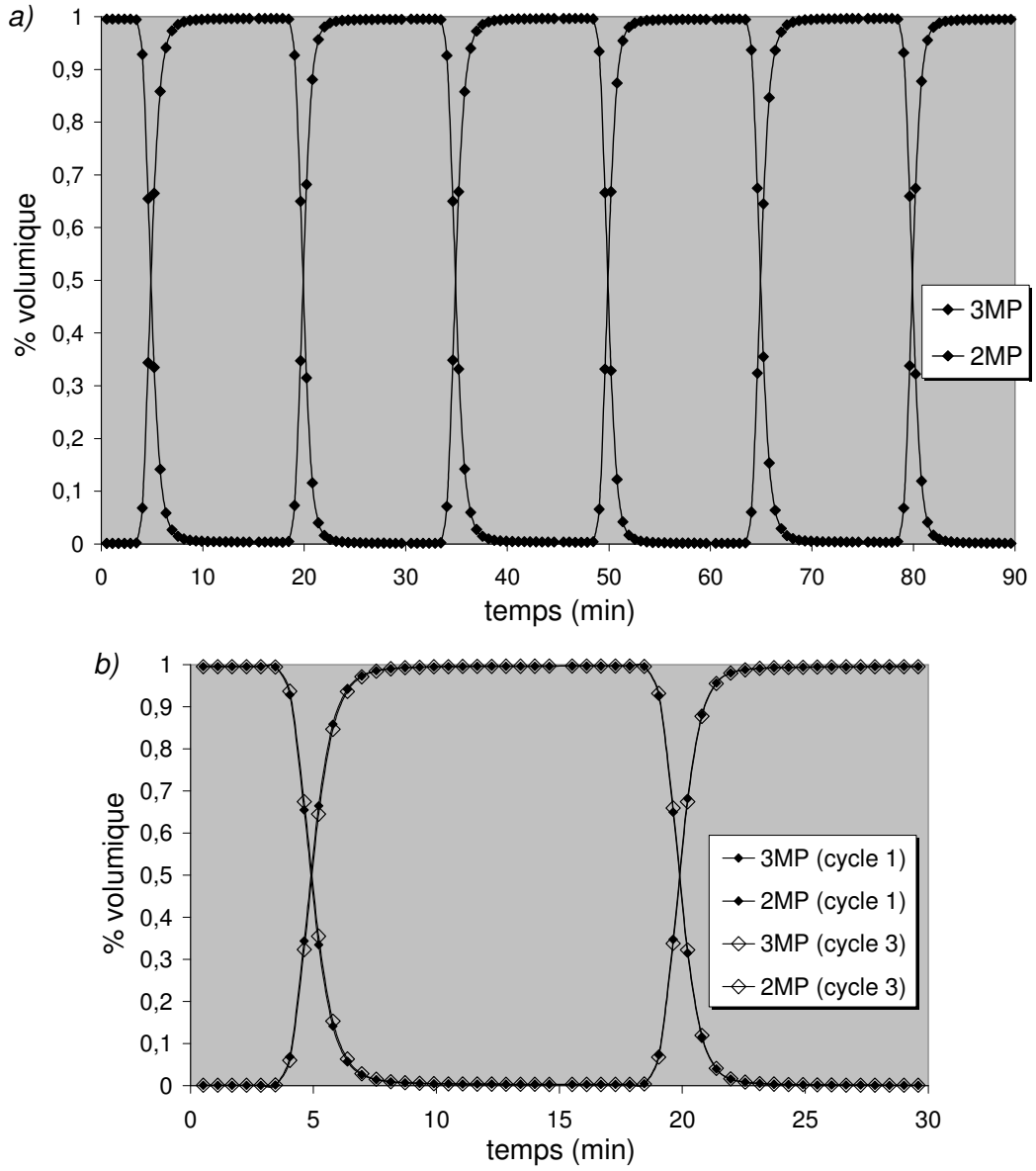


Figure 87 : *Courbes de perçage binaire 3MP vs 2MP à 185°C et 10 mL/min (a) : 3 cycles successifs ; (b) cycles 1 et 3 superposés*

Nous avons également fait une vérification sur le test de perçage binaire 3MP échangé avec du nC7 à 10 mL/min en réalisant 4 cycles successifs (Figure 88a). Ces cycles sont présentés sur la Figure 88b en superposant les courbes du premier et du dernier cycle.

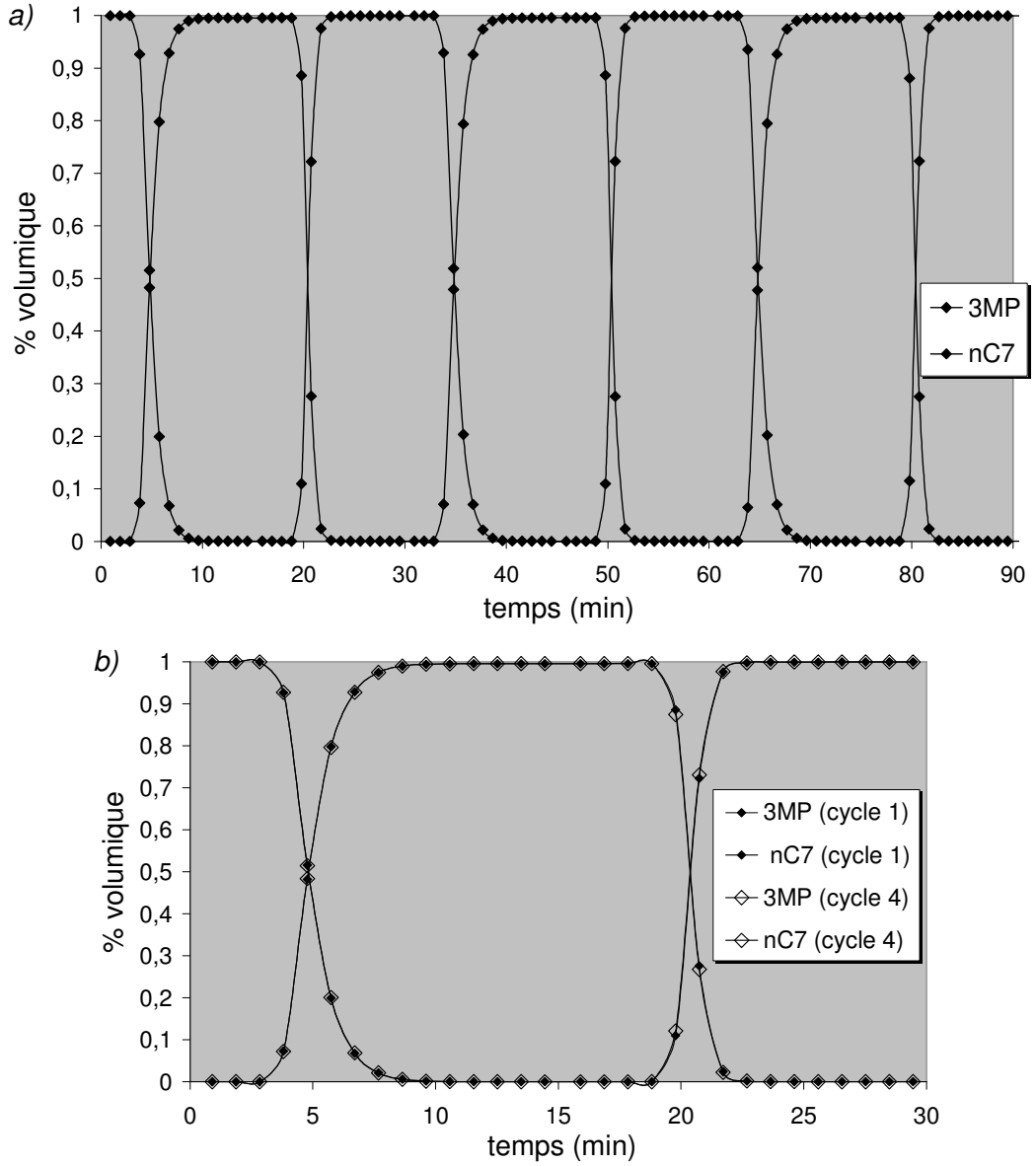


Figure 88 : *Courbes de perçage binaire 3MP vs nC7 à 185°C et 10 mL/min*
(a) : 4 cycles successifs ; (b) cycles 1 et 4 superposés

Ces deux tests nous ont permis de valider le montage expérimental sur plusieurs cycles. Nous avons en effet pu vérifier que les cycles sont parfaitement superposables en présence de molécules rapides. Il semble donc qu'il n'y ait pas de dérives de mesures au cours des cycles, cela signifie que :

- il n'y a pas de décalage de temps lors de la collecte des échantillons au cours des cycles (ceci peut être causé par exemple par une mauvaise synchronisation entre l'automate gérant les vannes et le collecteur de fractions),
- l'évaporation des échantillons en attente d'analyse est négligeable (nous rappelons que nous utilisons des vials à bouchons préalablement vissés limitant l'évaporation).

III.2.2. Courbes simulées

Une fois que l'on a vérifié expérimentalement qu'il n'y avait pas d'évolution des courbes de perçage pour les tests ne mettant en jeu que des molécules rapides, nous devons encore vérifier que le modèle confirme bien cette tendance.

A partir du jeu de paramètres estimé précédemment pour le 3MP, le 2MP et le nC7 (cf Tableaux 22 et 24), nous obtenons les simulations présentées sur les Figures 89 et 90. :

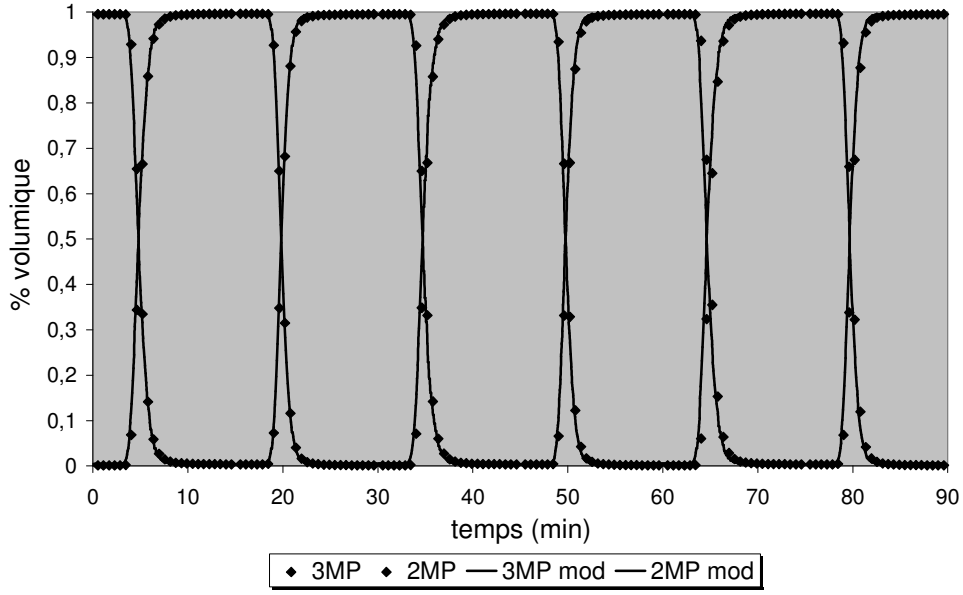


Figure 89 : *Courbes de perçage binaire 3MP vs 2MP à 185°C et 10 mL/min (3 cycles) comparaison avec la courbe expérimentale*

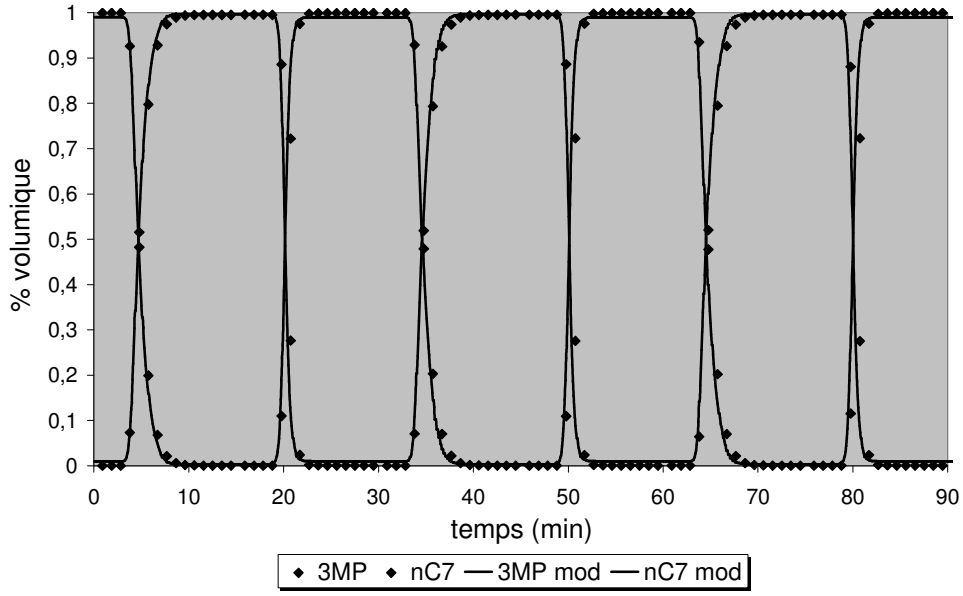


Figure 90 : *Courbes de perçage binaire 3MP vs nC7 à 185°C et 10 mL/min (4 cycles) comparaison avec la courbe expérimentale*

Comme nous l'attendions, le modèle ne prévoit pas non plus d'évolution des courbes de perçage au cours des cycles, il n'y a donc pas accumulation de l'un des constituants rapides au sein de l'adsorbant. Ceci contribue donc également à valider le jeu de paramètres estimé par le modèle pour les deux molécules mono-branchés et la molécule linéaire.

III.3. Cycles de perçage avec des composés lents

III.3.1. Étude du comportement du 23DMB en cycle

III.3.1.1. Courbes expérimentales avec du 23DMB

L'exploitation des courbes de perçage sur un cycle a permis de montrer que pour le 23DMB, nous étions dans des conditions très proches de l'équilibre thermodynamique en fin de perçage. En effet, nous avons constaté pouvoir échanger jusqu'à près de 3.8 molécules/maille de 23DMB sur un cycle, ce qui correspond à un remplissage presque total des intersections du réseau intra-cristallin.

De plus, malgré les légères traînées observées sur les courbes en fin de perçage, nous n'avons pas pu mettre en évidence une éventuelle accumulation du 23DMB dans l'adsorbant sur un cycle. En d'autres termes, les quantités adsorbées en phase de perçage sont égales aux quantités désorbées en phase de déperçage.

Ainsi, afin de s'assurer que le 23DMB ne s'accumule pas dans l'adsorbant, nous vérifions expérimentalement son comportement sur plusieurs cycles et sous différentes conditions opératoires. Nous avons donc réalisé un test de perçage 3MP/23DMB (50/50) échangé avec du 2MP, à 10 mL/min sur 8 cycles successifs. Ces cycles sont présentés sur la Figure 91 en superposant les courbes du premier et du dernier cycle.

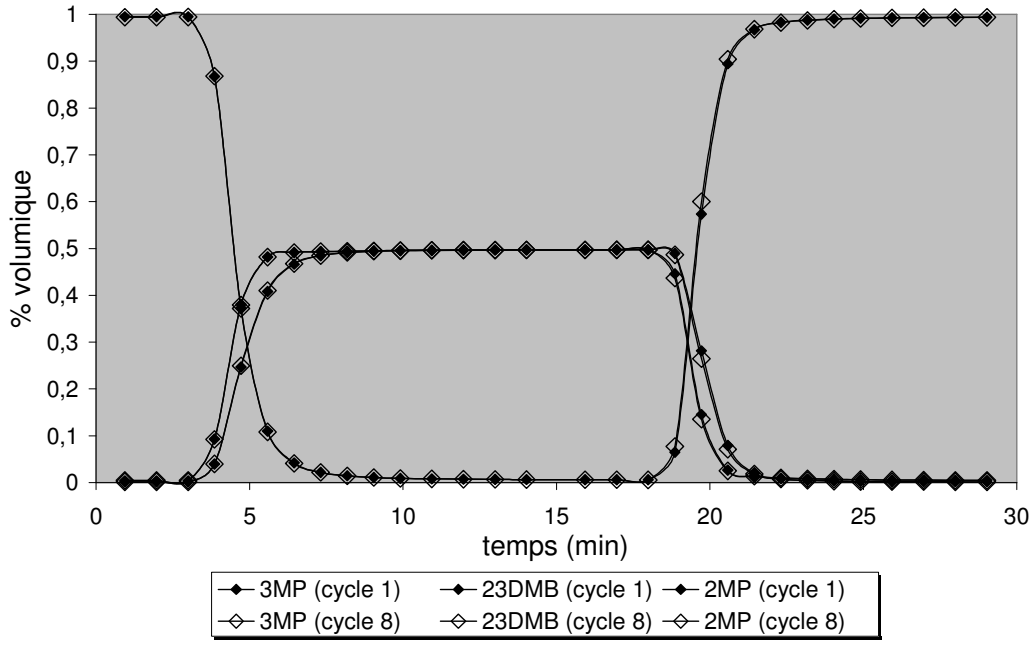


Figure 91 : *Courbes de perçage 3MP/23DMB (50/50) vs 2MP à 185°C et 10 mL/min cycles 1 et 8 superposés*

Encore une fois, les cycles sont parfaitement superposés, ce qui semble confirmer un état d'équilibre à la fin de chaque cycle en présence de 23DMB. D'autres tests ont également été

réalisés en remplaçant le 2MP par du nC7. L'avantage du nC7 est qu'il permet de faire apparaître un roll-up sur la courbe de déperçage du 3MP. Or, nous avons vu précédemment que le roll-up était une portion de courbe très sensible, dont l'amplitude pouvait varier fortement selon les conditions opératoires. En conséquence, si l'on doit observer une très faible variation des courbes de perçage lors d'un fonctionnement cyclique, celle-ci devrait être plus significative dans la portion de courbe contenant le roll-up.

Nous avons donc réalisé deux tests de perçage 3MP/23DMB (50/50) et (30/70) échangés avec du nC7, à 10 mL/min sur 6 cycles successifs. Ces cycles sont présentés sur les Figures 92 et 93 en superposant les courbes du premier et du dernier cycle.

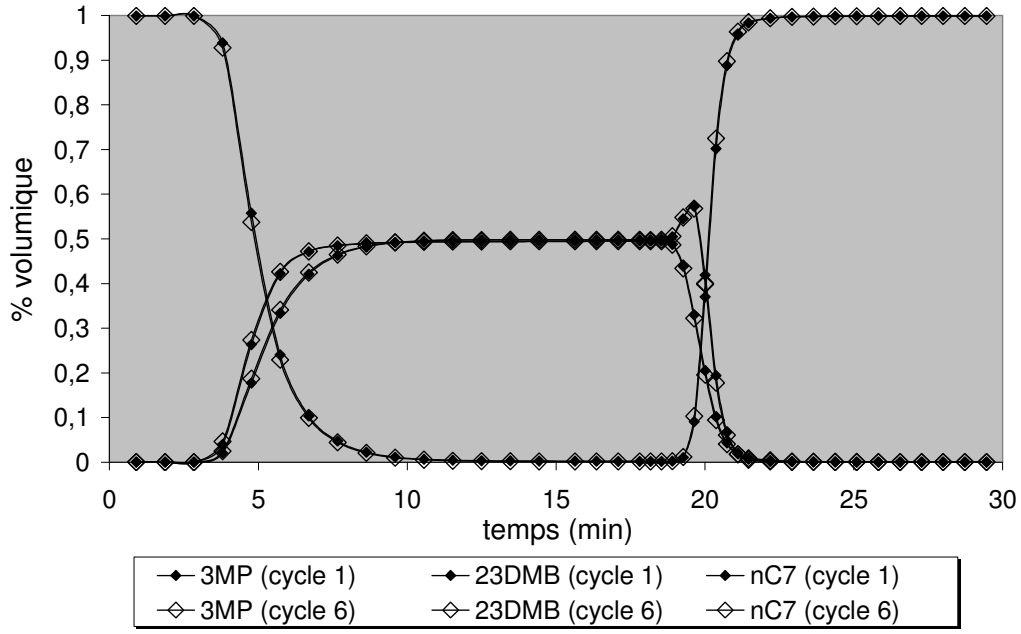


Figure 92 : *Courbes de perçage 3MP/23DMB (50/50) vs nC7 à 185°C et 10 mL/min cycles 1 et 6 superposés*

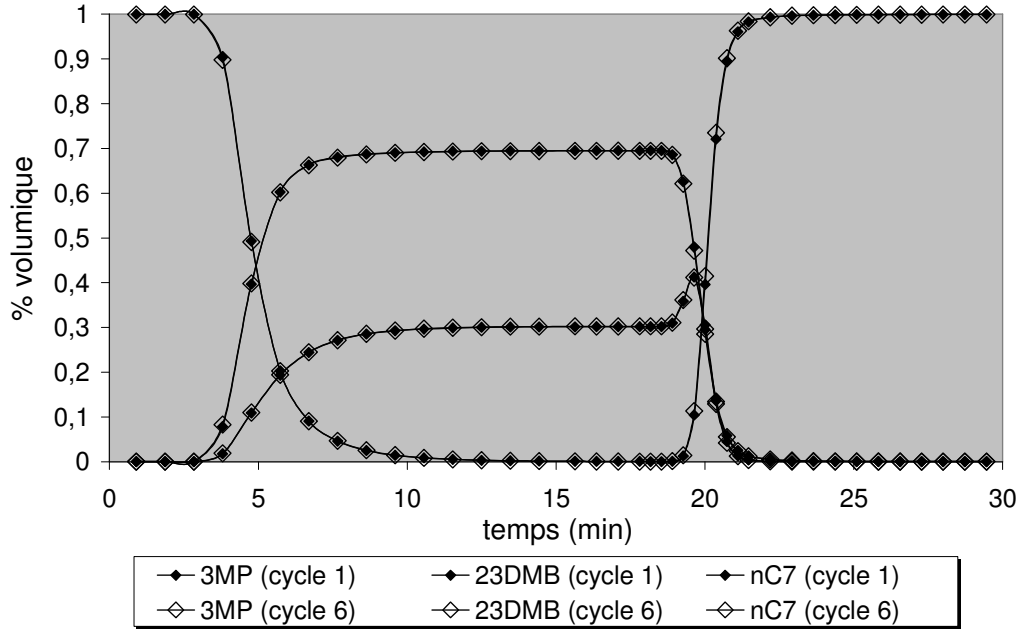


Figure 93 : *Courbes de perçage 3MP/23DMB (30/70 vs nC7 à 185°C et 10 mL/min cycles 1 et 6 superposés*

Ces deux tests ne font pas apparaître non plus de variations des courbes au cours des cycles. L'amplitude du roll-up est parfaitement identique du premier au dernier cycle. Un autre test de perçage 23DMB vs nC7, non présenté ici, et réalisé sur 4 cycles aboutit au même résultat.

III.3.1.2. Courbes simulées avec du 23DMB

Les tests précédents ont été simulés à partir du jeu de paramètres obtenu pour le 23DMB (cf Tableau 33) afin de vérifier que le modèle représente correctement les courbes de perçage sur plusieurs cycles. Nous présentons ici la simulation du test 3MP/23DMB (30/70) vs nC7 (Figure 94a). Sur la Figure 94b nous présentons les courbes de concentrations en phase adsorbées simulées par le modèle au cours des cycles.

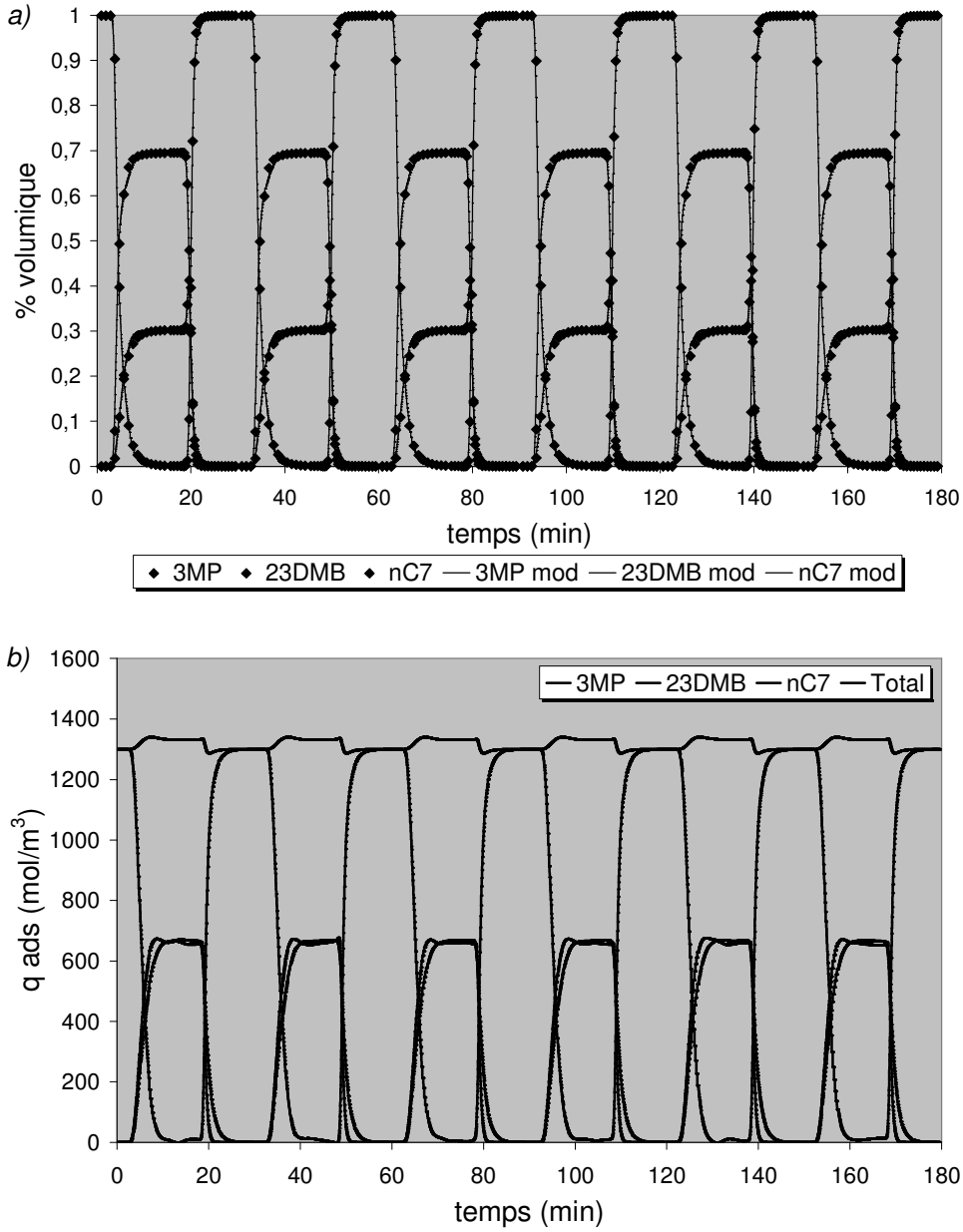


Figure 94 : *Courbes de perçage simulées 3MP/23DMB (30/70) vs nC7 à 185°C et 10 mL/min (6 cycles) (a) : en phase fluide ; (b) en phase adsorbée*

Comme nous l'attendions, le jeu de paramètres estimé sur le premier cycle permet de représenter correctement les courbes en condition cyclique pour tous les tests réalisés. Les courbes simulées de la Figure 94b confirment bien que l'adsorbant revient à son état initial à la fin de chaque cycle.

III.3.1.3. Conclusion pour les tests avec du 23DMB

Pour le 23DMB, il ne semble pas nécessaire de réaliser des tests en condition cyclique pour caractériser le système. En effet, la seule information que nous apporte la succession de cycles est que la colonne revient à son état initial à la fin de chaque cycle.

Cette étude illustre tout du moins les difficultés que l'on peut rencontrer pour observer des variations de concentration en phase fluide au cours des cycles, causées par des phénomènes de très faible amplitude en phase adsorbée. En effet, comme nous l'avons vu précédemment (cf § II.1), les molécules en phase adsorbée n'occupent qu'entre 10 et 15 % du volume total de la colonne. Donc même si une molécule s'accumule dans l'adsorbant mais de manière très lente, il n'est pas certain de pouvoir visualiser ce phénomène sur les courbes de perçage.

Par conséquent, ceci souligne l'importance de se situer dans des conditions opératoires optimales permettant de caractériser le mieux possible notre système. Dans le cas que nous venons de voir avec le 23DMB :

- soit nous atteignons réellement un état d'équilibre à la fin de chaque cycle,
- soit les conditions opératoires dans lesquelles les tests ont été réalisés ne favorisent pas l'accumulation du 23DMB, et donc son observation sur les courbes de perçage.

N'ayant pas réussi à obtenir un meilleur jeu de paramètres pour le 23DMB que celui obtenu sur un seul cycle, nous pouvons valider ce jeu de paramètres puisqu'il permet malgré tout de représenter correctement l'ensemble des courbes, même en condition cyclique.

III.3.2. Étude du comportement du 22DMB en cycle

III.3.2.1. Courbes expérimentales avec du 22DMB

Lors de l'étude précédente portant sur un seul cycle, les courbes de perçage en présence de 22DMB ont été modélisées à partir d'un jeu de paramètres mettant en avant une sélectivité purement thermodynamique entre le 22DMB et les composés mono-branchés. Ce résultat est surprenant car il est couramment admis que la séparation des isomères de l'hexane sur ce type d'adsorbant est principalement basée sur une sélectivité diffusionnelle. Le fonctionnement de notre unité en condition cyclique doit donc permettre, dans le cas du 22DMB, de nous apporter des informations supplémentaires afin de mieux caractériser le système.

Tests 3MP/22DMB vs nC7

Des tests de perçage ont été réalisés dans les mêmes conditions que celles présentées au § III.3.1 en remplaçant le 23DMB par le 22DMB. Ces tests sont présentés sur les figures suivantes en superposant les premiers et derniers cycles.

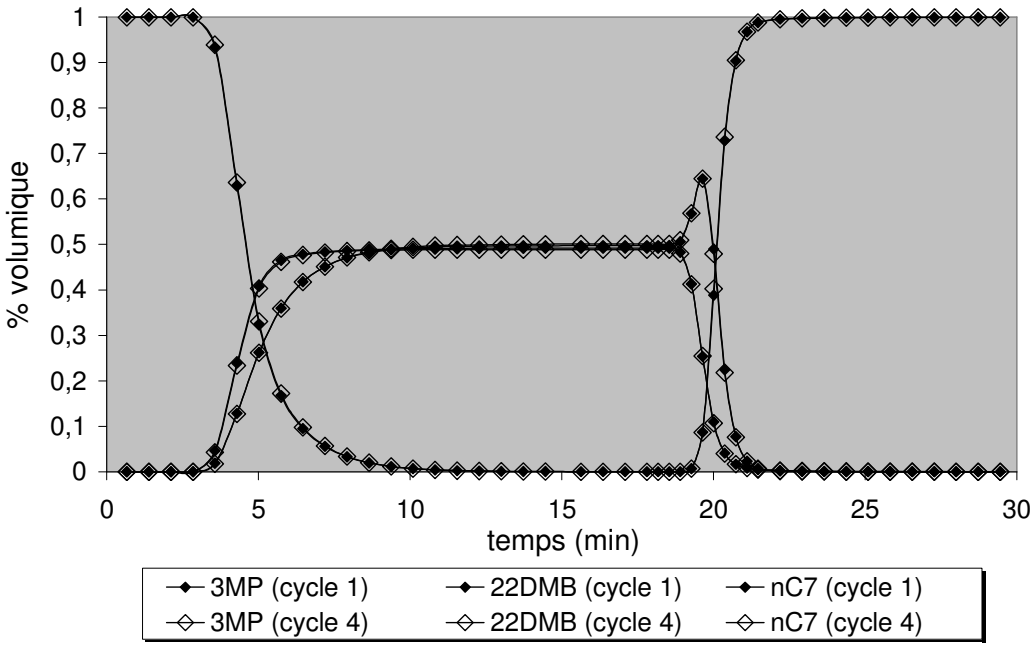


Figure 95 : *Courbes de perçage 3MP/22DMB (50/50) vs nC7 à 185°C et 10 mL/min cycles 1 et 4 superposés*

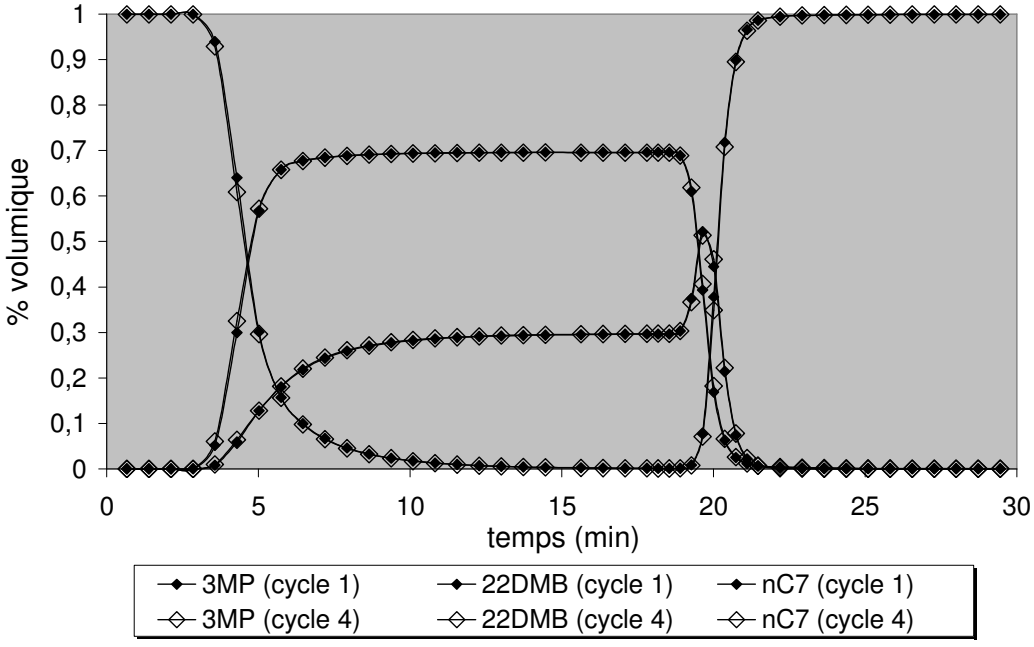


Figure 96 : *Courbes de perçage 3MP/22DMB (30/70) vs nC7 à 185°C et 10 mL/min cycles 1 et 4 superposés*

Comme nous l'avions suggéré précédemment lors de l'étude sur un cycle, il semble que le 22DMB s'adsorbe et se désorbe de la même manière lorsqu'il est échangé avec du nC7 (cf tableaux 34 et 36). Nous n'observons donc pas d'évolution des courbes de perçage dans ces conditions au cours des cycles. Ainsi, même si nous faisons l'hypothèse que le 22DMB n'a pas atteint sa concentration à l'équilibre en fin de perçage, celui-ci est malgré tout entièrement désorbé par le nC7 lors de la phase de déperçage.

Compte-tenu de cette observation, il semblerait que le nC7 soit un solvant de trop forte adsorptivité qui défavorise l'accumulation des molécules lentes dans l'adsorbant. Son affinité

pour la silicalite est donc trop importante par rapport à celle du 22DMB. La mise en œuvre de tests en condition cyclique n'a donc plus vraiment d'intérêt lorsque le nC7 est utilisé comme désorbant.

NB : rappelons que nous nous plaçons ici du point de vue de la caractérisation du système et de l'estimation des paramètres, et non pas du point de vue de l'efficacité d'un procédé.

En revanche, les bilans matières réalisés sur les différents tests de perçage 3MP/22DMB échangés avec du 2MP semblent indiquer que, sous certaines conditions opératoires, le 22DMB se désorbe moins qu'il ne s'adsorbe sur un cycle (cf tableaux 34 et 36). Il est donc intéressant d'observer plus finement ces tests sur plusieurs cycles.

Tests 3MP/22DMB vs 2MP avec t_{PC} et t_{DPC} identiques

Pour le premier test de perçage réalisé sur plusieurs cycles en présence de 22DMB échangé avec du 2MP, nous nous sommes placés dans les mêmes conditions que pour le test présenté sur la Figure 91 en remplaçant le 23DMB par le 22DMB. Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés en superposant les courbes du premier et du dernier cycle :

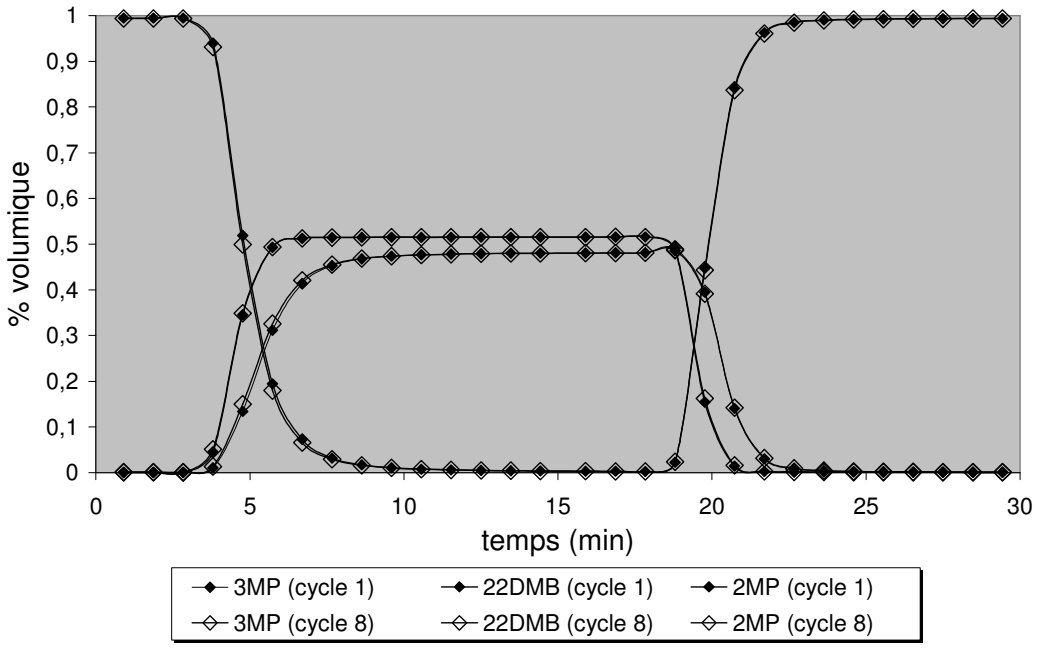


Figure 97 : *Courbes de perçage 3MP/22DMB (50/50) vs 2MP à 185°C et 10 mL/min cycles 1 et 8 superposés*

Nous observons un très léger décalage sur la courbe de perçage du 3MP. Cet écart est trop faible pour en tirer une quelconque conclusion, et peut être tout simplement dû à un décalage de débit. Cependant, en faisant un agrandissement sur la phase de perçage, nous pouvons constater que cet écart ne se répercute que sur les molécules mono-branchées et non pas sur le 22DMB.

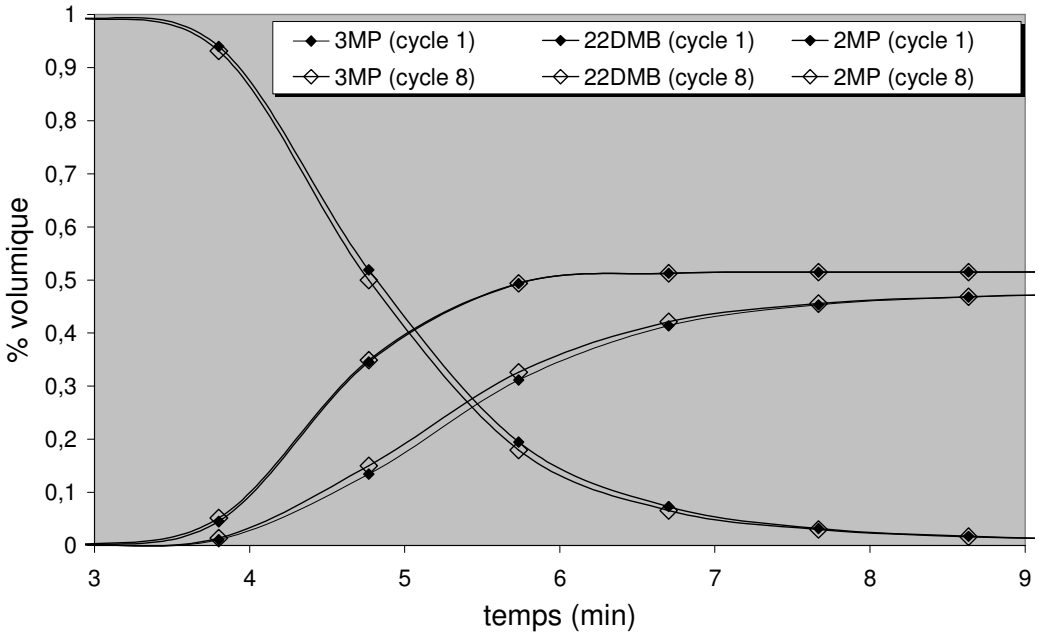


Figure 98 : *Courbes de perçage 3MP/22DMB (50/50) vs 2MP à 185°C et 10 mL/min cycles 1 et 8 superposés, agrandissement sur la phase de perçage*

Ceci peut donc signifier une adsorption plus faible du 3MP et du 2MP au cours des cycles qui serait due à une légère accumulation du 22DMB dans l'adsorbant. Partant de cette observation, une campagne de tests a été réalisée afin d'amplifier ce phénomène et le rendre plus significatif.

Nous avons tout d'abord commencé par augmenter la composition du 22DMB dans la charge en passant de 50 à 70%. Ceci permet d'augmenter la quantité adsorbée de di-branché et donc amplifier la sensibilité sur la courbe en phase fluide. De plus, comme nous l'avons vu précédemment (cf Figure 81), ce test présente l'avantage de faire apparaître un roll-up sur la courbe de déperçage du 3MP. Nous avons donc réalisés 8 cycles successifs en augmentant la fréquence d'échantillonnage de la recette autour de ce roll-up afin de le décrire le plus précisément possible. Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés en superposant les courbes du premier et du dernier cycle :

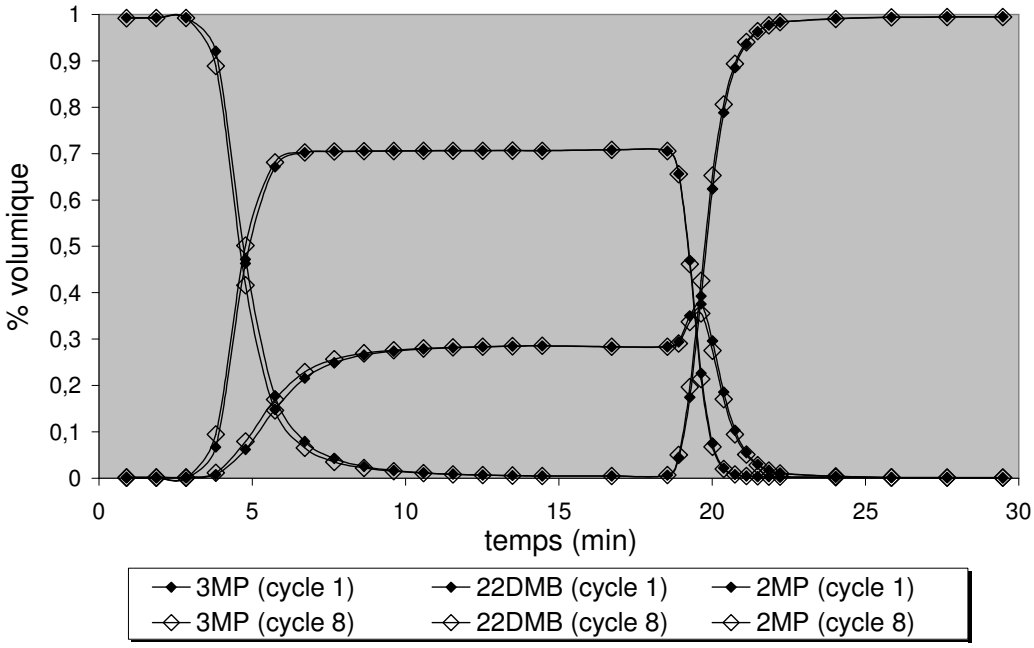


Figure 99 : *Courbes de perçage 3MP/22DMB (30/70) vs 2MP à 185°C et 10 mL/min cycles 1 et 8 superposés*

En observant ces courbes de perçage, il semble bien que l'on ait une évolution de la composition dans le solide au cours des cycles. Ainsi, en faisant un agrandissement des phases de perçage et de déperçage de manière séparée, nous pouvons constater que :

- pour le perçage, les courbes tendent vers la gauche au cours des cycles (chaque molécule s'adsorbe ou se désorbe de moins en moins), (Figure 100a).
- pour le déperçage, le roll-up du 3MP tend à diminuer au cours des cycles (désorption de plus en plus faible). La quantité de 2MP adsorbée semble diminuer également alors que la quantité de 22DMB désorbé ne varie pas (Figure 100b).

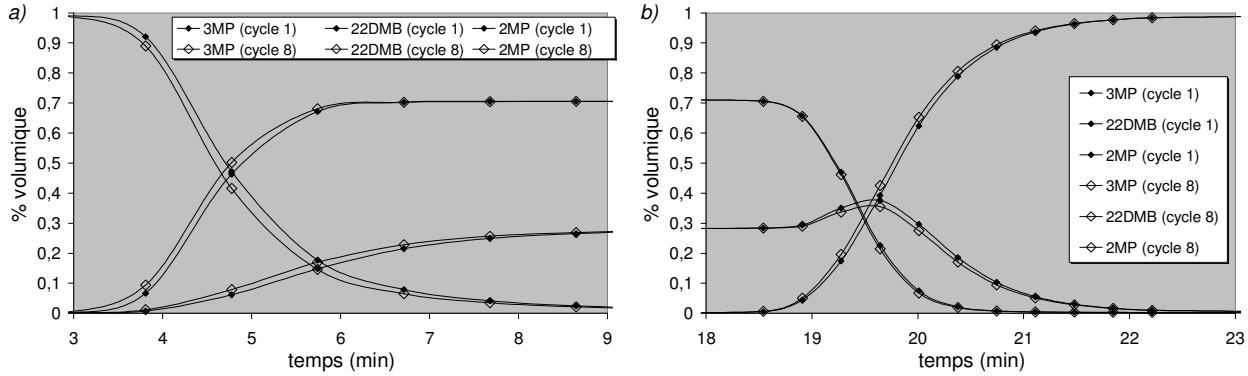


Figure 100 : *Courbes de perçage 3MP/22DMB (50/50) vs 2MP à 185°C et 10 mL/min cycles 1 et 8 superposés, agrandissement sur les phases de perçage (a) et de déperçage (b)*

Lors de ce test, nous avons pu mettre en évidence le fait que l'évolution des courbes avait une influence clairement observable sur l'amplitude du roll-up. Ce résultat est très intéressant car il permet d'évaluer rapidement par une simple observation si les courbes évoluent ou non.

Ce test a été très instructif mais l'évolution des courbes est encore trop faible pour permettre de réaliser un bilan matière suffisamment précis entre le premier et le dernier cycle. C'est pourquoi nous avons réalisé d'autres tests pour amplifier encore ce phénomène :

- augmention de la composition du 22DMB dans la charge (de 70 à 85 %),
- puis diminution du débit des pompes (passer de 10 à 5 mL/min).

Ces deux tests de perçage réalisés respectivement sur 6 et 4 cycles sont présentés en annexe 9. L'amplitude des roll-up est encore un peu plus importante mais l'évolution des courbes d'un cycle à l'autre n'est toujours pas suffisante pour permettre de faire un bilan matière comparatif entre le premier et le dernier cycle. Nous allons donc faire intervenir un paramètre opératoire supplémentaire.

Tests 3MP/22DMB vs 2MP avec t_{PC} et t_{DPC} différents

Après avoir défini des conditions opératoires intéressantes favorisant l'adsorption de la molécule lente dans le solide, nous nous somme attachés à amplifier l'évolution de nos courbes de perçage d'un cycle à un autre, c'est à dire à favoriser l'accumulation du 22DMB au cours du temps. A priori, ce résultat peut être obtenu en réduisant simplement l'amplitude de la désorption, ici simplement la durée de la phase de déperçage. Pour estimer cet effet et trouver des conditions expérimentales adéquates, nous avons utilisé le modèle de manière prédictive plutôt que de nous lancer a priori dans une nouvelle campagne de tests expérimentaux. Nous avons alors pu mettre en évidence que l'accumulation du 22DMB était favorisée en diminuant la durée de la phase de déperçage par rapport à la phase de perçage.

Partant des tests précédents et en s'appuyant sur les indications fournies par ces simulations, les tests suivants on été réalisés :

N° test	Charge (% vol)	Solvant (% vol)	Qvol (pompe) (mL/min)	Temps PC (min)	Temps DPC (min)	Nombre de cycles
35	3MP/22DMB (15/85)	2MP (100)	10	15	10	15
36	3MP/22DMB (15/85)	2MP (100)	10	15	5	20

Tableau 39 : *Tests de perçage 3MP/22DMB (15/85) vs 2MP à différents t_{DPC}*

Les courbes de perçage obtenues pour le test 35 sont présentées sur la figure suivante :

NB : Pour les tests 35 et 36, le nombre de cycles étant trop importants, il n'a pas été jugé nécessaire de réaliser un échantillonnage complet de tous les cycles. Nous avons donc échantillonné avec précision uniquement les effluents des cycles 1, 5, 10 et 15 (et 20). Pour les autres cycles, nous n'avons collecté que dans la portion de courbe contenant le roll-up.

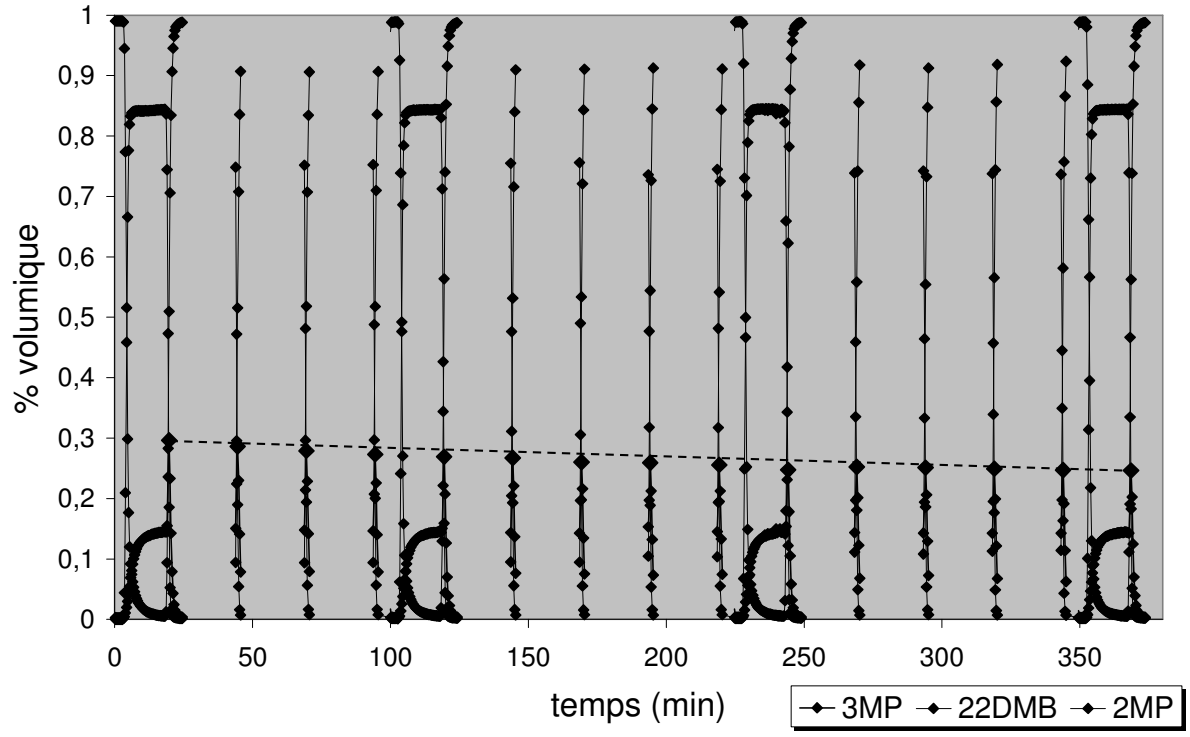


Figure 101 : *Cycles de perçage 3MP/22DMB (15/85) vs 2MP à 185°C et 10 mL/min*
15 cycles successifs, t_{PC} = 15 min, t_{DPC} = 10 min

Ces tests nous ont donc permis de mettre en évidence une évolution encore plus nette des courbes de perçage. Pour s'en convaincre, il suffit d'observer l'évolution du maximum du roll-up au cours des cycles (ligne rose pointillée). Les courbes de perçage du test 36 présentées en annexe 10 confirment ces observations. L'évolution du roll-up est d'ailleurs bien plus importante pour le test 36 puisque le temps de déperçage est encore plus faible.

De la même manière que pour les précédents tests, nous présentons les résultats du test 35 en superposant les courbes du premier et du dernier cycle, pour chaque constituant (cf Figures 102 a, b, c).

Pour le 3MP, le front de perçage se décale vers la gauche au cours des cycles et l'amplitude du roll-up lors du déperçage diminue entre le premier et le dernier cycle. Il apparaît donc très nettement que le 3MP s'adsorbe et se désorbe de moins en moins.

Pour le 22DMB, le nombre de molécules qui s'adsorbent diminue moins que le nombre de molécules qui se désorbent au cours des cycles. Nous avons donc bien une accumulation apparente du 22DMB dans l'adsorbant.

Pour le 2MP, nous avons le phénomène inverse du 22DMB, c'est à dire qu'il y a une "déplétion" du 2MP au cours des cycles.

NB : Notons que pour ces deux derniers tests, nous avons par ailleurs vérifié que le débit massique fourni par le débitmètre de sortie était identique pour chaque cycle (pas de dérives).

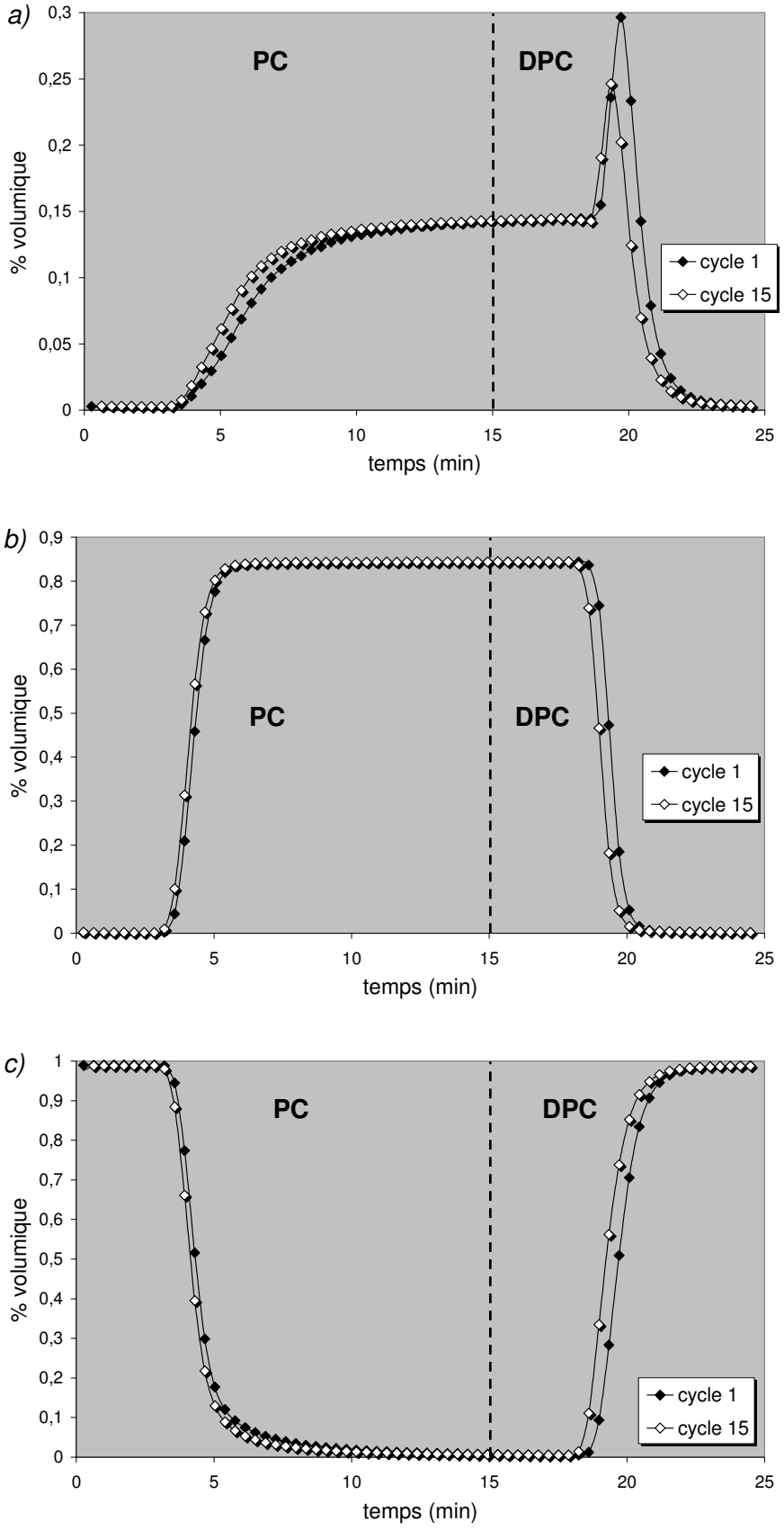


Figure 102 : *Courbes de perçage 3MP/22DMB (15/85) vs 2MP à 185°C et 10 mL/min*
Cycles 1 et 15 superposés, t_{PC} = 15 min, t_{DPC} = 10 min, (a) : 3MP ; (b) : 22DMB ; (c) : 2MP

Il est également possible de faire une analyse quantitative en utilisant les 1ers moments des courbes au premier et au dernier cycle. Les résultats sons présentés au tableau suivant :

Test n°	Temps DPC (min)	Cycle n°	μ_1(3MP) (min)		μ_1(22DMB) (min)		μ_1(2MP) (min)	
			PC	DPC	PC	DPC	PC	DPC
28	15	1	5.95	6.38	3.63	3.71	3.95	4.06
		6	5.77	6.14	3.62	3.68	3.92	4.00
35	10	1	5.85	5.95	4.25	4.44	4.33	4.72
		15	5.27	5.51	4.09	4.07	4.16	4.27

Tableau 40 : *Temps de sortie du 3MP, du 22DMB et du 2MP pour les tests 28 et 35*

NB : L'utilisation de la méthode des moments pour le test 36 est impossible car la durée du déperçage est inférieure au temps de séjour (1er moment) des constituants dans la colonne. Nous avons donc deux fronts de concentrations simultanément à l'intérieur de la colonne pour chaque composé.

Pour les deux tests précédents, il est possible d'estimer grossièrement la quantité de molécules adsorbées au premier et au dernier cycle :

Test n°	Temps DPC (min)	Cycle n°	μ_1(3MP) (min)		μ_1(22DMB) (min)		μ_1(2MP) (min)	
			PC	DPC	PC	DPC	PC	DPC
28	15	1	5.95	6.38	3.63	3.71	3.95	4.06
		6	5.77	6.14	3.62	3.68	3.92	4.00
35	10	1	5.85	5.95	4.25	4.44	4.33	4.72
		15	5.27	5.51	4.09	4.07	4.16	4.27

Tableau 41 : *Quantités adsorbées du 3MP, du 22DMB et du 2MP au 1er et au dernier cycle*

Ces valeurs de quantités adsorbées ont été calculées à partir du bilan matière réalisé sur les courbes de perçage. Pour le 3MP, on peut constater que les quantités adsorbées sont toujours équivalentes aux quantités désorbées sur un cycle. Mais ceci ne peut être qu'approximatif, puisque après 15 cycles ces quantités ont varié, il y a donc bien eu accumulation ou diminution, donc forcément une différence entre ce qui est adsorbé et désorbé au cours d'un même cycle. Simplement dans le cas du 3MP, cette diminution est faible comparée à la variation des deux autres espèces. A cause de la forte accumulation du 22DMB dans le solide lors du test 35, la "capacité" d'adsorption du 3MP diminue d'environ 25% entre le premier et le dernier cycle. Ce phénomène est donc loin d'être négligeable et conduit à une réduction très nette de la sélectivité effective de l'adsorbant au cours des cycles. Il est néanmoins difficile de quantifier cette baisse de sélectivité car nous ne disposons pas d'un nombre suffisant de données permettant de suivre cycle par cycle la quantité de 22DMB accumulé dans l'adsorbant.

De plus, comme nous l'avons vu précédemment, la précision de nos calculs est encore insuffisante, ce qui rend difficile une analyse quantitative de nos résultats. Pour s'en convaincre, il suffit de comparer les valeurs des quantités adsorbées et désorbées au dernier cycle du test 35 pour le 22DMB et le 2MP. Il semblerait en effet que le 22DMB ne se désorbe presque plus (0,3 molécules/maille) alors qu'il continue à s'adsorber de manière conséquente. Il en va de même pour le 2MP qui s'adsorbe peu (2,5 molécules/maille) alors qu'il semble continuer à se désorber de manière importante. Ceci est dû au fait que le nombre de molécules échangées sur un cycle est de plus en plus faible, ce qui augmente l'incertitude relative sur le calcul des quantités adsorbées au cours du test.

Néanmoins nous parvenons à mettre en évidence un phénomène d'accumulation qui est certainement lié à la cinétique de diffusion des différents constituants. La caractérisation de ce phénomène est primordiale pour le dimensionnement et l'évaluation des performances d'un procédé de séparation par adsorption. Nous démontrons en effet que les performances de l'adsorbant diminuent au cours du temps, aussi bien au niveau de sa capacité d'adsorption que de sa sélectivité apparente en faveur des mono-branchés.

Le modèle doit nous permettre d'apprécier de manière plus précise ce phénomène, c'est à dire d'une part d'évaluer la quantité de molécules adsorbées sur chaque cycle, et d'autre part de déterminer le temps caractéristique de diffusion de la molécule lente dans l'adsorbant.

III.3.2.2. Courbes simulées avec du 22DMB

Une fois que l'on a vérifié expérimentalement l'accumulation du 22DMB, il reste encore à savoir si le modèle est capable ou non de représenter ce phénomène. Pour cela, nous allons reprendre le jeu de paramètres du 22DMB estimé à partir d'un seul cycle et observer l'allure des courbes simulées sur plusieurs cycles.

Tout d'abord, nous simulons les tests de perçage ne présentant pas d'évolution apparente au cours des cycles. C'est le cas des tests pour lesquels le nC7 est utilisé comme désorbant. Nous présentons ici la simulation du test 3MP/22DMB (30/70) vs nC7 réalisé sur 4 cycles. Sur la Figure 103b nous présentons l'évolution de la concentration en phase adsorbée simulée par le modèle.

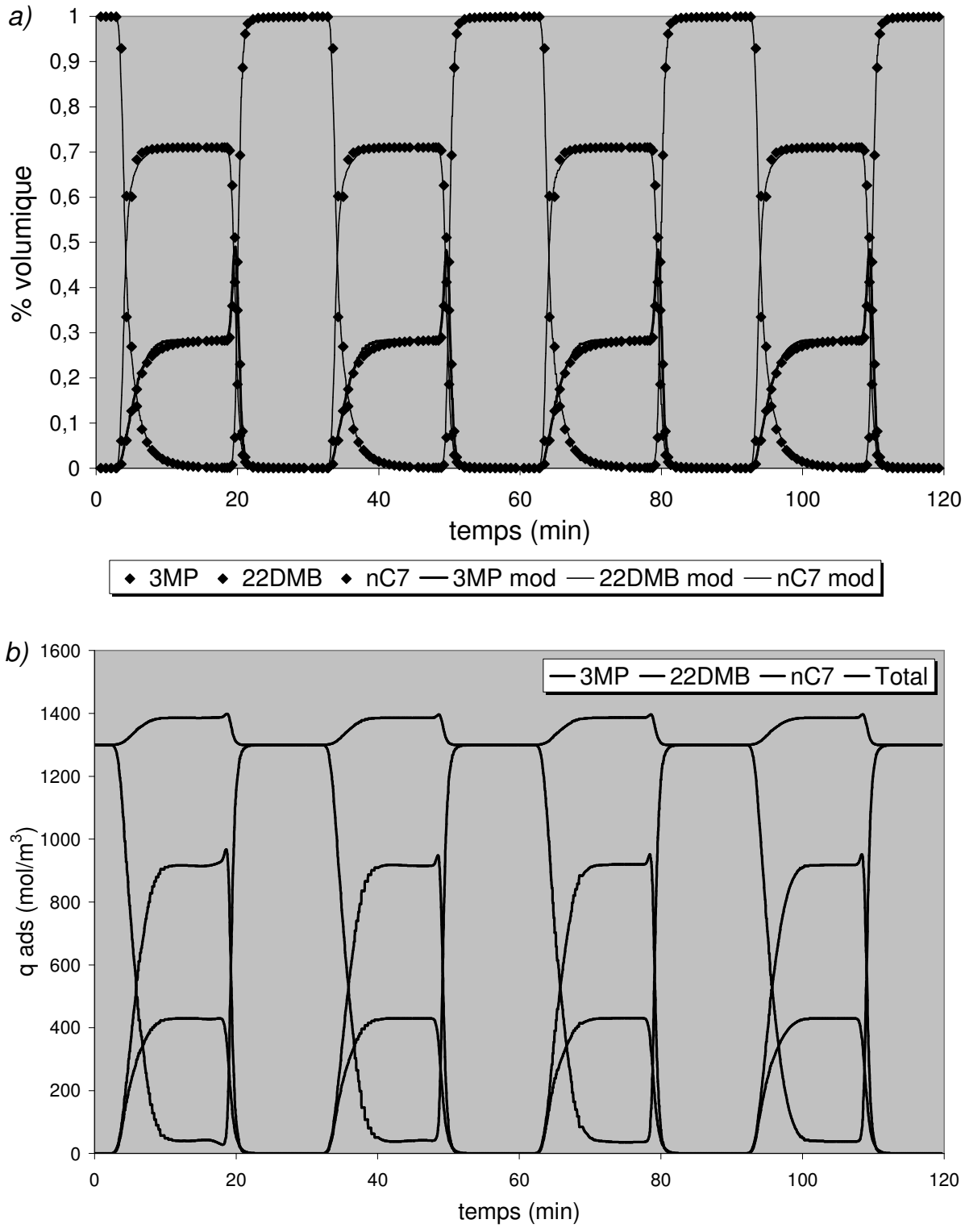


Figure 103 : *Courbes de perçage simulées 3MP/22DMB (30/70) vs nC7 à 185°C et 10 mL/min (4 cycles) (a) : en phase fluide ; (b) en phase adsorbée*

Le modèle permet de représenter correctement les courbes expérimentales 3MP/22DMB vs nC7. En effet, celui-ci ne prévoit pas non plus d'évolution des courbes au cours des cycles. Ce résultat n'est toutefois pas surprenant puisque dans cette simulation, la sélectivité entre le 3MP et le 22DMB est basée sur des différences d'adsorption et non pas de diffusion. Le solide revient donc toujours à son état initial à la fin de chaque cycle.

En revanche, la simulation des tests 3MP/22DMB vs 2MP sur plusieurs cycles, à partir de ce jeu de paramètres, est beaucoup plus délicate. En effet, le modèle ne rend pas du tout compte de l'évolution au cours des cycles observée expérimentalement. Sur la Figure 104, nous présentons les résultats du test 36 pour lequel l'évolution des courbes est la plus marquée. Pour ne pas alourdir inutilement la figure, nous ne comparons ici que les courbes expérimentales et simulées du 3MP (celle contenant le roll-up).

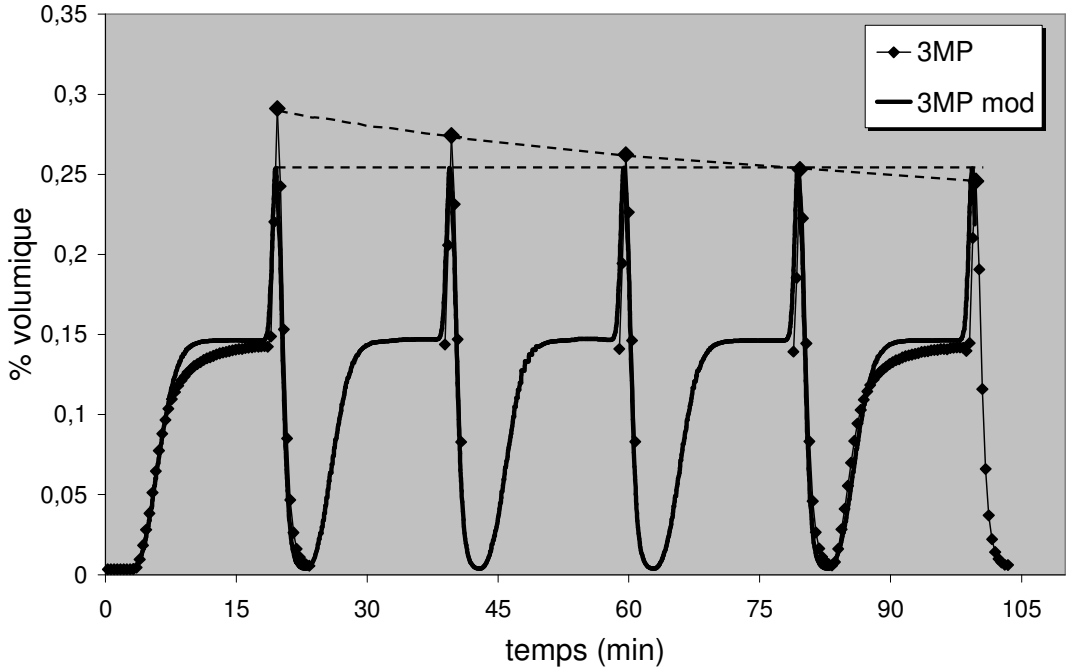


Figure 104 : *Courbes simulées 3MP/22DMB (15/85) vs 2MP pour les 5 premiers cycles (test 36) (paramètres avec sélectivité thermodynamique)*

Ce résultat est, en soit, assez rassurant puisque nous supposons que l'évolution des courbes – et donc l'accumulation du 22DMB – est la conséquence d'un phénomène cinétique et non pas thermodynamique. A partir de cette observation, tout porte à croire que le jeu de paramètres du 22DMB que nous avons estimé précédemment ne reflète pas la réalité des phénomènes physiques qui ont lieu dans la colonne, et ce malgré le fait qu'il permette de représenter correctement le comportement expérimental sur un cycle.

Nous démontrons par la même occasion que les tests réalisés sur un seul cycle, et à plus forte raison sur un seul perçage classique, ne contiennent pas suffisamment d'informations pour pouvoir caractériser notre système en présence de molécules lentes. La réalisation de tests en condition cyclique est alors totalement justifiée et nécessaire dans notre cas de figure.

La cinétique de diffusion semblant avoir une importance forte dans notre système, nous allons essayer de trouver un nouveau jeu de paramètres qui rendent compte de l'évolution des courbes. Une nouvelle estimation des paramètres du 22DMB a donc été réalisée sur plusieurs cycles (les paramètres des autres constituants étant fixés aux valeurs obtenues précédemment). Pour cette estimation, nous nous sommes basés encore une fois sur le test 36 car il présente deux avantages :

- l'évolution des courbes d'un cycle à un autre est la plus importante.
- la durée totale d'un cycle est plus courte que pour les tests 28 et 35, ce qui réduit la durée des calculs.

Les conditions opératoires de cette expérience sont les suivantes :

u_f^0 charge (m/s)	Fraction volumique charge ϕ_j^f (-)			Temps PC (s)
$2.75.10^{-3}$	3MP	22DMB	2MP	898
	0.1463	0.8475	0.0062	
u_f^0 solvant (m/s)	Fraction volumique solvant ϕ_j^f (-)			Temps DPC (s)
$2.78.10^{-3}$	3MP	22DMB	2MP	299
	0.0035	0.0043	0.9922	

Tableau 42 : *Paramètres utilisés pour le test 3MP/22DMB (15/85) vs 2MP à 10 mL/min avec $t_{PC} > t_{DPC}$*

Notons que pour limiter les temps de calcul, nous nous sommes focalisés uniquement sur les 5 premiers cycles. Les courbes ont ensuite été simulées sur les 20 cycles à partir du jeu de paramètres obtenu. Celui-ci a ensuite été légèrement ajusté "à la main" afin de représenter le mieux possible l'évolution des courbes sur l'ensemble des cycles. Les résultats sont les suivants :

	Résultats des tests en corps purs	Paramètres estimés par le modèle	
	q^{sat} (mol/m^3)	b (m^3/mol)	D (m²/s)
3MP	1500	1,0	$3,6.10^{-15}$
22DMB	*1200 (eq 23DMB)*	1,0	$3,0.10^{-18}$
2MP	1300	2,4	$7,3.10^{-15}$

Tableau 43 : *Paramètres thermodynamique et cinétique estimés pour le 22DMB sur plusieurs cycles*

On obtient des valeurs des paramètres du 22DMB très différentes de celles de l'ajustement précédent (cf Tableau 38): un paramètre b 4 fois plus grand, **et surtout un coefficient de diffusion plus petit de trois ordres de grandeur.** D'après ce dernier résultat, la sélectivité entre le 3MP et le 22DMB est entièrement d'ordre cinétique, ce qui est en totale contradiction avec le résultat précédent. Nous démontrons bien qu'il est totalement inapproprié de faire l'estimation paramétrique uniquement sur un cycle pour le système que l'on étudie. Cela entraîne des erreurs sur la nature et la compréhension même des phénomènes physiques ayant lieu dans la colonne.

Les courbes expérimentales et simulées du 3MP pour le test 36 sont présentées ci-dessous. Les simulations des tests 28 et 35 sont présentées en annexe 11.

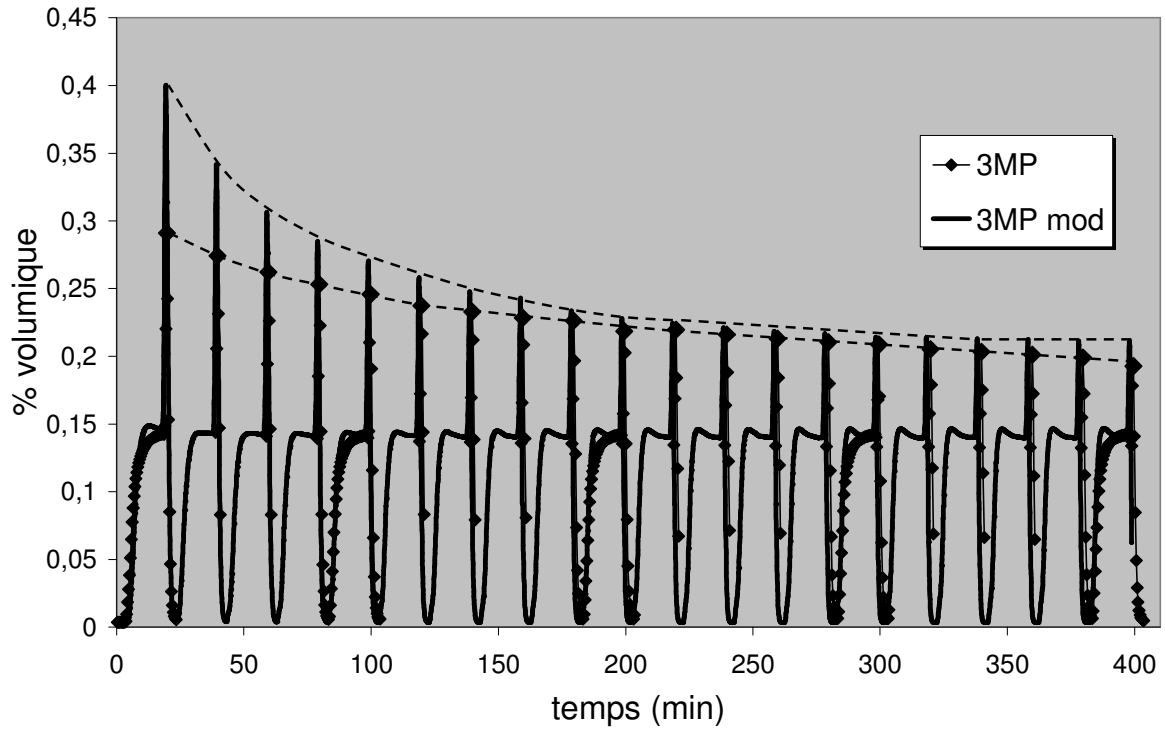


Figure 105 : *Courbes simulées 3MP/22DMB (15/85) vs 2MP sur 20 cycles (test 36) (paramètres avec sélectivité cinétique)*

De plus, il est intéressant d'observer la simulation de la phase adsorbée à partir de ce dernier jeu de paramètres que nous présentons sur la figure suivante pour tous les constituants.

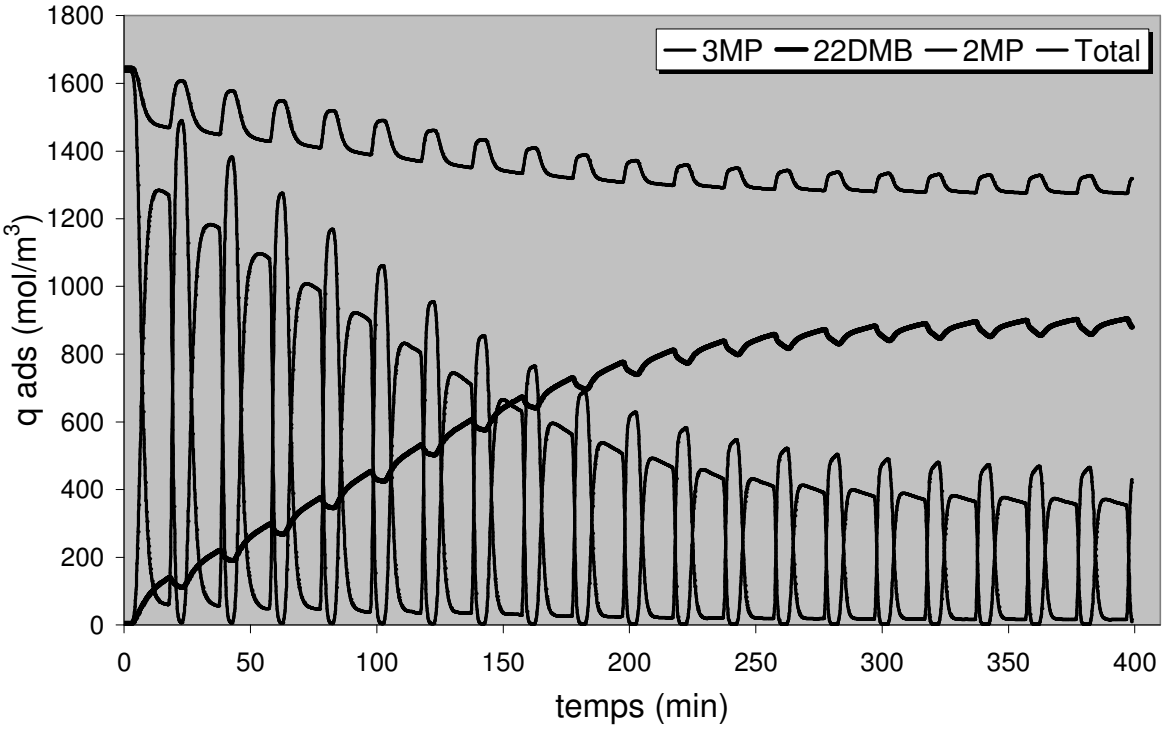


Figure 106 : *Courbes simulées 3MP/22DMB (15/85) vs 2MP sur 20 cycles (test 36) concentrations en phase adsorbée simulées par le modèle au cours des cycles*

Le modèle permet de mettre en évidence une évolution très nette du roll-up du 3MP (ligne verte pointillée sur la Figure 105). En revanche, l'amplitude du roll-up est légèrement surestimée, surtout au début du test. Dans le cadre de cette étude, nous n'avons pas réussi à déterminer un jeu de paramètre qui améliore la représentation de nos comportements expérimentaux.

Néanmoins, comme nous l'attendions, le modèle prévoit l'accumulation du 22DMB et la diminution de la quantité adsorbée des mono-branchés au cours des cycles. En d'autres termes, la sélectivité en faveur du 3MP diminue et tend vers une valeur de 1,25 ($q_{3MP}^{sat} / q_{22DMB}^{sat}$) lorsque l'on est à l'état stationnaire. La cinétique de diffusion aura donc une influence importante sur les performances d'un procédé de séparation.

Ainsi, en jouant sur les différentes conditions opératoires (composition de la charge, durée des cycles, débit....), il semble possible de prévoir et contrôler la quantité de 22DMB adsorbé dans le solide au cours du temps. Nous présentons ici à titre d'exemple l'évolution des quantités adsorbées de 22DMB à différents temps de déperçage :

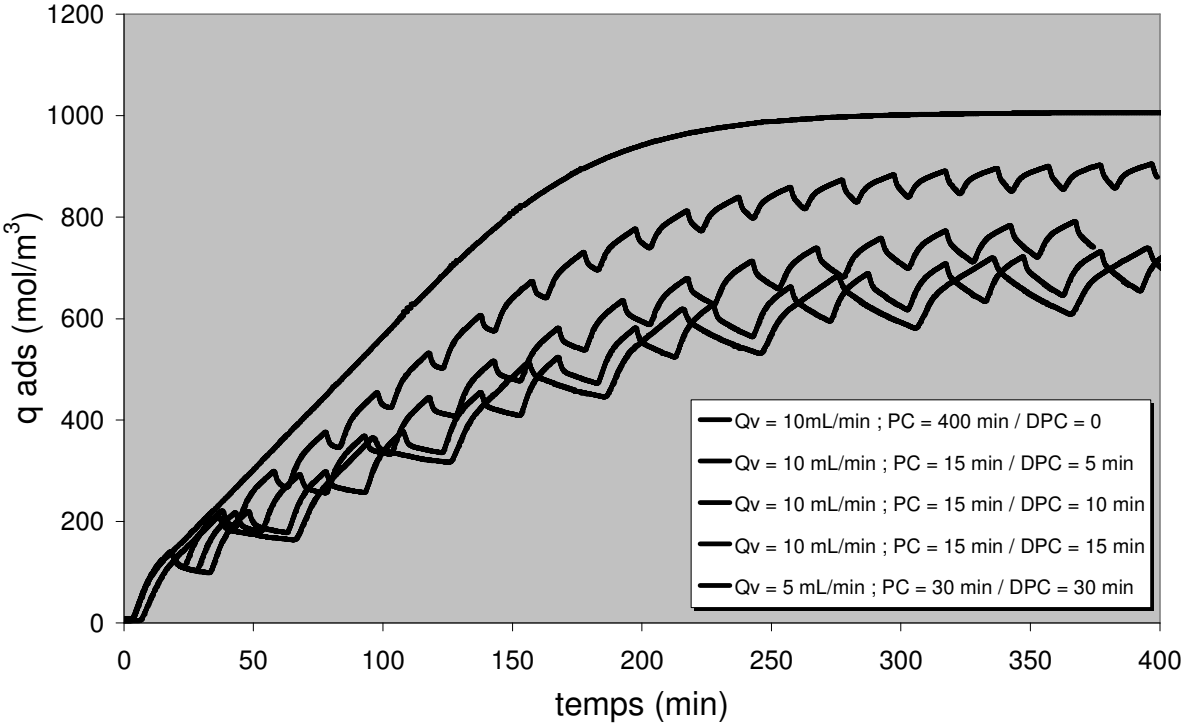


Figure 107 : *Courbes simulées du 22DMB en phase adsorbées pour les tests 28, 31, 35, 36 + simulation avec t_{PC} = 400 min et t_{DPC} = 0*

A partir de ce jeu de paramètres, l'évolution des cycles est représentée correctement pour tous nos tests, et donc nous permet de modéliser l'accumulation du 22DMB dans l'adsorbant. En revanche, le comportement des molécules sur un cycle est moins bien représentée que précédemment (cf Figures 84 et 108). Au niveau du bilan matière, nous ne sommes pas non plus en accord avec les résultats précédents. La quantité adsorbée de 22DMB au cours du premier cycle est à peine de 0,4 molécules/maille alors qu'elle était de 2,2 molécules/maille expérimentalement.

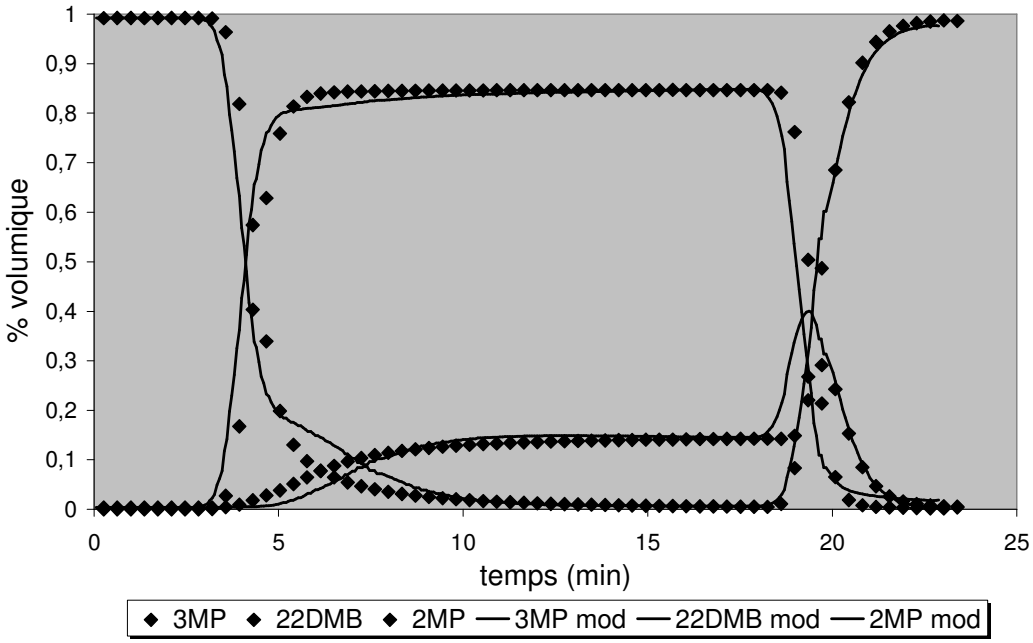


Figure 108 : *Cycle de perçage 3MP/22DMB (15/85) vs 2MP (test 36) (paramètres cinétiques)*

Le jeu de paramètres que nous venons d'estimer ne permet donc pas de représenter parfaitement notre comportement expérimental de manière ponctuelle mais décrit la tendance générale de notre système. Le modèle présente donc certaines limites qu'il conviendrait de corriger éventuellement lors d'une étude plus approfondie. Nous pouvons également mettre en évidence ces limites en simulant un test de perçage 3MP/22DMB vs nC7 sur plusieurs cycles avec ce nouveau jeu de paramètres (cf Figure 109). Nous avions montré qu'il n'y avait pas d'évolution des courbes de perçage au cours des cycles en présence de nC7 (cf Figure 103a), or ceci n'est plus prédit par le modèle.

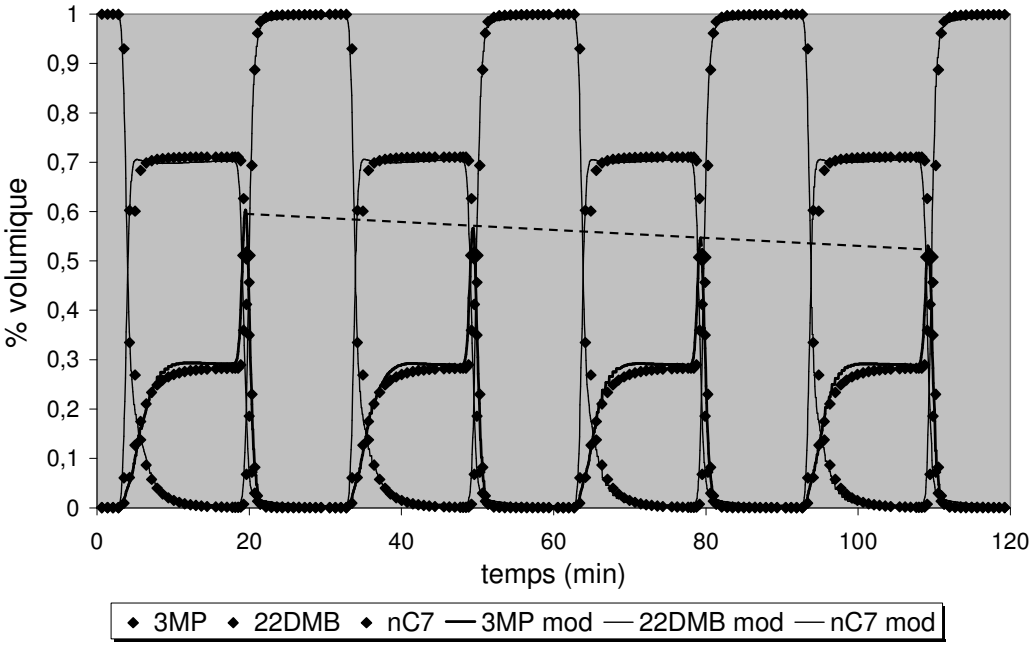


Figure 109 : *Courbes de perçage simulées 3MP/22DMB (30/70) vs nC7 à 185°C et 10 mL/min (4 cycles) (paramètres cinétiques)*

Un certain nombre de paramètres b et D ont pourtant été essayé afin de représenter de manière correcte, à la fois le comportement sur un cycle et la tendance générale sur plusieurs cycles mais sans donner des résultats plus concluants. Par manque de temps, nous n'avons pas pu estimer un meilleur jeu de paramètres, mais nous pensons néanmoins qu'il est encore possible d'améliorer l'estimation paramétrique sans modifier les équations du modèle.

III.3.2.3. Conclusion pour les expériences avec du 22DMB

Lors de cette dernière étude, nous avons pu mettre en évidence une évolution des courbes de perçage au cours des cycles en présence de 22DMB sous certaines conditions opératoires. D'après nos résultats, cette évolution est due à l'accumulation du 22DMB dans l'adsorbant aux dépens des molécules mono-branchées. Cela nous a donc permis de caractériser le système de manière plus précise et de mieux comprendre les phénomènes physiques qui ont lieu dans la colonne. L'utilisation de notre installation en condition multi-cyclique est donc totalement justifiée et nécessaire.

De plus, le jeu de paramètres que nous avions estimé lors du chapitre précédent (basé sur une sélectivité thermodynamique) est très efficace pour représenter le comportement du lit sur un cycle mais ne prédit pas du tout l'évolution des courbes au cours des cycles. Ainsi, la caractérisation de notre système sur un seul cycle peut s'avérer inapproprié dans certains cas.

Un nouveau jeu de paramètres (basé sur une sélectivité cinétique) a donc été estimé sur plusieurs cycles, qui permet de représenter de manière efficace l'évolution des courbes, mais qui prédit moins bien le comportement du lit sur un cycle. Nous aboutissons malgré tout à une description générale de notre système qui a pour avantage de ne pas surestimer les performances d'un éventuel procédé de séparation en tenant compte de la perte de capacité et de sélectivité de l'adsorbant au cours des cycles.

III.4. Conclusion pour les tests sur plusieurs cycles

Après exploitation des résultats expérimentaux, il s'avère que la réalisation de tests en condition cyclique est totalement justifiée et nécessaire dans notre cas de figure. Cependant, il ne suffit pas de réaliser plusieurs cycles pour réussir à caractériser le système. Il est surtout important de se placer dans des conditions opératoires optimales permettant de mettre en évidence une évolution des courbes au cours des cycles.

En effet, les phénomènes physiques qui ont lieu dans l'adsorbant sont d'amplitudes très faibles par rapport aux autres phénomènes de transfert qui ont lieu dans la colonne. Ainsi, pour caractériser notre système de manière plus précise, la campagne de tests que l'on a menée en cycles nous a conduit :

- à augmenter la composition en di-branché dans la charge (favoriser l'adsorption),
- à diminuer la durée du déperçage par rapport à la durée du perçage (favoriser l'accumulation).

L'utilisation de simulations, même avec un modèle imparfait, permet d'orienter, voire d'optimiser le choix de ces conditions.

Nous avons montré que, en présence du composé lent 22DMB, il était nécessaire d'observer les détails fins de l'évolution des courbes lors des cycles successifs, notamment le maximum du roll-up de l'un des composés, pour mettre en évidence et caractériser la lente dérive des bilans matière des différents composants. Ces caractéristiques s'avèrent alors discriminantes pour l'estimation du coefficient de diffusion du composé "lent", inaccessible par des approches classiques n'utilisant qu'une courbe de perçage ou un seul cycle

Nous avons également pu vérifier que cette évolution des courbes n'était pas liée à d'éventuelles dérives de mesures (décalage de temps lors de la collecte des échantillons, évaporation des échantillons...). En effet, nous avons constaté que les cycles étaient tous identiques pour les tests ne mettant en jeu que des composés à cinétiques rapides (3MP, 2MP, nC7), voire des composés à cinétique "intermédiaire" (23DMB).

Les évolutions observées sous certaines conditions opératoires sont principalement dues à un couplage "adsorption - cinétique de diffusion" qui tend à favoriser l'accumulation du 22DMB au cours des cycles. Cela a donc pour conséquence de diminuer les performances de l'adsorbant, aussi bien d'un point de vue capacitif que d'un point de vue sélectif.

Le modèle qui a été développé au cours de cette thèse permet de représenter correctement le comportement des différentes molécules dans le lit. Pour faire apparaître une évolution des courbes lors des simulations, le jeu de paramètres utilisé pour le 22DMB doit satisfaire une sélectivité cinétique et non pas une sélectivité thermodynamique par rapport aux mono-branchés. Ce résultat est donc en totale contradiction avec le jeu de paramètres du 22DMB obtenu lors de l'estimation sur un seul cycle.

D'après les données du modèle, l'écart de coefficients de diffusion entre molécules mono-branchées et di-branchées est compris entre un et trois ordres de grandeurs. Un procédé de séparation de ces deux types d'isomères, basé sur une sélectivité cinétique, est donc en théorie totalement envisageable. Il faut cependant noter que la capacité d'adsorption totale de la silicalite est faible, même à fort taux de remplissage, ce qui limitera les performances d'un tel procédé.

Enfin, si nous voulons mettre au point un procédé de séparation des molécules mono et di-branchées, nous devons surtout jouer sur la lenteur de la diffusion des di-branchés pour limiter

au maximum leur adsorption dans le solide. Ainsi, pour faciliter la séparation, une des possibilités serait de faire l'inverse de ce qui a été réalisé pour caractériser notre système, c'est à dire faire des perçages courts, et des étapes de déperçages (régénération) longs. Dans cette configuration, nous défavorisons l'adsorption et l'accumulation du 22DMB. La différence de cinétique permet alors de conserver des sélectivités à la fois élevées et constantes au cours des cycles (cf annexe 12).

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse était de construire une représentation cohérente de la co-adsorption à fort taux de remplissage dans les zéolithes, pour des mélanges de paraffines en C6 mono et di-branchées, dont les cinétiques de diffusion sont très différentes. Les espèces sont le 2- et le 3-methyl-pentane (2MP et 3MP) et le 2-2- et le 2-3-dimethyl-butane (22DMB et 23DMB) et l'adsorbant est une silicalite.

Par "représentation cohérente", nous entendons ici un ensemble de deux ingrédients indissociables :

- un modèle théorique cohérent, prenant en compte non-linearités et couplages, notamment entre les aspects thermodynamiques et les aspects cinétiques
- une méthodologie expérimentale capable de mettre en évidence des comportements qualitatifs, de valider ou invalider le modèle, et d'en fournir les paramètres avec une sensibilité suffisante. Cette méthode est basée sur la réponse en sortie d'un lit fixe d'adsorbant à une variation cyclique de la composition à son entrée.

Le montage expérimental utilisé au cours de cette étude nous a permis de mesurer des phénomènes physiques de faibles amplitudes dans le lit d'adsorbant. En effet, le volume microporeux dans lequel se déroule le processus critique ne représente qu'environ 10% du volume total de la colonne. La mise au point et la validation de l'appareillage a donc constitué un point critique de cette étude, afin d'améliorer la précision des données expérimentales. Les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons réalisé les tests de perçage au cours de cette étude étaient proches des conditions industrielles, à savoir en phase liquide et à fort taux de remplissage de l'adsorbant (185°C et 35 bar).

La méthode des moments utilisée pour l'exploitation des courbes de perçage a été déduite des bilans matière sur la colonne pour chaque composé. Cette méthode permet de calculer de manière analytique le nombre de moles adsorbées dans le solide. Sa précision dépend malgré tout de plusieurs aspects, et notamment de la mesure des volumes morts du système et du volume non sélectif contenu dans la colonne. Un intérêt tout particulier a donc été porté à la mesure de ces volumes au cours de la thèse afin de limiter au maximum l'incertitude de nos calculs. Nous avons cependant montré que, malgré les efforts importants réalisés pour augmenter la précision de nos tests, l'incertitude de calcul est encore trop importante (notamment pour les molécules lentes) et entraîne une accumulation d'erreurs au cours des cycles. La méthode des moments n'a donc été appliquée que pour la mesure ponctuelle de quantités adsorbées sur un seul cycle.

Les modèles de diffusion existants, basés sur l'équation de Maxwell-Stefan appliquée au "Dusty Gas Model" nous ont paru présenter suffisamment d'ambiguïtés, de difficultés ou d'inconvénients dans la situation physique qui nous intéresse (proche de la saturation, des volumes molaires différents, cinétiques diffusionnelles très contrastées) pour reformuler un modèle quelque peu différent du transfert à l'intérieur des cristaux de zéolithes, qui repose sur trois éléments fondamentaux.

Tout d'abord, nous introduisons des grandeurs volumiques qui permettent de redéfinir les contraintes liées à la saturation de l'adsorbant. Dans ce cadre, le cristal n'est plus représenté par un nombre de sites d'adsorption, mais par un volume global adsorbable, variable selon les constituants. L'ensemble des équations du modèle ont par ailleurs été écrites en grandeurs volumiques et non en grandeurs molaires.

Ensuite, tout en conservant la simplicité du modèle "Single File Diffusion" – qui ne met en jeu que des termes diagonaux dans la matrice des diffusivités – nous avons montré que la prise en compte d'un flux volumique associé au solide, qui compense la diffusion de toutes les autres espèces, permet de conserver l'indépendance des coefficients de diffusion dans le cristal.

Enfin, la thermodynamique d'adsorption, basée sur une loi de Langmuir monosite généralisée, est introduite en définissant une phase fluide fictive en équilibre avec la phase adsorbée. L'utilisation des fractions volumiques fictives rend les équations plus compactes.

Il en résulte un modèle dans lequel les flux sont reliés aux gradients par l'intermédiaire d'une matrice diagonale de NC coefficients de diffusion indépendants et d'un matrice "thermodynamique" non-diagonale.

Une étude d'estimabilité des paramètres a permis de montrer qu'il n'était pas possible, à saturation de l'adsorbant, de déterminer indépendamment les coefficients d'adsorption de Langmuir de chaque constituant.

Les premiers tests de perçage binaires, réalisés en présence de composés rapides (2MP, 3MP, nC7), ont été exploités sur un seul cycle puisqu'on vérifie qu'il n'y a pas d'évolution apparente de ces courbes au cours des cycles. Ces tests nous ont permis, par la même occasion, de valider notre méthodologie expérimentale. Les coefficients de diffusion microporeux, déterminés à partir d'une estimation paramétrique par la méthode du modèle, sont supérieurs à 1.10^{-15} m²/s. Pour ces molécules, nous sommes donc très proches de la limite d'estimabilité de nos paramètres. Néanmoins, le modèle permet une représentation très fine du comportement expérimental des composés rapides pour l'ensemble des conditions opératoires étudiées.

Pour le 23DMB, les courbes de perçage font apparaître une longue traînée en fin d'expérience, ce qui est caractéristique de la présence d'un composé à cinétique lente. L'estimation des paramètres du 23DMB indiquent à la fois une sélectivité thermodynamique et une sélectivité cinétique vis-à-vis des molécules rapides. Cependant, le modèle représente de manière moins fidèle les courbes expérimentales en présence de 23DMB, notamment cette traînée en fin de perçage. Les écarts entre courbes expérimentales et simulées sont d'autant plus importants que la concentration en 23DMB est importante dans la charge. Les tests de perçage réalisés sur plusieurs cycles n'ayant pas permis de mettre en évidence une éventuelle évolution des courbes au cours de cycles, le jeu de paramètres obtenu n'a pas pu être amélioré au cours de la thèse.

A vrai dire, il est fort probable que le modèle ne puisse pas représenter parfaitement les courbes expérimentales. En effet, les tests ternaires 3MP/23DMB/2MP semblent indiquer un comportement non idéal qui se traduit par une inversion apparente de l'ordre des sélectivités des différentes molécules. Or, les équilibres d'adsorption de type Langmuir ne permettent pas de représenter ce type de phénomènes. De plus, les fronts observés étant fortement influencés par la cinétique de diffusion du 23DMB, il est également possible de supposer que la sélectivité apparente peut varier et s'inverser selon les conditions opératoires, et que cette sélectivité repose essentiellement sur un comportement diffusionnel et non thermodynamique. Ces tests illustrent en tout cas à quel point le couplage adsorption – diffusion rend difficile l'interprétation des courbes expérimentales et la prédiction du comportement des molécules à l'intérieur de la colonne.

Pour le 22DMB, l'étude des courbes de perçage sur un seul cycle semble indiquer qu'il y a une forte sélectivité thermodynamique entre le 22DMB et les composés mono-branchés (≈

5), la sélectivité cinétique étant en revanche relativement faible ($D_{22DMB} \approx 1.10^{-15}$ m²/s). Ce résultat est surprenant tant il est admis que le 22DMB présente une forte résistance diffusionnelle dans la silicalite.

L'analyse des courbes sur plusieurs cycles a, par ailleurs, permis de mettre en évidence une évolution significative des courbes au cours des cycles, phénomène qui traduit bien une forte sélectivité cinétique, et qui contredit donc l'interprétation précédente. Pour caractériser notre système de manière précise, les tests de perçage ont été réalisés dans des conditions opératoires qui favorisent l'adsorption et l'accumulation du 22DMB dans l'adsorbant (augmentation de sa concentration dans la charge et durée du perçage supérieure à la durée du déperçage). Le modèle permet alors de représenter la tendance générale des cycles expérimentaux avec $D_{22DMB} \approx 3.10^{-18}$ m²/s. Ce coefficient de diffusion est peut être légèrement sous-estimé car il ne permet pas une représentation fine d'un seul cycle de perçage.

De plus, le modèle simule également le comportement des molécules à l'intérieur de la phase adsorbée et ainsi permet de représenter l'accumulation du 22DMB et la déplétion des molécules mono-branchées au cours des cycles. Ce phénomène traduit donc une diminution des performances de la silicalite, aussi bien au niveau sélectif que capacitif.

La méthode de chromatographie multi-cyclique mise au point au cours de la thèse permet donc d'accéder à des caractéristiques inaccessibles par des approches classiques n'utilisant qu'une courbe de perçage ou un seul cycle De plus, le modèle permet de représenter de manière correcte le comportement de l'ensemble des molécules à l'aide des jeux de paramètres suivants :

	3MP	2MP	23DMB	22DMB	nC7
$b_j/b(3MP)$	1,0	1,0	0,5	1,0	2,4
$D_{j,NC+1}$ (m²/s)	$3{,}6.10^{-15}$	$2{,}1.10^{-15}$	$6{,}1.10^{-16}$	3.10^{-18}	$7{,}3.10^{-15}$

Au vu des résultats obtenus, une des perspectives de ce travail serait d'améliorer le modèle mis au point au cours de la thèse. Il serait intéressant d'introduire une loi thermodynamique différente de celle de Langmuir pour rendre compte des comportements non idéaux que semblent faire apparaître les molécules étudiées. Une loi de type Langmuir-Freundlich pourrait être appropriée pour simuler ce type de comportement, dans la mesure où on peut lui donner un sens thermodynamique.

Il est également possible d'améliorer notre approche du modèle cinétique en tenant compte par exemple des coefficients de diffusions croisés qui traduisent les interactions entre molécules à l'intérieur de l'adsorbant. En fait, il apparaît qu'une des hypothèses centrales de notre approche pourrait être mise en cause à la fois dans le modèle d'équilibre et dans le modèle diffusionnel. Il s'agit de l'absence d'interactions "latérales" entre molécules adsorbées, hypothèse qui est implicite dans l'utilisation de l'isotherme de Langmuir, et explicite dans l'utilisation du modèle "Single File" qui conduit à la diagonalisation de la matrice de diffusion. La prise en compte de ces interactions molécule-molécule nécessiterait probablement la réécriture complète d'un modèle où l'équilibre et la diffusion sont couplés par construction, à l'image de l'approche de Chen et Yang.

Sur le plan des perspectives expérimentales, des tests de perçage réalisés sous d'autres conditions opératoires peuvent également être envisagés pour caractériser de manière plus précise le système étudié, en favorisant l'accumulation du 22DMB. Il serait par exemple

intéressant d'utiliser comme solvant une molécule qui a des affinités thermodynamiques plus faibles avec la silicalite que les molécules linéaires et mono-branchées. Nous pourrions donc envisager par exemple d'étudier des systèmes 3MP/22DMB vs 23DMB.

De plus, cette méthode pouvant être utilisée pour tout autre système qui est gouverné par une forte limitation diffusionnelle, nous pourrions également faire cette même étude avec un autre type de solide qui permettrait une plus grande capacité d'adsorption.

Enfin, si l'on veut concevoir un procédé de séparation des isomères mono/di-branchés basé sur une sélectivité diffusionnelle, il faudrait se placer dans des conditions défavorisant l'adsorption des molécules lentes, au contraire des tests réalisés pour caractériser le système. Nous devrions donc avoir des temps de perçage plus courts que les temps de déperçage. Ceci nous permettrait de maintenir une capacité d'adsorption et une sélectivité en faveur des mono-branchés élevées au cours des cycles.

Il serait également intéressant d'envisager des tests en contre-courant qui nous rapprocheraient alors d'une configuration plus industrielle, du type contre-courant simulé.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Jolimaitre E. Etude et modélisation de l'adsorption et du transfert de matière dans les zéolithes de structure MFI - Application à la séparation des hydrocarbures saturés mono et di-branchés. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1; 1999.

[2] Ruthven D.M. Principles of adsorption and adsorption processes., John Wiley & Sons ed. 1984.

[3] Leinekugel-Le-Cocq D. Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.). Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1; 2004.

[4] Dulot H. Modélisation cinétique de réacteurs-adsorbeurs mis en oeuvre en lit mobile simulé. Application à la conversion et à la séparation simultanée d'hydrocarbures aromatiques. Thèse de doctorat de l'Institut Polytechnique de Lorraine; 2000.

[5] Yang R.T. Series on chemical engineering vol. I. Gas separation by adsorption processes., Yang ed.,Imperial College Press. ed. 1997.

[6] Wauquier J.P. Le raffinage du pétrole 2. Procédés de séparation, publication de l'Institut Français du Pétrole., Technip éd., Paris. ed. 1998.

[7] CHIHARA K, SUZUKI M. Air drying by pressure swing adsorption. J Chem Eng Japan 1983; 16: 293-299.

[8] Carter JW, Wyszynski ML. The pressure swing adsorption drying of compressed air. Chemical Engineering Science 1983; 38: 1093-1099.

[9] Malek A, Farooq S. Study of a six-bed pressure swing adsorption process. Aiche Journal 1997; 43: 2509-2523.

[10] Rege SU, Padin J, Yang RT. Olefin/paraffin separations by adsorption: pi-complexation vs. kinetic separation. AIChE J 1998; 44: 799-809.

[11] Fernandez GF, Kenney CN. Modelling of the pressure swing air seperation process. Chemical Engineering Science 1983; 38: 827-834.

[12] Hassan MM, Raghavan NS, Ruthven DM. Pressure swing air separation on a carbon molecular sieve--II. Investigation of a modified cycle with pressure equalization and no purge. Chemical Engineering Science 1987; 42: 2037-2043.

[13] Hassan MM, Ruthven DM, Raghavan NS. Air separation by pressure swing adsorption on a carbon molecular sieve. Chemical Engineering Science 1986; 41: 1333-1343.

[14] Calvacante C.L.Jr., Ruthven D.M. "Adsorption of branched and cyclic paraffins in silicalite. 1. Equilibrium.". Ind Eng Chem Res 1995; 34: 177-184.

[15] Jolimaitre E. "Etude d'arrangements de procédés pour l'isomérisation des paraffines en C7.". In, note technique IFP - n° 644/02 ed. 2002.

[16] Kokotailo G.T., Lawyton S.L., Olson D.H. Structure of synthetic zeolite ZSM-5. Nature 1978; 272: 437-438.

[17] Calvacante C.L.Jr., Ruthven D.M. Adsorption of branched and cyclic paraffins in silicalite. 2. Kinetics. Ind Eng Chem Res 1995; 34: 185-191.

[18] Lemaire E. "Adsorption sélective et diffusion de paraffines linéaires et branchées en C6 sur la zéolithe ZSM-5.". Thèse de doctorat, Université de Bourgogne; 2004.

[19] Millot B. Etude du transport d'hydrocarbures saturés dans des membranes zéolithiques de structure MFI. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1; 1998.

[20] Xiao J., Wei J. "Diffusion mechanisms of hydrocarbons in zeolites II. Analysis of experimental observations.". Chem Eng Sci 1992; 47: 1143-1159.

[21] Zhu W, Kapteijn F, van der Linden B, Moulijn JA. "Equilibrium adsorption of linear and branched C-6 alkanes on silicalite-1 studied by the tapered element oscillating microbalance.". Physical Chemistry Chemical Physics 2001; 3: 1755-1761.

[22] Zhu W, Kapteijn F, Moulijn JA. "Diffusion of linear and branched C-6 alkanes in silicalite-1 studied by the tapered element oscillating microbalance.". Microporous and Mesoporous Materials 2001; 47: 157-171.

[23] Myers A.L., Prausnitz JM. Thermodynamics of mixed gas adsorption. AIChE J 1965; 11: 121-126.

[24] Ruthven DM, Goddard M. "Sorption and diffusion of C8 aromatic hydrocarbons in faujasite type zeolites. I. Equilibrium isotherms and separation factors.". Zeolites 1986; 6: 275-282.

[25] Didierjean S, Amaral Souto HP, Delannay R, Moyne C. Dispersion in periodic porous media. Experience versus theory for two-dimensional systems. Chemical Engineering Science 1997; 52: 1861-1874.

[26] Langer G, Roethe A, Roethe K-P, Gelbin D. Heat and mass transfer in packed beds--III. Axial mass dispersion International Journal of Heat and Mass Transfer 1978; 21: 751-759.

[27] CHOONG TSY, PATERSON WR, SCOTT DM. Axial dispersion in rich, binary gas mixtures: model form and boundary conditions. Chemical Engineering Science 1998; 53: 4147-4149.

[28] Villermaux J. Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs., 2e édition ed. 1993.

[29] Kärger J., Ruthven D.M. "Diffusion in zeolites and other microporous solids.", John Wiley & Sons ed. 1992.

[30] Ozdural AR, Alkan A, Kerkhof PJAM. "Modeling chromatographic columns non-equilibrium packed-bed adsorption with non-linear adsorption isotherms.". Journal of Chromatography A 2004; 1041: 77-85.

[31] Ruckenstein E, Vaidyanathan AS, Youngquist GR. Sorption by solids with bidisperse pore structures. Chemical Engineering Science 1971; 26: 1305-1318.

[32] Leinekugel-le-Cocq D, Tayakout-Fayolle M, Le Gorrec Y, Jallut C. A double linear driving force approximation for non-isothermal mass transfer modeling through bi-disperse adsorbents. Chemical Engineering Science 2007; 62: 4040-4053.

[33] Poling B.E., Prausnitz JM, O'Connell J.P. The properties of gases and liquids, 5ème édition ed. 2000.

[34] Ranz W.E., Marshall W.R. Chem Eng Prog 1952; 48: 173.

[35] Wilson E.J., Geankoplis C.J. Ind Eng Chem Fund 1966; 5: 9.

[36] Wakao N., Funazkri T. "Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds. Correlation of Sherwood numbers.". Chem Eng Sci 1978; 33: 1375-1384.

[37] Krishna R. "A unified approach to the modelling of intraparticle diffusion in adsorption processes.". Gas Sep and Pur 1993; 7: 91-104.

[38] Krishna R, Wesselingh JA. The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. Chemical Engineering Science 1997; 52: 861-911.

[39] Jolimaitre E. "Etude de la diffusion des hydrocarbures en C6 dans la zéolithe MFI : synthèse et analyse des résultats de la bibliographie.". In, rapport IFP n° 58 541 ed. 2005.

[40] Wloch J. Effect of surface etching of ZSM-5 zeolite crystals on the rate of n-hexane sorption. Microporous and Mesoporous Materials 2003; 62: 81-86.

[41] Kortunov P, Vasenkov S, Chmelik C, Karger J, Ruthven DM, Wloch J. Influence of defects on the external crystal surface on molecular uptake into MFI-type zeolites. Chemistry of Materials 2004; 16: 3552-3558.

[42] Micke A, Struve P, Bulow M, Kocirik M, Zikanova A. Sorption Kinetics of P-Ethyltoluene in Nah-Zsm-5 Crystals - Simultaneous Effect of Intracrystalline Diffusion and A Mass-Transport Resistance Within the Crystal-Surface. Collection of Czechoslovak Chemical Communications 1994; 59: 1525-1535.

[43] Micke A, Bulow M, Kocirik M. A Nonequilibrium Surface-Barrier for Sorption Kinetics of P-Ethyltoluene on Zsm-5 Molecular-Sieves. Journal of Physical Chemistry 1994; 98: 924-929.

[44] Krishna R, Baur R. Modelling issues in zeolite based separation processes. Separation and Purification Technology 2003; 33: 213-254.

[45] Krishna R. Multicomponent surface diffusion of adsorbed species : a description based on the generalized Maxwell-Stefan equations. Chem Eng Sci 1990; 45: 1779-1791.

[46] Kärger J., Pfeifer H. N.M.R. self-diffusion studies in zeolite science and technology. Zeolites 1987; 7: 90-107.

[47] Qureshi W.R., Wei J. "One- and two-component diffusion in zeolite ZSM-5, II. Experimental.". J Catal 1990; 126: 147-172.

[48] Kapteijn F., Bakker W.J.W., Zheng G., Poppe J., Mouljin J.A. "Permeation and separation of light hydrocarbons through a silicalite-1 membrane. Application of the generalized Maxwell-Stefan equations.". The Chem Eng J 1995; 57: 145-153.

[49] Ruthven D.M., Loughlin K.F. "Diffusion in molecular sieves.". AIChE J Symp Ser 1971; 67: 35-42.

[50] Skoulidas AI, Sholl DS. Transport diffusivities of CH4, CF4, He, Ne, Ar, Xe, and SF6 in silicalite from atomistic simulations. Journal of Physical Chemistry B 2002; 106: 5058-5067.

[51] Kärger J., Ruthven D.M. J Chem Soc Far Trans 1981; 1: 1485.

[52] Yucel H., Ruthven D.M. J Chem Soc Far Trans 1980; 1: 60.

[53] Van Den Broeke L.J.P. The Maxwell-Stefan Theory for Micropore Diffusion. PhD Thesis, University of Amsterdam; 1994.

[54] Paschek D, Krishna R. Inter-relation between self- and jump-diffusivities in zeolites. Chemical Physics Letters 2001; 333: 278-284.

[55] Chen Y.D., Yang R.T. "Concentration dependence of surface diffusion and zeolitic diffusion.". AIChE J 1991; 37: 1579-1582.

[56] Chen Y.D., Yang R.T. "Predicting binary Fickian diffusivities from pure-component Fickian diffusivities for surface diffusion.". Chem Eng Sci 1992; 47: 3895-3905.

[57] Chen Y.D., Yang R.T. "Further work on predicting multicomponent diffusivities from pure-component diffusivities for surface diffusion and diffusion in zeolites.". Chem Eng Sci 1993; 48: 2815.

[58] Le Pourhiet A. Résolution numérique des équations aux dérivées partielles, une première approche., Cepadues ed. ed. 1988.

[59] Villadsen J., Michelsen M.L. Solution of differential equation models by polynomial approximation., Prentice-Hall, Inc. Ed., Englewood Cliffs, N.J. ed. 1978.

[60] Pampel A., Engelke F., Galvosas P., Krause C., Stallmach F., Michel D., Kärger J. "Selective multi-component diffusion measurement in zeolites by pulsed field gradient NMR.". Microporous and Mesoporous Materials 2006; 90: 271-277.

[61] Jobic H., Schmidt W., Krause C., Kärger J. "PFG NMR and QENS diffusion study of n-alkane homologues in MFI-type zeolites.". Microporous and Mesoporous Materials 2006; 90: 299-306.

[62] Lin Y.S., Yamamoto N., Choi Y., Yamaguchi T., Okubo T., Nakao S-I. "A microscope FTIR mapping study on diffusion of hydrocarbons in single silicalite crystal particles.". Microporous and Mesoporous Materials 2000; 38: 207-220.

[63] Karge H.G. "Infrared spectroscopic investigation of diffusion, co-diffusion and counter-diffusion of hydrocarbon molecules in zeolites.". C R Chimie 2005; 8: 303-319.

[64] Kärger J. "Measurement of diffusion in zeolites - A never ending problem?". Adsorption 2003; 9: 29-35.

[65] Daems I., Leflaive Ph., Méthivier A., Denayer J.F.M., Baron G.V. "Liquid phase adsorption of alkane/alkene mixtures on Y zeolites.". Adsorption 2005; 11: 189.

[66] Daems I., Leflaive Ph., Méthivier A., Denayer J.F.M., Baron G.V. "A study of packing induced selectivity effects in the liquid phase adsorption of alkane/alkene mixtures on NaY.". Microporous and Mesoporous Materials 2005; 82: 191-199.

[67] Santacesaria E., Morbidelli M., Danise P., Mercenari M., Carrà S. "Separation of xylens on Y zeolites. 1. Determination of adsorption equilibrium parameters, selectivities, and mass transfer coefficients through finite bath experiments.". Ind Eng Chem Process Des Dev 1982; 21: 440-445.

[68] Uguina MA, Sotelo JL, Rodriguez A, Gomez-Civicos JI, Lazaro JJ. "Liquid adsorption of linear and branched paraffins onto microporous adsorbents - Influence of adsorbent structure and Si/Al molar ratio.". Separation and Purification Technology 2006; 51: 72-79.

[69] Choudhary V.R., Mamman A.S., Nayak V.S. "Mass transfer of liquid cumene in ZSM-5 zeolites using a novel volumetric apparatus.". Ind Eng Chem Res 1989; 28: 1241-1245.

[70] Choudhary VR, Akolekar DB, Singh AP. "Single- and multicomponent sorption/diffusion of hydrocarbons from their iso-octane solution in H-ZSM-5 zeolite.". Chemical Engineering Science 1989; 44: 1047-1060.

[71] Sircar S., Myers A.L. "Liquid adsorption operations : Equilibrium, kinetics, column dynamics, and applications.". Sep Sci and Tech 1986; 21: 535-562.

[72] Keffer D., Davis H.D., McCormick A.V. "The effect of nanopore shape on the structure and isotherms of adsorbed fluids.". Adsorption 1996; 2: 9-21.

[73] Yu M, Falconer JL, Noble RD. "Adsorption of liquid mixtures on silicalite-1 zeolite: A density-bottle method.". Langmuir 2005; 21: 7390-7397.

[74] Awum F., Narayan S., Ruthven D.M. "Measurement of intracrystalline diffusivities in NaX zeolite by liquid chromatography.". Ind Eng Chem Res 1988; 27: 1510-1515.

[75] Haq N, Ruthven DM. "Chromatographic study of sorption and diffusion in 4A zeolite.". Journal of Colloid and Interface Science 1986; 112: 154-163.

[76] Haq N, Ruthven DM. "A chromatographic study of sorption and diffusion in 5A zeolite.". Journal of Colloid and Interface Science 1986; 112: 164-169.

[77] Hufton JR, Danner RP. "Chromatographic Study of Alkanes in Silicalite - Equilibrium Properties.". AIChE J 1993; 39: 954-961.

[78] Hufton JR, Danner RP. "Chromatographic Study of Alkanes in Silicalite - Transport-Properties.". AIChE J 1993; 39: 962-974.

[79] Shah DB, Oey NK. "Application of method of moments to highly skewed responses.". Zeolites 1988; 8: 404-408.

[80] Dubreuil A-C. "Etude de l'adsorption et de la co-adsorption des isomères de l'hexane dans la silicalite et à saturation, par chromatographie liquide inverse.". In, rapport IFP n° 59 150 ed. 2006.

[81] Boniface HA, Ruthven DM. "The use of higher moments to extract transport data from chromatographic adsorption experiments.". Chemical Engineering Science 1985; 40: 1401-1409.

[82] Dubreuil A-C. "Etude de la co-diffusion de mélanges de paraffines en C6 mono et di-branchées, dans la silicalite et à saturation, par chromatographie liquide inverse.". In, rapport IFP n° 59 329 ed. 2006.

[83] Eic M, Ruthven DM. "A new experimental technique for measurement of intracrystalline diffusivity.". Zeolites 1988; 8: 40-45.

[84] Hufton JR, Ruthven DM. "Diffusion of Light Alkanes in Silicalite Studied by the Zero Length Column Method.". Industrial & Engineering Chemistry Research 1993; 32: 2379-2386.

[85] Ruthven DM, Stapleton P. "Measurement of liquid phase counter-diffusion in zeolite crystals by the ZLC method.". Chemical Engineering Science 1993; 48: 89-98.

[86] Boulicaut L, Brandani S, Ruthven DM. "Liquid phase sorption and diffusion of branched and cyclic hydrocarbons in silicalite.". Microporous and Mesoporous Materials 1998; 25: 81-93.

[87] Calero S, Smit B, Krishna R. "Separation of linear, mono-methyl and di-methyl alkanes in the 5-7 carbon atom range by exploiting configurational entropy effects during sorption on silicalite-1.". Physical Chemistry Chemical Physics 2001; 3: 4390-4398.

[88] Calero S, Smit B, Krishna R. "Configurational entropy effects during sorption of hexane isomers in silicalite.". Journal of Catalysis 2001; 202: 395-401.

[89] Krishna R. "Exploiting configurational entropy effects for separation of hexane isomers using silicalite-1.". Chemical Engineering Research & Design 2001; 79: 182-194.

[90] Song L., Rees L.V.C. Adsorption and transport of n-hexane in silicalite-1 by the frequency response technique. J Chem Soc Far Trans 1997; 93: 649-657.

[91] Vlugt TJH, Zhu W, Kapteijn F, Moulijn JA, Smit B, Krishna R. Adsorption of linear and branched alkanes in the silicalite-1. Journal of the American Chemical Society 1998; 120: 5599-5600.

[92] Eder F, Lercher JA. "Alkane sorption in molecular sieves: The contribution of ordering, intermolecular interactions, and sorption on Bronsted acid sites.". Zeolites 1997; 18: 75-81.

[93] De Meyer KMA, Chempath S, Denayer JFM, Martens JA, Snurr RQ, Baron GV. "Packing effects in the liquid-phase adsorption of C-5-C-22 n-alkanes on ZSM-5.". Journal of Physical Chemistry B 2003; 107: 10760-10766.

[94] Santilli D.S. J Catal 1986; 99: 335.

[95] Schuring D, Koriabkina AO, de Jong AM, Smit B, van Santen RA. "Adsorption and diffusion of n-hexane/2-methylpentane mixtures in zeolite silicalite: Experiments and modeling.". Journal of Physical Chemistry B 2001; 105: 7690-7698.

[96] Barcia PS, Silva JAC, Rodrigues AE. "Separation by fixed-bed adsorption of hexane isomers in zeolite BETA pellets.". Industrial & Engineering Chemistry Research 2006; 45: 4316-4328.

[97] Krishna R, van Baten JM. Influence of isotherm inflection on the diffusivities of C5-C8 linear alkanes in MFI zeolite. Chemical Physics Letters 2005; 407: 159-165.

[98] Krishna R, van Baten JM. Diffusion of alkane mixtures in zeolites: Validating the Maxwell-Stefan formulation using MD simulations. Journal of Physical Chemistry B 2005; 109: 6386-6396.

[99] Krishna R, van Baten JM. Kinetic Monte Carlo Simulations of the loading dependence of diffusion in zeolites. Chemical Engineering & Technology 2005; 28: 160-167.

[100] Choudhary VR, Choudhary TV. "Entrance of straight and branched chain compounds from their bulk liquid phase into H-ZSM-5 zeolite.". Chemical Engineering Science 1997; 52: 3543-3552.

[101] Dubreuil AC, Jolimaitre E, Tayakout-Fayolle M, Methivier A. Measurement of monobranched alkane mobility in the silicalite framework in the presence of dibranched and linear molecules. Industrial & Engineering Chemistry Research 2008; 47: 2386-2390.

[102] Schuring D, Koriabkina AO, de Jong AM, Smit B, van Santen RA. Adsorption and diffusion of n-hexane/2-methylpentane mixtures in zeolite silicalite: Experiments and modeling. Journal of Physical Chemistry B 2001; 105: 7690-7698.

[103] Krishna R, van Baten JM. Diffusion of hydrocarbon mixtures in MFI zeolite: Influence of intersection blocking. Chemical Engineering Journal 2008; 140: 614-620.

[104] Tayakout M. "Modélisation du transfert de matière dans les adsorbants à fort taux de remplissage.". In, Rapport IFP n° 59 608 ed. 2007.

[105] Krishna R. Problems and Pitfalls in the use of the Fick formulation for intraparticule diffusion. Chem Eng Sci 1993; 48: 845-861.

[106] Rice R.G., Do D.D. "Applied mathematics and modeling for chemical engineers.", John Wiley and sons ed. 1995.

[107] Millot B, Methivier A, Jobic H. Adsorption of n-alkanes on silicalite crystals. A temperature-programmed desorption study. Journal of Physical Chemistry B 1998; 102: 3210-3215.

[108] Millot B, Methivier A, Jobic H, Clemencon I, Rebours B. Adsorption of branched alkanes in silicalite-1: A temperature-programmed-equilibration study. Langmuir 1999; 15: 2534-2539.

[109] Schenk M., Vidal S.L., Vlugt TJH, Smit B, Krishna R. Separation of alkane isomers by exploiting entropy effects during adsorption on silicalite-1 : A configurational-bias Monte Carlo simulation study. Langmuir 2001; 17: 1558-1570.

[110] Van Den Broeke LJP, Krishna R. Experimental verification of the Maxwell-Stefan theory for micropore diffusion. Chemical Engineering Science 1995; 50: 2507-2522.

[111] Krishna R, Paschek D. Verification of the Maxwell-Stefan theory for diffusion of three-component mixtures in zeolites. Chemical Engineering Journal 2002; 87: 1-9.

[112] Krishna R, van Baten JM. Onsager coefficients for binary mixture diffusion in nanopores. Chemical Engineering Science 2008; 63: 3120-3140.

[113] Krishna R. Diffusion of binary mixtures in zeolites: molecular dynamics simulations versus Maxwell-Stefan theory. Chemical Physics Letters 2000; 326: 477-484.

[114] Benes N, Verweij H. Comparison of macro- and microscopic theories describing multicomponent mass transport in microporous media. Langmuir 1999; 15: 8292-8299.

[115] Fornasiero F, Prausnitz JM, Radke CJ. "Multicomponent diffusion in highly asymmetric systems. An extended Maxwell-Stefan model for starkly different-sized, segment-accessible chain molecules.". Macromolecules 2005; 38: 1364-1370.

[116] Tayakout-Fayolle M, Jolimaitre E, Jallut C. Consequence of structural identifiability properties on state-model formulation for linear inverse chromatography. Chemical Engineering Science 2000; 55: 2945-2956.

[117] Richalet J, Rault A, Poulinquen R. Identification des processus par la méthode du modèle, Gordon & Breach ed. ed. 1971.

[118] Marquardt D.W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. J Soc Indust Appl Math 1963; 11: 431-441.

[119] Walter E, Pronzato L. Identification de modèles paramétriques à partir de données expérimentales., Ed. Masson, Paris. ed. 1994.

[120] Llewellyn PL, Coulomb JP, Grillet Y, Patarin J, Andre G, Rouquerol J. Adsorption by Mfi-Type Zeolites Examined by Isothermal Microcalorimetry and Neutron-Diffraction .2. Nitrogen and Carbon-Monoxide. Langmuir 1993; 9: 1852-1856.

[121] Llewellyn PL, Coulomb JP, Grillet Y, Patarin J, Lauter H, Reichert H, Rouquerol J. Adsorption by Mfi-Type Zeolites Examined by Isothermal Microcalorimetry and Neutron-Diffraction .1. Argon, Krypton, and Methane. Langmuir 1993; 9: 1846-1851.

[122] Choudhary VR, Akolekar DB, Singh AP. Single- and multicomponent sorption/diffusion of hydrocarbons from their iso-octane solution in H-ZSM-5 zeolite. Chemical Engineering Science 1989; 44: 1047-1060.

[123] Wang C.T, Smith J.M. Tortuosity factors for diffusion in catalyst pellets. AIChE J 1983; 29: 132-136.

[124] Chempath S, Denayer JFM, De Meyer KMA, Baron GV, Snurr RQ. Adsorption of liquid-phase alkane mixtures in silicalite: Simulations and experiment. Langmuir 2004; 20: 150-156.

[125] Yu M, Falconer JL, Noble RD. Adsorption of liquid mixtures on silicalite-1 zeolite: A density-bottle method. Langmuir 2005; 21: 7390-7397.

[126] Schumacher RR, Anderson BG, Noordhoek NJ, De Gauw FJMM, de Jong AM, de Voigt MJA, van Santen RA. Tracer-exchange experiments with positron emission profiling: diffusion in zeolites. Microporous and Mesoporous Materials 2000; 35-6: 315-326.

[127] Tondeur D. Theory of ion-exchange columns. The Chemical Engineering Journal 1970; 1: 337-346.

ANNEXE 1

Modèle de Chen & Yang
Une approche cinétique de la diffusion dans les micropores

I. Généralités :

La plupart des modèles présentés dans la littérature permettent de représenter uniquement des phénomènes de diffusion en monoconstituant, en phase gaz, et à faible concentration à l'intérieur d'un adsorbant. Notre étude, quant à elle, porte sur la co-diffusion de constituants en mélange, en phase liquide, et à saturation de l'adsorbant. Il nous est donc impératif de vérifier la validité des modèles existants et pourquoi pas de mettre en place un nouveau modèle permettant de décrire notre cas d'étude.

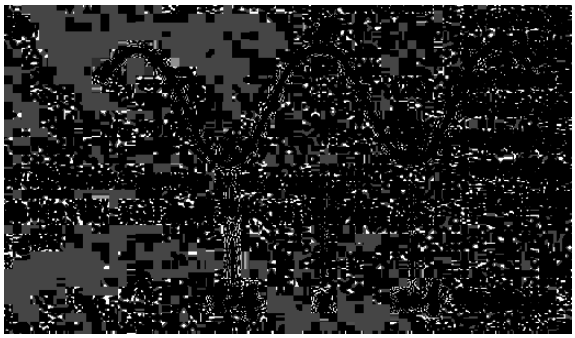
Il existe trois grands types de modèles permettant de représenter les phénomènes de diffusion d'une molécule à l'intérieur d'un solide :

- Les modèles basés sur la thermodynamique (Maxwell-Stefan, Thermodynamique Irréversible, Quasi-chimique).
- Les modèles basés sur la simulation moléculaire (Dynamique Moléculaire, Monte-Carlo...).
- Les modèles basés sur la cinétique (approche proposée par Chen & Yang).

II. Modèle 1 :

Cette note a pour but de synthétiser l'approche cinétique de Chen & Yang qui a été développée dans l'article suivant :
"Predicting binary Fickian diffusivities from pure-component Fickian diffusivities for surface diffusion", Chemical Engineering Science, Vol. 47, No 15/16 (1992), p 3895-3905.

Ce modèle est basé sur un ensemble de mécanismes probables de déplacements monodimensionnels d'une molécule d'un site à un autre de la zéolithe. Ces déplacements constituent un certain nombre de processus activés schématisés sur la figure ci dessous.



Pour aller d'un site à l'abscisse (x-δ/2) à un site (x+δ/2), la molécule A adsorbée passe donc par un état activé A*, dit de transition, qui correspond à une barrière d'énergie d'activation.

Pour deux molécules distinctes A et B diffusant dans la zéolithe, ces mécanismes de déplacements sont représentés par les différentes lois cinétiques suivantes :

Activation :

$$(A)_{x-\delta/2} \xrightarrow{k_a} (A^*)_{x-\delta/2}$$

$$r_1 = k_a \theta_{A,x-\delta/2}$$

Désactivation (vers un site vacant) :

$$(A^*)_{x-\delta/2} + (V)_{x-\delta/2} \xrightarrow{k_m} (A)_{x-\delta/2}$$

$$r_2 = k_m \theta_{A^*,x-\delta/2}.\theta_{V,x-\delta/2}$$

Migration avant (vers un site vacant) :

$$(A^*)_{x-\delta/2} + (V)_{x+\delta/2} \xrightarrow{k_m} (A)_{x+\delta/2}$$

$$r_3 = k_m \theta_{A^*,x-\delta/2}.\theta_{V,x+\delta/2}$$

Migration avant (vers un site occupé par A) :

$$(A^*)_{x-\delta/2} + (A)_{x+\delta/2} \xrightarrow{k_{aa}} (A.A)_{x+\delta/2}$$

$$r_4 = k_{aa} \theta_{A^*,x-\delta/2}.\theta_{A,x+\delta/2}$$

Migration arrière (vers un site occupé par A) :

$$(A^*)_{x-\delta/2} + (A)_{x-\delta/2} \xrightarrow{k_{aa}} (A.A)_{x-\delta/2}$$

$$r_5 = k_{aa} \theta_{A^*,x-\delta/2}.\theta_{A,x-\delta/2}$$

Migration avant (vers un site occupé par B) :

$$(A^*)_{x-\delta/2} + (B)_{x+\delta/2} \xrightarrow{k_{ab}} (A.B)_{x+\delta/2}$$

$$r_6 = k_{ab} \theta_{A^*,x-\delta/2}.\theta_{B,x+\delta/2}$$

Migration arrière (vers un site occupé par B) :

$$(A^*)_{x-\delta/2} + (B)_{x-\delta/2} \xrightarrow{k_{ab}} (A.B)_{x-\delta/2}$$

$$r_7 = k_{ab} \theta_{A^*,x-\delta/2}.\theta_{B,x-\delta/2}$$

Les sept processus cinétiques précédents doivent être appliqués aux deux molécules :

- à la molécule A diffusant de (x-δ/2) à (x+δ/2), (cas 1, présenté ci-dessus)
- à la molécule A diffusant de (x+δ/2) à (x-δ/2), (cas 2)
- à la molécule B diffusant de (x-δ/2) à (x+δ/2), (cas 3)
- à la molécule B diffusant de (x+δ/2) à (x-δ/2). (cas 4)

Les constantes de vitesses de ces différents processus étant :

- pour la molécule A : k_a, k_m, k_{aa}, k_{ab}
- pour la molécule B : k_b, k_n, k_{bb}, k_{ba}

La cinétique globale de migration vers l'avant d'une molécule A de l'abscisse (x-δ/2) à l'abscisse (x+δ/2) peut s'écrire :

$$M_{A,x-\delta/2} = r_3 + r_4 + r_6 = k_m\theta_{A^*,x-\delta/2}.\theta_{V,x+\delta/2} + k_{aa}\theta_{A^*,x-\delta/2}.\theta_{A,x+\delta/2} + k_{ab}\theta_{A^*,x-\delta/2}.\theta_{B,x+\delta/2}$$

Il en est de même pour une molécule A se déplaçant de l'abscisse (x+δ/2) à l'abscisse (x-δ/2) :

$$M_{A,x+\delta/2} = k_m\theta_{A^*,x+\delta/2}.\theta_{V,x-\delta/2} + k_{aa}\theta_{A^*,x+\delta/2}.\theta_{A,x-\delta/2} + k_{ab}\theta_{A^*,x+\delta/2}.\theta_{B,x-\delta/2}$$

La cinétique de formation des complexes activés A* s'écrit pour les deux abscisses :

$$\begin{aligned}\frac{\partial\theta_{A^*,x\pm\delta/2}}{\partial t} = {} & k_a\theta_{A,x\pm\delta/2} - k_m\theta_{A^*,x\pm\delta/2}.(\theta_{V,x\pm\delta/2} + \theta_{V,x\mp\delta/2}) \\ & - k_{aa}\theta_{A^*,x\pm\delta/2}.(\theta_{A,x\pm\delta/2} + \theta_{A,x\mp\delta/2}) \\ & - k_{ab}\theta_{A^*,x\pm\delta/2}.(\theta_{B,x\pm\delta/2} + \theta_{B,x\mp\delta/2})\end{aligned}$$

De la même manière, cette expression peut être écrite pour la molécule B sur les deux abscisses.

Chen & Yang considèrent que l'état stationnaire du système est atteint lorsque la vitesse de formation des molécules activées est nulle.

Ainsi, à l'état stationnaire $\left(\frac{\partial\theta^*}{\partial t} = 0\right)$, nous avons :

$$\theta_{A^*,x\pm\delta/2} = \frac{k_a\theta_{A,x\pm\delta/2}}{k_m.(\theta_{V,x\pm\delta/2} + \theta_{V,x\mp\delta/2}) + k_{aa}.(\theta_{A,x\pm\delta/2} + \theta_{A,x\mp\delta/2}) + k_{ab}.(\theta_{B,x\pm\delta/2} + \theta_{B,x\mp\delta/2})}$$

$$\theta_{B^*,x\pm\delta/2} = \frac{k_b\theta_{B,x\pm\delta/2}}{k_n.(\theta_{V,x\pm\delta/2} + \theta_{V,x\mp\delta/2}) + k_{bb}.(\theta_{B,x\pm\delta/2} + \theta_{B,x\mp\delta/2}) + k_{ba}.(\theta_{A,x\pm\delta/2} + \theta_{A,x\mp\delta/2})}$$

La vitesse nette de migration d'une molécule s'écrit : $r_{net,A} = M_{A,x-\delta/2} - M_{A,x+\delta/2}$

$r_{net,B} = M_{B,x-\delta/2} - M_{B,x+\delta/2}$

Après calcul des conditions de déplacement des molécules A et B dans la zéolithes à l'état stationnaire, il est possible de relier l'ensemble des équations cinétiques à la loi de Fick :

$$\left.\begin{aligned} J_A &= -D_{AA}.\nabla q_A - D_{AB}.\nabla q_B \\ J_B &= -D_{BA}.\nabla q_A - D_{BB}.\nabla q_B \end{aligned}\right\} \quad \hat{J} = -\begin{bmatrix} D_{AA} & D_{AB} \\ D_{BA} & D_{BB} \end{bmatrix}.\nabla \hat{q}$$

Le flux net de migration est alors : $J_A = \delta.r_{net(A)} = -D_{AA}.\frac{\partial \theta_{A,x}}{\partial x} - D_{AB}.\frac{\partial \theta_{B,x}}{\partial x}$

$$J_B = \delta.r_{net(B)} = -D_{BA}.\frac{\partial \theta_{A,x}}{\partial x} - D_{BB}.\frac{\partial \theta_{B,x}}{\partial x}$$

Avec $\theta_{A,x\pm\delta/2} = \theta_{A,x} \pm \frac{\delta}{2}.\frac{\partial \theta_{A,x}}{\partial x}$, $\theta_{B,x\pm\delta/2} = \theta_{B,x} \pm \frac{\delta}{2}.\frac{\partial \theta_{B,x}}{\partial x}$

Et $\theta_A + \theta_B + \theta_V = 1$

Ceci nous permet d'exprimer les diffusivités de Fick en fonction du taux de recouvrement des pores de la zéolithes de la manière suivante :

$$D_{AA} = D_{A0}\left[\frac{1-(1-\lambda_{AB}).\theta_B}{1-(1-\lambda_{AA}).\theta_A-(1-\lambda_{AB}).\theta_B}\right]$$

$$D_{AB} = D_{A0}\left[\frac{(1-\lambda_{AB}).\theta_A}{1-(1-\lambda_{AA}).\theta_A-(1-\lambda_{AB}).\theta_B}\right]$$

$$D_{BA} = D_{B0}\left[\frac{(1-\lambda_{BA}).\theta_B}{1-(1-\lambda_{BB}).\theta_B-(1-\lambda_{BA}).\theta_A}\right]$$

$$D_{BB} = D_{B0}\left[\frac{1-(1-\lambda_{BA}).\theta_A}{1-(1-\lambda_{BB}).\theta_B-(1-\lambda_{BA}).\theta_A}\right]$$

Avec : $D_{A0} = \frac{k_a \delta^2}{2}$

et $D_{B0} = \frac{k_b \delta^2}{2}$

Les paramètres λ représentent des coefficients de probabilité définis de la manière suivante :

$$\lambda_{ij} = \frac{k_{ij}}{k_m} = \frac{probabilité\ pour\ la\ molécule\ i\ d'aller\ vers\ un\ site\ occupé\ par\ la\ molécule\ j}{probabilité\ pour\ la\ molécule\ i\ d'aller\ vers\ un\ site\ vacant}$$

Ces paramètres sont calculés de la manière suivante :

$$\lambda_{ij} = \exp - \frac{(\varepsilon_{iV} - \varepsilon_{ij})}{RT}$$

Avec $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} = (\varepsilon_{ii}.\varepsilon_{jj})^{1/2}.(1-\beta_{ij})$ $\quad -0,1 \leq \beta_{ij} \leq 0,1$ pour les hydrocarbures

ε_{ij} représentant l'énergie d'activation à fournir aux molécules i pour passer d'un site à un autre occupé par j (interactions entre les deux molécules).

ε_{iV} représentant l'enthalpie d'adsorption d'une molécule i sur un site vacant.

Méthodologie permettant de calculer les coefficients de diffusion en mélange à partir d'expériences en corps purs :

- A partir des coefficients de diffusion en fonction de θ obtenues en corps purs, calculs des deux couples : (D_{A0}, λ_{AA}) et (D_{B0}, λ_{BB}).
- Connaissant les ε_{AV} et ε_{BV} et, à partir des λ_{AA} et λ_{BB}, calculs des ε_{AA} et ε_{BB}.
- Ceci nous permet d'en déduire les ε_{AB} à l'aide de la loi géométrique.
- Puis calcul des λ_{AB} et λ_{BA}.
- Et enfin calcul des D_{AA}, D_{AB}, D_{BA}, D_{BB}.

En monoconstituant, pour une molécule A seule dans le réseau de micropores, le coefficient de diffusion peut être calculé à l'aide de l'équation simplifiée suivante :

$$\frac{D_A}{D_{A0}} = \frac{1}{1-(1-\lambda_A).\theta_A}$$

En traçant $1/D_A = f(\theta_A)$, nous devrions obtenir une droite dont la pente vaut $\left(\frac{1-\lambda_A}{D_{A0}}\right)$ et l'ordonnée à l'origine $\left(\frac{1}{D_{A0}}\right)$.

En travaillant à saturation ($\theta_A = 1$), nous obtenons : $\frac{D_A}{D_{A0}} = \frac{1}{\lambda_A}$

Pour $\lambda_i = 0$, c'est à dire lorsque la probabilité pour la molécule i d'aller sur un site occupé par une autre molécule est nulle, l'équation précédente se simplifie de la manière suivante :

$$\frac{D_A}{D_{A0}} = \frac{1}{1-\theta_A}$$

La molécule est limitée ici aux 3 premiers processus de déplacements r_1, r_2, r_3, c'est à dire uniquement vers des sites vacants. Les autres processus étant tous impossibles. Nous retrouvons ici l'équation de Darken appliquée à l'aide d'une isotherme de Langmuir monoconstituant. C'est le cas assez connu du Single-File Diffusion model. Dans ce cas, la diffusivité de Fick, dite diffusivité "apparente" de la molécule augmente très rapidement avec le taux de recouvrement de la zéolithe.

Pour $\lambda_i = 1$, c'est à dire lorsque la migration des molécules ne dépend pas de l'occupation des sites, nous avons $D_A(\theta) = D_{A0}$.

Le coefficient de diffusion de la molécule est constant et ne dépend pas du taux de recouvrement de la zéolithe.

Dans le tableau 1 suivant, nous présentons divers cas particuliers du modèle de Chen & Yang en mélange de deux composés, tout d'abord avec des quantités quasi-nulles de l'un des deux constituants, puis le modèle complet appliqué au bi-consittuant.

En annexe 1 est présenté l'évolution du coefficient de diffusion en corps pur en fonction du taux de recouvrement de l'adsorbant pour le modèle 1 à différentes valeurs de λ.

Ce modèle est donc basé sur une théorie cinétique simple permettant de prédire directement des coefficients de diffusion en mélange à partir de coefficients de diffusion en corps purs. Cette approche a pour particularité de ne pas être associée à un modèle thermodynamique (comme c'est le cas pour le Maxwell-Stefan) et semble donc être plus à même de représenter des phénomènes de séparation basée uniquement sur des différences de cinétique de diffusion.

Cependant ce modèle possède certaines limites et il est nécessaire de faire quelques hypothèses pour pouvoir l'appliquer :

- Ce modèle ne prend en compte que les phénomènes présents dans la microporosité. Il est donc nécessaire d'utiliser un autre modèle complémentaire permettant de relier la phase fluide à la phase adsorbée.
- Toutes les molécules ont la même capacité d'adsorption. Il n'est en effet pas possible de différencier les molécules d'un point de vue thermodynamique ($q_{satA} = q_{satB}$).
- Tous les sites d'adsorption sont équivalents (même capacité d'adsorption).
- L'ensemble des sites vacants est considéré comme un composé immobile à l'intérieur de l'adsorbant ($\theta_A + \theta_B + \theta_V = 1$).
- Réseau monodimensionnel
- Utilisation de la loi géométrique pour calculer les énergies d'interaction entres molécules.
- Connaissance des enthalpie d'adsorption des corps purs.

<u>Tableau 1</u> : **Modèle 1 (cas particuliers) :**

		λ_i qlq	$\lambda_i = 0$ (blocage total, Modèle SFD)	$\lambda_i = 1$ (pas de blocage)
Bi-constituant (avec $\theta_B \to 0$)	$\theta_A \neq 1$	$D_{A0}\begin{bmatrix} \frac{1}{1-(1-\lambda_{AA})\theta_A} & \frac{(1-\lambda_{AB})\theta_A}{1-(1-\lambda_{AA})\theta_A} \\ 0 & \frac{D_{B0}}{D_{A0}} \end{bmatrix}$	$D_{A0}\begin{bmatrix} \frac{1}{1-\theta_A} & \frac{\theta_A}{1-\theta_A} \\ 0 & \frac{D_{B0}}{D_{A0}} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} D_{A0} & 0 \\ 0 & D_{B0} \end{bmatrix}$
	$\theta_A \to 1$	$D_{A0}\begin{bmatrix} \frac{1}{\lambda_{AA}} & \frac{1-\lambda_{AB}}{\lambda_{AA}} \\ 0 & \frac{D_{B0}}{D_{A0}} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} +\infty & +\infty \\ 0 & D_{B0} \end{bmatrix}$	
Bi-constituant	$\theta_A + \theta_B \neq 1$	voir Chen & Yang (Modèle 1 complet)	$\frac{1}{1-\theta_A-\theta_B}\begin{bmatrix} D_{A0}(1-\theta_B) & D_{A0}(\theta_A) \\ D_{B0}(\theta_B) & D_{B0}(1-\theta_A) \end{bmatrix}$	
	$\theta_A + \theta_B = 1$	$\begin{bmatrix} D_{A0}\left(\frac{\theta_A+\lambda_{AB}\theta_B}{\lambda_{AA}\theta_A+\lambda_{AB}\theta_B}\right) & D_{A0}\left(\frac{(1-\lambda_{AB})\theta_A}{\lambda_{AA}\theta_A+\lambda_{AB}\theta_B}\right) \\ D_{B0}\left(\frac{(1-\lambda_{BA})\theta_B}{\lambda_{BB}\theta_B+\lambda_{BA}\theta_A}\right) & D_{B0}\left(\frac{\theta_B+\lambda_{BA}\theta_A}{\lambda_{BB}\theta_B+\lambda_{BA}\theta_A}\right) \end{bmatrix}$	$+\infty$	

<u>NB</u> : les conditions de remplissage de la zéolithe sont : $\theta_A + \theta_B + \theta_V = 1$

III. Modèle 2 :

Il existe une manière différente de représenter la cinétique de diffusion dans les micropores par le modèle de Chen & Yang. Celle-ci a été développée dans l'article suivant :

"Concentration dependence of surface diffusion and zeolitic diffusion", AIChE Journal, Vol. 37 (1991), p. 1579 – 1582.

Ce modèle est également basé sur des processus activés de migration d'une molécule d'un site à un autre. Cependant, ce modèle prend en compte le blocage d'un certain nombre de sites par d'autres molécules, ce qui ralentit donc la diffusion. Cette écriture semble être plus en rapport avec le type de phénomènes que l'on peut avoir dans notre étude, à savoir la diffusion de molécules dont la taille est très voisine de la taille des pores.

Les différents processus sont les suivants :

Activation : $(A)_{x-\delta/2} \xrightarrow{k_a} (A^*)_{x-\delta/2}$

$$r_1 = k_a \theta_{A,x-\delta/2}$$

Désactivation : $(A^*)_{x-\delta/2} + (V)_{x-\delta/2} \xrightarrow{k_m} (A)_{x-\delta/2}$

$$r_2 = k_m \theta_{A^*,x-\delta/2}.\theta_{V,x-\delta/2}$$

Migration : $(A^*)_{x-\delta/2} + (V)_{x+\delta/2} \xrightarrow{k_m} (A)_{x+\delta/2}$

$$r_3 = k_m \theta_{A^*,x-\delta/2}.\theta_{V,x+\delta/2}$$

Blocage A-A : $(A^*)_{x-\delta/2} + (A)_{x+\delta/2} \xrightarrow{k_r} (A)_{x-\delta/2} + (A)_{x+\delta/2}$

$$r_4 = k_r \theta_{A^*,x-\delta/2}.\theta_{A,x+\delta/2}$$

Dans la littérature, ce modèle a été appliqué uniquement au cas de la diffusion en monoconstituant. En bi-constituant, il faut donc introduire un autre processus de blocage d'une molécule A par une molécule B, ce qui s'écrit :

Blocage A-B: $(A^*)_{x-\delta/2} + (B)_{x+\delta/2} \xrightarrow{k_r} (A)_{x-\delta/2} + (B)_{x+\delta/2}$

$$r_5 = k_r \theta_{A^*,x-\delta/2}.\theta_{B,x+\delta/2}$$

Dans ce modèle, on retrouve les 3 premiers processus r_1, r_2 et r_3 qui représentent l'activation puis le déplacement d'une molécule vers un site vacant. L'auteur introduit ensuite une cinétique de "blocage" qui, nous le verrons par la suite, pose des problèmes dans l'interprétation des équations du modèle.

<u>En Monoconstituant</u> :

La cinétique globale de migration d'une molécule A de l'abscisse (x-δ/2) à l'abscisse (x+δ/2) peut s'écrire :

$$M_{x-\delta/2} = k_m\theta_{A^*,x-\delta/2}.\theta_{V,x+\delta/2} + \{H(k_m-k_r)\}.(k_m-k_r)\theta_{A^*,x-\delta/2}.\theta_{A,x+\delta/2}$$

avec $H(k_m-k_r)$: fonction de Heaviside définie par :

$$H(k_m-k_r) = \begin{cases} 0 \; si \; k_r \geq k_m \\ 1 \; si \; 0 \leq k_r < k_m \end{cases}$$

Cette fonction permet de tenir compte des possibilités de migration d'une molécule vers un site déjà occupé, avec une vitesse k_m identique à la vitesse de déplacement sur un site vacant.

- Si $k_m >> k_r$, la molécule aura tendance à migrer même si le site est occupé.
- Si $k_r >> k_m$, la molécule sera presque totalement bloquée.

Il est également possible d'écrire la cinétique globale de migration d'une molécule A de l'abscisse (x+δ/2) à l'abscisse (x-δ/2) :

$$M_{x+\delta/2} = k_m\theta_{A^*,x+\delta/2}.\theta_{V,x-\delta/2} + \{H(k_m-k_r)\}.(k_m-k_r)\theta_{A^*,x+\delta/2}.\theta_{A,x-\delta/2}$$

La cinétique de formation des complexes activés A* s'écrit :

$$\frac{\partial\theta_{A^*,x\pm\delta/2}}{\partial t} = k_a\theta_{A,x\pm\delta/2} - k_m\theta_{A^*,x\pm\delta/2}.\theta_{V,x\pm\delta/2} - k_m\theta_{A^*,x\pm\delta/2}.\theta_{V,x\mp\delta/2} - k_r\theta_{A^*,x\pm\delta/2}.\theta_{A,x\mp\delta/2}$$

A l'état stationnaire $\left(\frac{\partial\theta^*}{\partial t} = 0\right)$, nous avons :

$$\theta_{A^*,x\pm\delta/2} = \frac{k_a\theta_{A,x\pm\delta/2}}{k_m(\theta_{V,x\pm\delta/2} + \theta_{V,x\mp\delta/2}) + k_r\theta_{A,x\mp\delta/2}}$$

La vitesse nette de migration s'écrit : $r_{net} = M_{x-\delta/2} - M_{x+\delta/2}$

Et donc, le flux net de migration est : $J = \delta.r_{net} = -D.\frac{\partial\theta_{A,x}}{\partial x}$

Avec $\theta_{A,x\pm\delta/2} = \theta_{A,x} \pm \frac{\delta}{2}.\frac{\partial\theta_{A,x}}{\partial x}$ et $\theta_A + \theta_V = 1$

Nous pouvons donc exprimer le coefficient de diffusion dans les micropores en monoconstituant de la manière suivante :

$$D = k_m k_a \delta^2 \frac{k_m(1-\theta_A) + \frac{k_r}{2}\theta_A(2-\theta_A) + H(k_m - k_r).\frac{(k_m - k_r)}{k_m}.\frac{k_r}{2}\theta_A^2}{2\left[k_m(1-\theta_A) + \frac{k_r}{2}\theta_A\right]^2}$$

En introduisant les termes : $\lambda = \frac{k_r}{k_m} = \frac{\textit{probabilité de blocage de la molécule}}{\textit{probabilité de déplacement de la molécule}}$

et : $D_{A0} = \frac{k_a \delta^2}{2}$

Nous pouvons écrire : $\frac{D_A}{D_{A0}} = \frac{1-\theta_A + \frac{\lambda}{2}\theta_A(2-\theta_A) + H(1-\lambda).(1-\lambda).\frac{\lambda}{2}\theta_A^2}{\left(1-\theta_A + \frac{\lambda}{2}\theta_A\right)^2}$

<u>En bi-constituant</u> :

En considérant deux molécules A et B distinctes qui diffusent dans les micropores, nous retrouvons les cinq processus cinétiques précédents qu'il faut appliquer :

- à la molécule A diffusant de (x-δ/2) à (x+δ/2), (cas 1)
- à la molécule A diffusant de (x+δ/2) à (x-δ/2), (cas 2)
- à la molécule B diffusant de (x-δ/2) à (x+δ/2), (cas 3)
- à la molécule B diffusant de (x+δ/2) à (x-δ/2). (cas 4)

Les constantes de vitesses de ces différents processus étant :

- pour la molécule A : k_a, k_m, k_r,
- pour la molécule B : k_b, k_n, k_s.

Les différentes cinétiques de migration s'écrivent donc :

<u>cas 1</u> : $M_{x-\delta/2} = k_m\theta_{A^*,x-\delta/2}.\theta_{V,x+\delta/2} + \{H(k_m-k_r)\}.(k_m-k_r)\theta_{A^*,x-\delta/2}.(\theta_{A,x+\delta/2} + \theta_{B,x+\delta/2})$

<u>cas 2</u> : $M_{x+\delta/2} = k_m\theta_{A^*,x+\delta/2}.\theta_{V,x-\delta/2} + \{H(k_m-k_r)\}.(k_m-k_r)\theta_{A^*,x+\delta/2}.(\theta_{A,x-\delta/2} + \theta_{B,x-\delta/2})$

<u>cas 3</u> : $M_{x-\delta/2} = k_m\theta_{B^*,x-\delta/2}.\theta_{V,x+\delta/2} + \{H(k_n-k_s)\}.(k_n-k_s)\theta_{B^*,x-\delta/2}.(\theta_{A,x+\delta/2} + \theta_{B,x+\delta/2})$

<u>cas 4</u> : $M_{x+\delta/2} = k_m\theta_{B^*,x+\delta/2}.\theta_{V,x-\delta/2} + \{H(k_n-k_s)\}.(k_n-k_s)\theta_{B^*,x+\delta/2}.(\theta_{A,x-\delta/2} + \theta_{B,x-\delta/2})$

<u>NB</u> : Dans l'écriture des processus ci-dessus, nous avons considéré que la constante de vitesse de blocage était la même, que celui-ci soit du à une molécule A ou à une molécule B. Cette hypothèse reste encore à confirmer.

Les cinétiques de formation des complexes activés A* et B* s'écrivent :

$$\frac{\partial \theta_{A^*,x\pm\delta/2}}{\partial t} = k_a \theta_{A,x\pm\delta/2} - k_m \theta_{A^*,x\pm\delta/2}.(\theta_{V,x\pm\delta/2} + \theta_{V,x\mp\delta/2}) - k_r \theta_{A^*,x\pm\delta/2}.(\theta_{A,x\mp\delta/2} + \theta_{B,x\mp\delta/2})$$

$$\frac{\partial \theta_{B^*,x\pm\delta/2}}{\partial t} = k_b \theta_{B,x\pm\delta/2} - k_n \theta_{B^*,x\pm\delta/2}.(\theta_{V,x\pm\delta/2} + \theta_{V,x\mp\delta/2}) - k_s \theta_{B^*,x\pm\delta/2}.(\theta_{A,x\mp\delta/2} + \theta_{B,x\mp\delta/2})$$

A l'état stationnaire $\left(\frac{\partial \theta}{\partial t} = 0\right)$, nous avons :

$$\theta_{A^*,x\pm\delta/2} = \frac{k_a \theta_{A,x\pm\delta/2}}{k_m(\theta_{V,x\pm\delta/2} + \theta_{V,x\mp\delta/2}) + k_r(\theta_{A,x\mp\delta/2} + \theta_{B,x\mp\delta/2})}$$

$$\theta_{B^*,x\pm\delta/2} = \frac{k_b \theta_{B,x\pm\delta/2}}{k_n(\theta_{V,x\pm\delta/2} + \theta_{V,x\mp\delta/2}) + k_s(\theta_{A,x\mp\delta/2} + \theta_{B,x\mp\delta/2})}$$

La vitesse nette de migration s'écrit : $r_{net(A)} = (M_{x-\delta/2} - M_{x+\delta/2})_A$

$r_{net(B)} = (M_{x-\delta/2} - M_{x+\delta/2})_B$

Le flux net de migration est : $J_A = \delta.r_{net(A)} = -D_{AA}.\frac{\partial \theta_{A,x}}{\partial x} - D_{AB}.\frac{\partial \theta_{B,x}}{\partial x}$

$$J_B = \delta.r_{net(B)} = -D_{BA}.\frac{\partial \theta_{A,x}}{\partial x} - D_{BB}.\frac{\partial \theta_{B,x}}{\partial x}$$

Avec $\theta_{A,x\pm\delta/2} = \theta_{A,x} \pm \frac{\delta}{2}.\frac{\partial \theta_{A,x}}{\partial x}$, $\theta_{B,x\pm\delta/2} = \theta_{B,x} \pm \frac{\delta}{2}.\frac{\partial \theta_{B,x}}{\partial x}$

Et $\theta_A + \theta_B + \theta_V = 1$

En introduisant les termes :

$$\lambda_A = \frac{k_r}{k_m} = \frac{\textit{probabilité de blocage de la molécule A}}{\textit{probabilité de déplacement de la molécule A}} \quad \text{et} \quad D_{A0} = \frac{k_a \delta^2}{2}$$

$$\lambda_B = \frac{k_s}{k_n} = \frac{\textit{probabilité de blocage de la molécule B}}{\textit{probabilité de déplacement de la molécule B}} \quad \text{et} \quad D_{B0} = \frac{k_b \delta^2}{2}$$

Nous pouvons donc exprimer les coefficients de diffusion dans les micropores en bi-constituant de la manière suivante:

$$\frac{D_{AA}}{D_{A0}} = \frac{(1-\theta_B).(1-\theta_A-\theta_B)+\frac{\lambda_A}{2}\left[\theta_A(2(1-\theta_B)-\theta_A)+\theta_B(1-\theta_B)\right]+H(1-\lambda_A).(1-\lambda_A).\left[\theta_B(1-\theta_A-\theta_B)+\frac{\lambda_A}{2}(\theta_A+\theta_B)^2\right]}{\left(1-\theta_A-\theta_B+\frac{\lambda_A}{2}(\theta_A+\theta_B)\right)^2}$$

$$\frac{D_{AB}}{D_{A0}} = \frac{\theta_A.(1-\theta_A-\theta_B)+\frac{\lambda_A}{2}-H(1-\lambda_A).(1-\lambda_A).\left[\theta_A(1-\theta_A-\theta_B)\right]}{\left(1-\theta_A-\theta_B+\frac{\lambda_A}{2}(\theta_A+\theta_B)\right)^2}$$

$$\frac{D_{BA}}{D_{B0}} = \frac{\theta_B.(1-\theta_A-\theta_B)+\frac{\lambda_B}{2}-H(1-\lambda_B).(1-\lambda_B).\left[\theta_B(1-\theta_A-\theta_B)\right]}{\left(1-\theta_A-\theta_B+\frac{\lambda_B}{2}(\theta_A+\theta_B)\right)^2}$$

$$\frac{D_{BB}}{D_{B0}} = \frac{(1-\theta_A).(1-\theta_A-\theta_B)+\frac{\lambda_B}{2}\left[\theta_B(2(1-\theta_A)-\theta_B)+\theta_A(1-\theta_A)\right]+H(1-\lambda_B).(1-\lambda_B).\left[\theta_A(1-\theta_A-\theta_B)+\frac{\lambda_B}{2}(\theta_A+\theta_B)^2\right]}{\left(1-\theta_A-\theta_B+\frac{\lambda_B}{2}(\theta_A+\theta_B)\right)^2}$$

Dans cette écriture du modèle de Chen & Yang, les paramètres λ représentent le degré de blocage d'une molécule par une autre. Nous pouvons donc distinguer ici deux cas extrêmes de comportements :

- **Lorsque $\lambda \geq 1$**, la fonction de Heaviside définie précédemment est nulle ($k_r > k_m$).

Ceci est souvent le cas de la diffusion de molécules dont la taille est très proche du diamètre des pores (ou des canaux). Nous aurons donc un fort taux de blocage (valeurs élevées de λ). Ce processus de blocage provoque donc une diminution de la diffusivité avec la concentration. Ce type de diffusion est également appelée **diffusion zéolithique.**

L'exemple suivant est tiré de la littérature (*Quershi & Wei, 1990*) :
Adsorption du Benzène dans la zéolithe ZSM-5 : $\lambda = 2{,}11$.

Par analogie avec le modèle 1 vu précédemment, nous avons dans ce cas-ci un k_r élevé, et donc $k_{aa} = k_{ab} = 0$.

Soit pour, $\lambda_A \geq 1$ (modèle 2) => $\lambda_{AA} = \lambda_{AB} = 0$ (modèle 1)
$\lambda_B \geq 1$ (modèle 2) => $\lambda_{BB} = \lambda_{BA} = 0$ (modèle 1)

Nous retrouvons bien le même type de diffusion pour les deux modèles.

- **Lorsque $\lambda = 0$**, la fonction de Heaviside est égale à 1 ($k_r = 0$).

Pour ce type de diffusion, il n'y a pas de blocage des molécules entre elles. Le diamètre des molécules est alors bien inférieure à celui des pores. Ceci correspond à la **diffusion de surface**.

Par analogie avec le modèle 1, lorsque $k_r = 0$, nous avons $k_m = k_{aa} = k_{ab}$.

Soit pour, $\lambda_A = 0$ (modèle 2) => $\lambda_{AA} = \lambda_{AB} = 1$ (modèle 1)
$\lambda_B = 0$ (modèle 2) => $\lambda_{BB} = \lambda_{BA} = 1$ (modèle 1)

Nous retrouvons bien le même type de diffusion pour les deux modèles.

En revanche, les équations donnant les coefficients de diffusion en fonction du taux de recouvrement ne coïncident pas du tout, entre les deux modèles, aux valeurs extrêmes de λ (voir tableau 3). Le plus surprenant est que l'on retrouve la même expression (équation de Darken), aussi bien sur le modèle 1 en situation de blocage total que sur le modèle 2 en situation d'absence de blocage, alors que ces deux comportements sont totalement opposés.

Enfin, Il est fort probable dans notre étude que les valeurs de λ ne soient pas nulles, voir supérieures à 1, c'est à dire le cas de la diffusion zéolithique.

De plus, l'avantage du modèle 2, par rapport au modèle 1, est que les paramètres λ ne sont pas calculés à partir des énergies d'activation et d'adsorption mais uniquement à l'aide des expériences obtenues en corps purs.

En annexe 2 est présenté l'évolution du coefficient de diffusion en corps pur en fonction du taux de recouvrement de l'adsorbant pour le modèle 2 à différentes valeurs de λ.

Le tableau 2 suivant présente deux cas limites de ce modèle, en mono et en bi-constituant à saturation.

<u>Tableau 2</u> : **Modèle 2 (à saturation) :**

	λ_i qlq		$\lambda_i = 0$
	$H(1-\lambda_i) = 0$ $(\lambda_i \geq 1)$	**$H(1-\lambda_i) = 1$** $(0 < \lambda_i < 1)$	
Monoconstituant ($\theta_A = 1$)	$\frac{2}{\lambda_A}.D_{A0}$	$2\left(\frac{2}{\lambda_A}-1\right).D_{A0}$	$+\infty$
Bi-constituant ($\theta_A \to 1, \theta_B \to 0$)	$\begin{bmatrix} \frac{2}{\lambda_A}.D_{A0} & \frac{2}{\lambda_A}.D_{A0} \\ \frac{2}{\lambda_B}.D_{B0} & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 2\left(\frac{2}{\lambda_A}-1\right).D_{A0} & \frac{2}{\lambda_A}.D_{A0} \\ \frac{2}{\lambda_B}.D_{B0} & 2\left(\frac{2}{\lambda_B}-1\right).D_{B0} \end{bmatrix}$	
Bi-constituant ($\theta_A + \theta_B = 1$)	$\begin{bmatrix} \frac{2}{\lambda_A}.\theta_A.D_{A0} & \frac{2}{\lambda_A}.D_{A0} \\ \frac{2}{\lambda_B}.D_{B0} & \frac{2}{\lambda_B}.\theta_B.D_{B0} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 2\left(\frac{1+\theta_A}{\lambda_A}-1\right).D_{A0} & \frac{2}{\lambda_A}.D_{A0} \\ \frac{2}{\lambda_B}.D_{B0} & 2\left(\frac{1+\theta_B}{\lambda_B}-1\right).D_{B0} \end{bmatrix}$	

<u>Tableau 3</u> : Analogie entre les deux modèles (cas extrêmes) :

		Modèle 1	**Modèle 2**
Monoconstituant	Blocage total ($k_r >> k_m$ et $k_{aa} = k_{ab} = 0$)	$\frac{D_{A0}}{1-\theta_A}$	$D_{A0}.\frac{1-\theta_A+\frac{\lambda}{2}\theta_A(2-\theta_A)}{\left(1-\theta_A+\frac{\lambda}{2}\theta_A\right)^2}$ avec $\lambda \geq 1$
	Pas de blocage ($k_r = 0$ et $k_m = k_{aa} = k_{ab}$)	D_{A0}	$\frac{D_{A0}}{1-\theta_A}$
Bi-constituant	Blocage total ($k_r >> k_m$ et $k_{aa} = k_{ab} = 0$)	$\frac{1}{1-\theta_A-\theta_B}\begin{bmatrix} D_{A0}(1-\theta_B) & D_{A0}(\theta_A) \\ D_{B0}(\theta_B) & D_{B0}(1-\theta_A) \end{bmatrix}$	(voir ci-dessous) avec $\lambda \geq 1$
	Pas de blocage ($k_r = 0$ et $k_m = k_{aa} = k_{ab}$)	$\begin{bmatrix} D_{A0} & 0 \\ 0 & D_{B0} \end{bmatrix}$	$\frac{1}{1-\theta_A-\theta_B}.\begin{bmatrix} D_{A0} & 0 \\ 0 & D_{B0} \end{bmatrix}$

$$\frac{1}{\left(1-\theta_A-\theta_B+\frac{\lambda_A}{2}(\theta_A+\theta_B)\right)^2}\begin{bmatrix} (1-\theta_B).(1-\theta_A-\theta_B)+\frac{\lambda_A}{2}\left[\theta_A(2(1-\theta_B)-\theta_A)+\theta_B(1-\theta_B)\right] & \theta_A.(1-\theta_A-\theta_B)+\frac{\lambda_A}{2} \\ \theta_B.(1-\theta_A-\theta_B)+\frac{\lambda_B}{2} & (1-\theta_A).(1-\theta_A-\theta_B)+\frac{\lambda_B}{2}\left[\theta_B(2(1-\theta_A)-\theta_B)+\theta_A(1-\theta_A)\right] \end{bmatrix}$$

<u>Précisions concernant le Modèle 2</u> :

Dans l'écriture des différents processus du modèle 2, Chen & Yang ne prennent en compte que les déplacements vers les sites vacants et le blocage de certains sites par d'autres molécules. Implicitement, l'auteur écrit en fait que , **dans le cas où $k_m >> k_r$**, nous avons un nouveau processus de déplacement vers l'avant des molécules qui serait :

$$(A^*)_{x-\delta/2} + (A)_{x+\delta/2} \xrightarrow{k_m} (A.A)_{x+\delta/2}$$

$$r_{4'} = k_m \theta_{A^*,x-\delta/2}.\theta_{A,x+\delta/2}$$

Cette écriture est analogue à celle présentée au modèle 1, sauf qu'ici l'auteur fait l'hypothèse que la vitesse de déplacement vers un site vacant est identique à la vitesse de déplacement vers un site occupé, soit : $\mathbf{k_m = k_{aa}}$.

Ceci nous amène à préciser également que l'auteur oublie de considérer la possibilité pour une molécule de migrer vers l'arrière (comme indiqué dans le modèle 1) selon le processus suivant :

$$(A^*)_{x-\delta/2} + (A)_{x-\delta/2} \xrightarrow{k_m} (A.A)_{x-\delta/2}$$

$$r_{4''} = k_m \theta_{A^*,x-\delta/2}.\theta_{A,x-\delta/2}$$

Ce processus permet en effet de maintenir un déplacement "symétrique" des molécules à l'intérieur du réseau.

L'écriture explicite ou non de ces deux derniers processus n'influe pas vraiment sur la **cinétique globale de migration** des molécules. En effet, l'auteur tient compte de la possibilité de migration sur un site occupé en introduisant une loi cinétique fonction de (k_m-k_r) :

$$M_{x-\delta/2} = \underbrace{k_m \theta_{A^*,x-\delta/2}.\theta_{V,x+\delta/2}}_{\textit{migration sur site vacant}} + \underbrace{\{H(k_m-k_r)\}.(k_m-k_r)\theta_{A^*,x-\delta/2}.\theta_{A,x+\delta/2}}_{\textit{migration possible sur site occupé}}$$

En revanche, l'écriture de la **cinétique de formation des complexes activés** A*, présentée dans le modèle 2 n'est plus valable lorsque $k_m >> k_r$:

$$\frac{\partial \theta_{A^*,x\pm\delta/2}}{\partial t} = k_a \theta_{A,x\pm\delta/2} - k_m \theta_{A^*,x\pm\delta/2}.\theta_{V,x\pm\delta/2} - k_m \theta_{A^*,x\pm\delta/2}.\theta_{V,x\mp\delta/2} - k_r \theta_{A^*,x\pm\delta/2}.\theta_{A,x\mp\delta/2}$$

Dans le cas extrême où $k_r = 0$, il faudrait remplacer le terme en $k_r \theta_{A^*,x\pm\delta/2}.\theta_{A,x\mp\delta/2}$ par un terme en $k_m \theta_{A^*,x\pm\delta/2}.(\theta_{A,x\mp\delta/2} + \theta_{A,x\pm\delta/2})$, comme c'est le cas dans le modèle 1. On retrouverais alors bien l'équation $\mathbf{D_A(\theta) = D_{A0}}$.

Le modèle 2, présenté dans la littérature, n'a en fait de réelle signification physique que lorsque $k_r >> k_m$, soit pour un fort taux de blocage. Il n'est donc pas adapté pour représenter la diffusion de molécules pouvant s'adsorber sur le même site.

D'une manière plus générale, l'écriture de la cinétique de formation des complexes activés en monoconstituant devrait s'écrire :

$$\frac{\partial \theta_{A^*,x\pm\delta/2}}{\partial t} = k_a\theta_{A,x\pm\delta/2} - k_m\theta_{A^*,x\pm\delta/2}.\theta_{V,x\pm\delta/2} - k_m\theta_{A^*,x\pm\delta/2}.\theta_{V,x\mp\delta/2} - k_m\theta_{A^*,x\pm\delta/2}.\theta_{A,x\pm\delta/2} - k_m\theta_{A^*,x\pm\delta/2}.\theta_{A,x\mp\delta/2} - k_r\theta_{A^*,x\pm\delta/2}.\theta_{A,x\mp\delta/2}$$

Ce qui nous donne pour l'équation du coefficient de diffusion de ce **modèle 2'**:

$$\frac{D_A}{D_{A0}} = \frac{1+\frac{\lambda}{2}\theta_A(2-\theta_A) + H(1-\lambda).(1-\lambda).\frac{\lambda}{2}\theta_A^2}{\left(1+\frac{\lambda}{2}\theta_A\right)^2}$$

En bi-constituant, nous devrions avoir :

$$\frac{D_{AA}}{D_{A0}} = \frac{(1-\theta_B)+\frac{\lambda_A}{2}\left[\theta_A(2(1-\theta_B)-\theta_A)+\theta_B(1-\theta_B)\right]+H(1-\lambda_A).(1-\lambda_A).\left[\theta_B+\frac{\lambda_A}{2}(\theta_A+\theta_B)^2\right]}{\left(1+\frac{\lambda_A}{2}(\theta_A+\theta_B)\right)^2}$$

$$\frac{D_{AB}}{D_{A0}} = \frac{\theta_A+\frac{\lambda_A}{2}-H(1-\lambda_A).(1-\lambda_A).[\theta_A]}{\left(1+\frac{\lambda_A}{2}(\theta_A+\theta_B)\right)^2}$$

$$\frac{D_{BA}}{D_{B0}} = \frac{\theta_B+\frac{\lambda_B}{2}-H(1-\lambda_B).(1-\lambda_B).[\theta_B]}{\left(1+\frac{\lambda_B}{2}(\theta_A+\theta_B)\right)^2}$$

$$\frac{D_{BB}}{D_{B0}} = \frac{(1-\theta_A)+\frac{\lambda_B}{2}\left[\theta_B(2(1-\theta_A)-\theta_B)+\theta_A(1-\theta_A)\right]+H(1-\lambda_B).(1-\lambda_B).\left[\theta_A+\frac{\lambda_B}{2}(\theta_A+\theta_B)^2\right]}{\left(1+\frac{\lambda_B}{2}(\theta_A+\theta_B)\right)^2}$$

En annexe 2' est présenté l'évolution du coefficient de diffusion en corps pur en fonction du taux de recouvrement de l'adsorbant pour le modèle 2 à différentes valeurs de λ.

En reprenant le tableau 3, nous avons donc désormais comme analogie entre les deux modèles (voir tableau 3' suivant) :

<u>Tableau 3'</u> : Analogie entre les deux modèles (cas extrêmes) :

		Modèle 1	**Modèle 2'**
Monoconstituant	Blocage total ($k_r >> k_m$ et $k_{aa} = k_{ab} = 0$)	$\frac{D_{A0}}{1-\theta_A}$	$D_{A0}.\frac{1+\frac{\lambda}{2}\theta_A(2-\theta_A)}{\left(1+\frac{\lambda}{2}\theta_A\right)^2}$ avec $\lambda \geq 1$
	Pas de blocage ($k_r = 0$ et $k_m = k_{aa} = k_{ab}$)	D_{A0}	D_{A0}
Bi-constituant	Blocage total ($k_r >> k_m$ et $k_{aa} = k_{ab} = 0$)	$\frac{1}{1-\theta_A-\theta_B}\begin{bmatrix} D_{A0}(1-\theta_B) & D_{A0}(\theta_A) \\ D_{B0}(\theta_B) & D_{B0}(1-\theta_A) \end{bmatrix}$	(voir ci-dessous) avec $\lambda \geq 1$
	Pas de blocage ($k_r = 0$ et $k_m = k_{aa} = k_{ab}$)	$\begin{bmatrix} D_{A0} & 0 \\ 0 & D_{B0} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} D_{A0} & 0 \\ 0 & D_{B0} \end{bmatrix}$

$$\frac{1}{\left(1+\frac{\lambda_A}{2}(\theta_A+\theta_B)\right)^2}\begin{bmatrix} D_{A0}((1-\theta_B)+\frac{\lambda_A}{2}[\theta_A(2(1-\theta_B)-\theta_A)+\theta_B(1-\theta_B)]) & D_{A0}.(\theta_A+\frac{\lambda_A}{2}) \\ D_{B0}.(\theta_B+\frac{\lambda_B}{2}) & D_{B0}((1-\theta_A)+\frac{\lambda_B}{2}[\theta_B(2(1-\theta_A)-\theta_B)+\theta_A(1-\theta_A)]) \end{bmatrix}$$

Notations

r : Vitesse d'un processus activé. [T^{-1}]

k_a (ou k_b) : Constante de vitesse du processus d'activation de la molécule A (ou B). [T^{-1}]

k_m (ou k_n) : Constante de vitesse du processus de migration de la molécule A (ou B) vers un site vacant. [T^{-1}]

k_{aa} (ou k_{bb}) : Constante de vitesse du processus de migration de la molécule A (ou B) vers un site occupé par une molécule A (ou B). [T^{-1}]

k_{ab} (ou k_{ba}) : Constante de vitesse du processus de migration de la molécule A (ou B) vers un site occupé par une molécule B (ou A). [T^{-1}]

k_r (ou k_s) : Constante de vitesse du processus de blocage de la molécule A (ou B). [T^{-1}]

λ_i : Ratio des différentes constantes de vitesses k sur la constante de vitesse de migration d'une molécule sur un site vacant.

θ : Taux de recouvrement de l'adsorbant. $\theta = q / q_{sat}$

θ^* : État activé d'une molécule (état de transition).

q : Quantité adsorbée. (molécules/maille)

q_{sat} : Quantité adsorbée à saturation de l'adsorbant. (molécules/maille)

δ : Distance entre deux sites d'adsorption adjacents. [L]

D_{AA}, D_{AB}, D_{BA}, D_{BB} : Coefficients de diffusion constituant la matrice de Fick. [$L^2.T^{-1}$]

D_{A0}, D_{B0} : Coefficients de diffusion de Fick des molécules A et B à taux de recouvrement nul de l'adsorbant. [$L^2.T^{-1}$]

ε_{ij} : Énergie d'activation à fournir aux molécules i pour passer d'un site à un autre occupé par j (interactions entre les deux molécules). [$L^2.T^{-2}$]

ε_{iV} : Enthalpie d'adsorption d'une molécule i sur un site vacant. [$L^2.T^{-2}$]

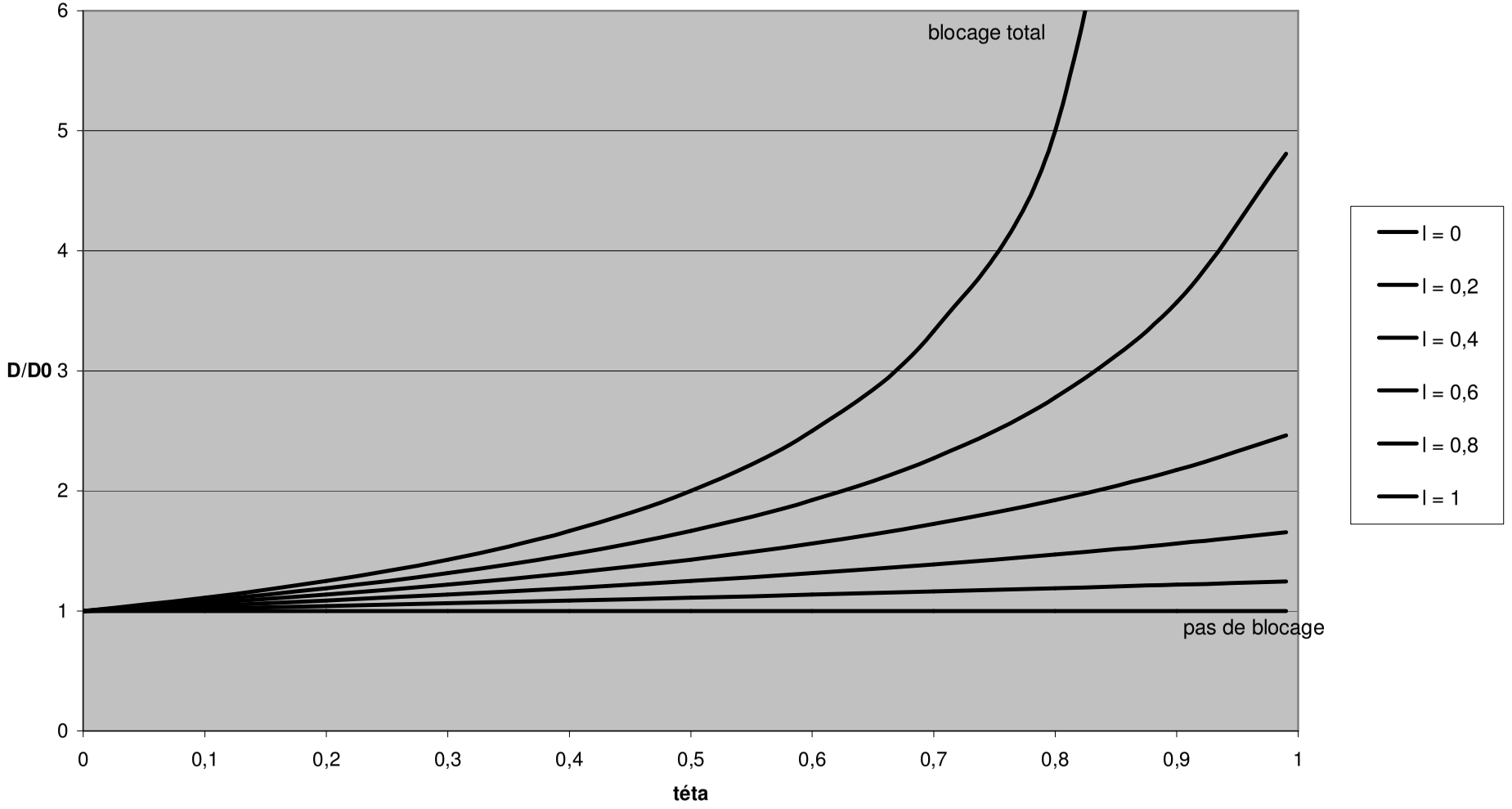
β : Facteur correctif de la loi géométrique en mélange.

H : Fonction de Heaviside.

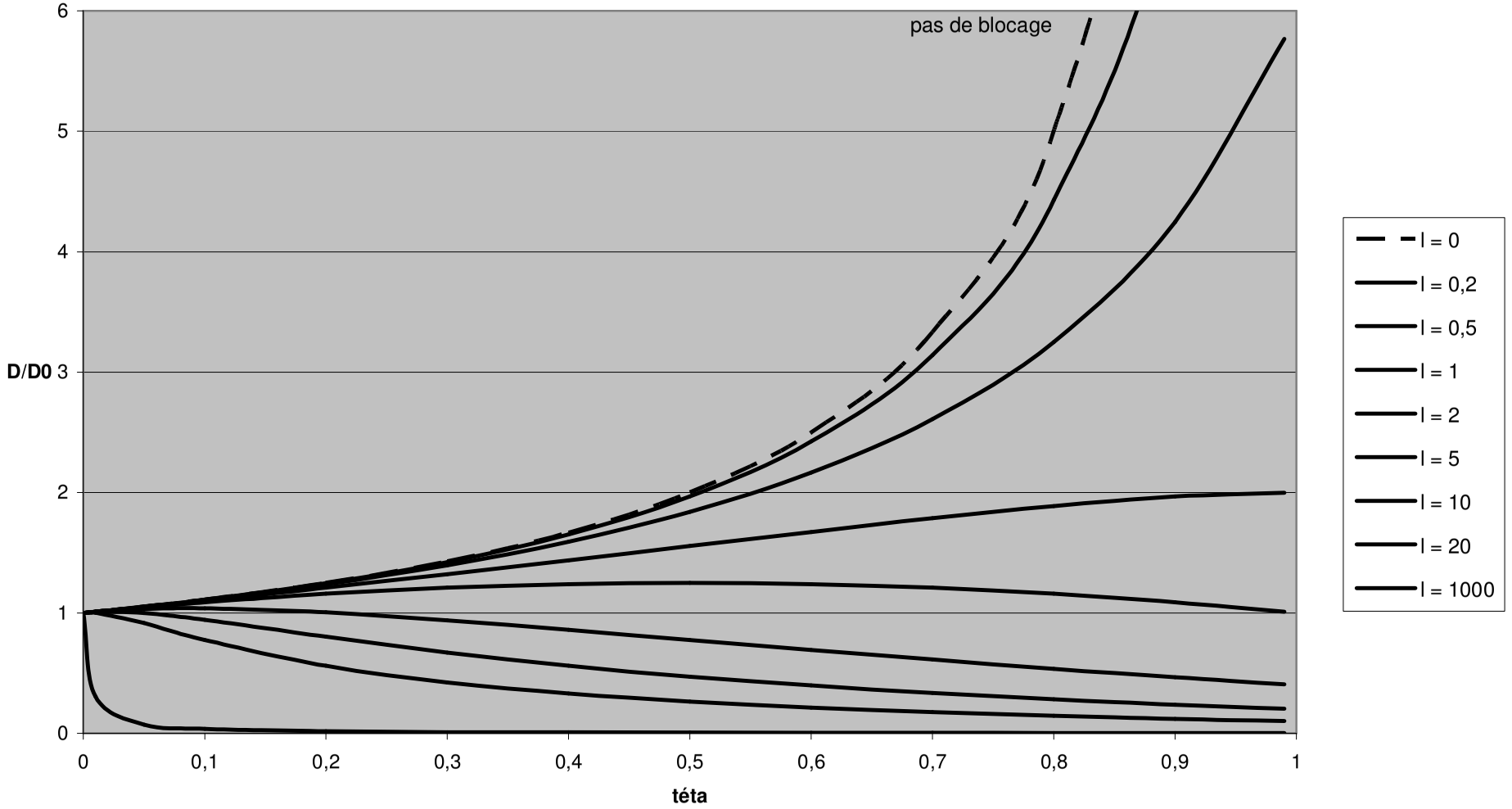
M : Cinétique globale de migration d'une molécule. [T^{-1}]

J : Flux de diffusion de Fick. [$L.T^{-1}$]

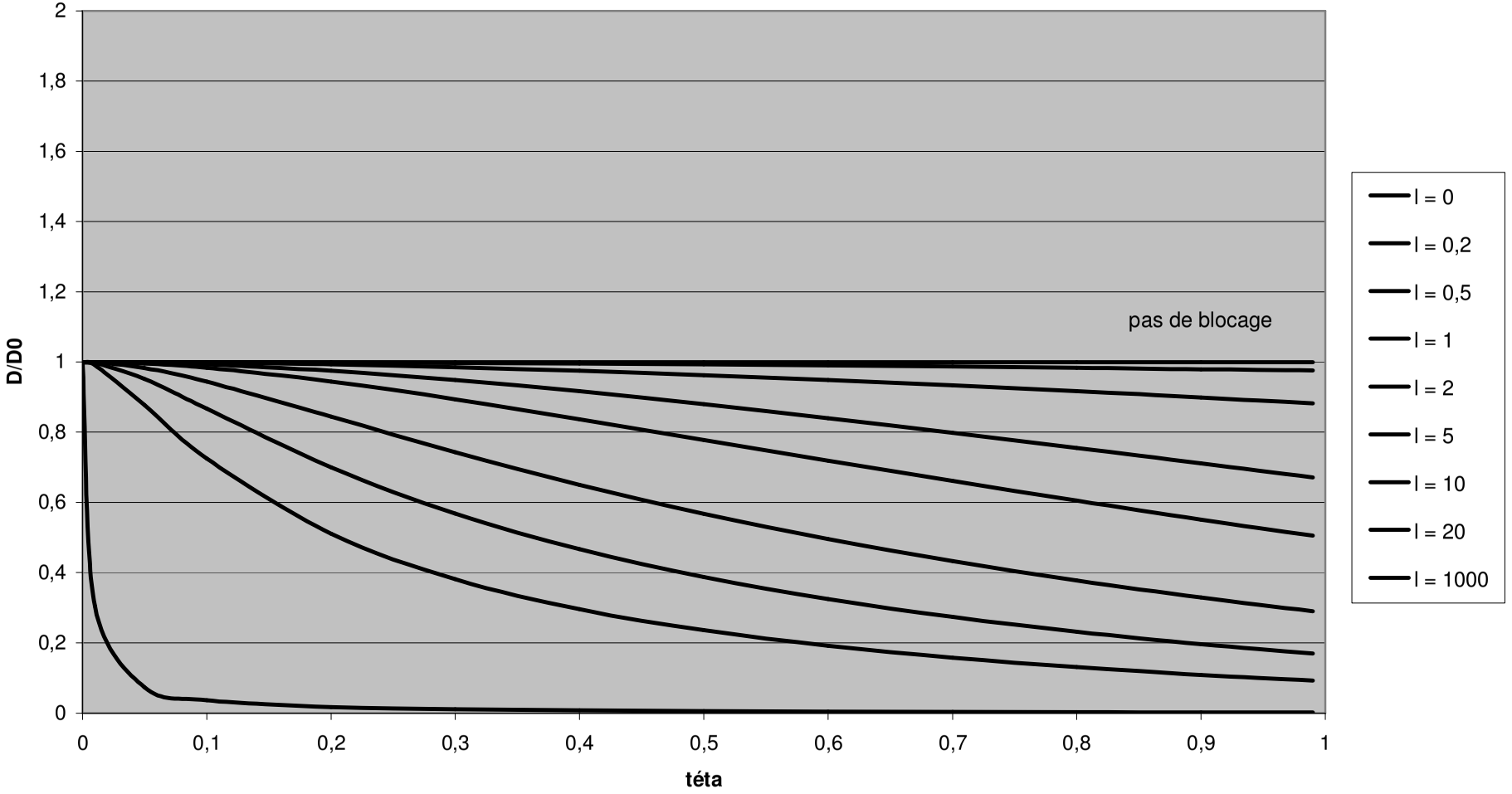
ANNEXE 1
Modèle 1
Monoconstituant



ANNEXE 2
Modèle 2
Monoconstituant



ANNEXE 2'
Modèle 2'
Monoconstituant



ANNEXE 2a

Application de l'équation de Maxwell-Stefan au Dusty Gas Model dans le cas du Single File Diffusion

En 1990, Krishna a été le premier à proposer une description de la diffusion d'une molécule en phase adsorbée, basée sur l'équation de Maxwell-Stefan couplé au Dusty Gas Model, qui considère le solide comme étant une NC+1ème espèce. De plus, Krishna a longuement étudié la validité de ce type de modèle pour la diffusion des isomères de l'hexane dans la silicalite.

Le but de cette annexe est donc d'expliquer la raison pour laquelle un modèle différent, basé sur le même principe, a été développé au cours de cette thèse. Nous allons voir notamment que l'introduction de la contrainte de Gibbs Duhem dans l'équation de Maxwell-Stefan entraîne une incohérence dans l'écriture des flux de diffusion dans le solide.

Lorsque la taille des molécules est très proche de la taille des pores de la zéolithe et que l'on ne peut adsorber qu'une seule molécule par site, le transport dans le cristal ne s'effectue que par auto-diffusion (frottements entre la molécule et le solide). Il est alors possible de considérer qu'il n'y a pas de contre-diffusion entre les molécules. Ce type de diffusion est également appelé Single File Diffusion. Les équations que nous allons développer ici sont donc valables uniquement dans ce cas précis.

1/ Introduction de la contrainte de Gibbs Duhem dans l'équation de Maxwell-Stefan

L'équation de Maxwell-Stefan écrite pour l'ensemble des constituants est obtenue à partir du bilan des forces exercées sur une molécule durant son transport dans le solide. Si on considère que la force motrice de la diffusion est le gradient de potentiel chimique de chaque molécule, alors on écrit :

$$\frac{\nabla \mu_i^c}{R \cdot T} = -\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC+1} \frac{x_j}{D_{ij}} \cdot \left(\mathrm{v}_i - \mathrm{v}_j \right) \qquad i = 1 ,...., NC \qquad \text{A.Eq. 1}$$

En Single File Diffusion, seules les frictions exercées entre le solide (NC+1) et les molécules sont prises en compte, l'A.Eq. 1 s'écrit alors :

$$\frac{\nabla \mu_i^c}{R \cdot T} = -\frac{x_{NC+1}}{D_{i,NC+1}} \cdot \left(\mathrm{v}_i - \mathrm{v}_{NC+1} \right) \qquad i = 1 ,...., NC \qquad \text{A.Eq. 2}$$

avec $\mathrm{v}_i = \dfrac{N_i^c}{q_i} \qquad i = 1,...., NC+1$

et $x_{NC+1} = \theta_{NC+1}$ dans l'approche classique

$x_{NC+1} = \phi_{NC+1}^c$ dans notre modèle

Le tableau 1 compare les différentes écritures possible de l'équation de Maxwell-Stefan en Single File Diffusion (A.Eq.2), selon si on prend l'approche classique développée par Krishna

ou la notre. Dans les deux cas de figure, la contrainte de Gibbs-Duhem suivante appliquée aux NC+1 constituants doit être respectée :

$$\sum_{j=1}^{NC+1} q_j \nabla \mu_j^c = 0 \qquad \text{A.Eq. 3}$$

2/ Approche classique développée par Krishna

Dans son approche, Krishna impose que le solide est stationnaire et donc qu'il ne participe pas aux flux de diffusion. La vitesse des sites vacants est donc nul et on a :

$$\mathrm{v}_{NC+1} = \frac{N_{NC+1}^c}{q_{NC+1}} = 0 \qquad \text{A.Eq. 4}$$

En introduisant l'A.Eq.4 dans l'A.Eq.2 et en appliquant l'A.Eq.3 on obtient :

$$-RT.\theta_{NC+1}.\sum_{i=1}^{NC} \frac{N_i^c}{D_{i,NC+1}} + q_{NC+1}.\nabla \mu_{NC+1}^c = 0 \qquad \text{A.Eq. 5}$$

Or, l'annulation du flux des sites vacants entraîne également que le gradient de potentiel du solide soit nul :

$$\nabla \mu_{NC+1}^c = 0 \qquad \text{A.Eq. 6}$$

On a donc : $$\sum_{i=1}^{NC} \frac{N_i^c}{D_{i,NC+1}} = 0 \qquad \text{A.Eq. 7}$$

En appliquant la contrainte sur la somme des flux molaires de diffusion de tous les constituants dans le solide :

$$\sum_{j=1}^{NC+1} N_j^c = 0 \qquad \text{A.Eq. 8}$$

On obtient pour deux constituants, sachant que le flux de la NC+1ème espèce est nul :

$$\begin{cases} N_1^c + N_2^c = 0 \\ \dfrac{N_1^c}{D_{1,NC+1}} + \dfrac{N_2^c}{D_{2,NC+1}} = 0 \end{cases} \qquad \text{A.Eq. 9}$$

Cette équation met donc en évidence la dépendance des coefficients de diffusion. En effet, pour deux constituants, la relation ci-dessus n'est respectée que si leurs coefficients de diffusion sont égaux, $D_{1,NC+1} = D_{2,NC+1}$, alors que chaque constituant devrait avoir un coefficient de diffusion intrinsèque.

3/ Nouvelle approche

Dans notre modèle, le solide est représenté par un volume libre de cristal qui peut varier selon les affinités de chaque molécule avec l'adsorbant. Le flux de ce volume vide n'étant pas considéré comme nul, le gradient de potentiel chimique de celui-ci s'écrit en introduisant la contrainte de Gibbs-Duhem (AEq.3) dans notre équation de diffusion (A.Eq.10) :

$$\frac{\phi_j^c}{RT}\nabla\mu_j^c = -\frac{1}{D_{j,NC+1}}.\left(\phi_{NC+1}^c.v_j N_j^c - \phi_j^c.v_{NC+1}N_{NC+1}^c\right) \qquad j=1,...,\ NC \qquad \text{A.Eq. 10}$$

Sachant que : $$\sum_{j=1}^{NC+1} q_j \nabla\mu_j^c = \sum_{j=1}^{NC} q_j \nabla\mu_j^c + q_{NC+1}\nabla\mu_{NC+1}^c = 0 \qquad \text{A.Eq. 11}$$

On a :

$$q_{NC+1}\nabla\mu_{NC+1}^c = -\sum_{j=1}^{NC} q_j \nabla\mu_j^c = RT\sum_{j=1}^{NC}\left[\frac{1}{v_j.D_{j,NC+1}}.\left(\phi_{NC+1}^c.v_j N_j^c - \phi_j^c.v_{NC+1}N_{NC+1}^c\right)\right] \qquad \text{A.Eq. 12}$$

Ce qui devient pour deux constituants :

$$q_{NC+1}\nabla\mu_{NC+1}^c = RT\left[\phi_{NC+1}^c\left(\frac{N_1^c}{D_{1,NC+1}} + \frac{N_2^c}{D_{2,NC+1}}\right) - v_{NC+1}N_{NC+1}^c\left(\frac{\phi_1^c}{v_1.D_{1,NC+1}} + \frac{\phi_2^c}{v_2.D_{2,NC+1}}\right)\right] \qquad \text{A.Eq. 13}$$

Nous avons donc bien indépendance des coefficients de diffusion.

Il est possible de vérifier par ailleurs qu'en considérant le flux de la NC+1ème espèce nul (comme dans l'approche classique), et sachant que dans notre approche, la contrainte s'applique sur les flux volumiques de diffusion :

$$\sum_{j=1}^{NC+1} v_j.N_j^c = 0 \qquad \text{A.Eq. 14}$$

En binaire, on retrouve bien une équation du même type que l'A.Eq.9..

$$\begin{cases} v_1 N_1^c + v_2 N_2^c = 0 \\ \dfrac{N_1^c}{D_{1,NC+1}} + \dfrac{N_2^c}{D_{2,NC+1}} = 0 \end{cases} \qquad \text{A.Eq. 15}$$

On aurait alors également dépendance des coefficients de diffusion des deux espèces avec:

$$v_1 D_{1,NC+1} = v_2 D_{2,NC+1} \qquad \text{A.Eq. 16}$$

Tableau 1 : Écriture de l'équation de Maxwell-Stefan selon le type d'approche

$$\frac{\nabla \mu_j}{R \cdot T} = -\frac{x_{nc+1}}{D_{i,nc+1}} \cdot \left(u_j - u_{nc+1}\right)$$

	Krishna	**Notre modèle**
Représentation de (NC+1)ème espèce	L'adsorbant est caractérisé par une concentration donnée de sites par unité de surface (ou de volume). **La (NC+1)ème espèce représente les sites vacants.** $\boxed{q_{NC+1} = q^{sat} - \sum_{j=1}^{NC} q_j}$ avec : q_{NC+1} : nombre de sites vacants par unité de surface (ou de volume) q^{sat} : nombre total de sites par unité de surface (ou de volume) q_j : nombre de sites occupés par l'espèce *j* par unité de surface (ou de volume) En divisant l'équation ci-dessus par q^{sat}, on obtient : $\theta_{NC+1} = 1 - \sum_{j=1}^{NC} \theta_j$	L'adsorbant est caractérisé par un volume total fixé de cristal. **La (NC+1)ème espèce représente le volume de cristal non occupé par les molécules adsorbées.** $\boxed{\phi^c_{NC+1} = 1 - \sum_{j=1}^{NC} \phi^c_j}$ avec : ϕ^c_{NC+1} : volume de la (NC+1)ème espèce par unité de volume de cristal. ϕ^c_j : volume occupé par l'espèce *j* par unité de volume de cristal. ϕ^c_j peut être calculé à partir de l'équation suivante $\phi^c_j = q_j \cdot v_j$ où v_j représente le volume molaire de l'espèce *j* en phase adsorbée.

Expression des flux	$N_j = q_j \cdot \mathrm{v}_j \quad j = 1, NC$ **Le solide est statique** : $N_{NC+1} = 0$	$N_j = \frac{\phi_j^c}{v_j} \cdot \mathrm{v}_j \quad j = 1, NC+1$ **Le flux du solide est pris en compte** : $v_{NC+1} \cdot N_{NC+1} = -\sum_{j=1}^{NC} v_j N_j$
Expression pour x_{NC+1}	x_{NC+1} est la fraction molaire des sites vacants : $x_{NC+1} = \theta_{NC+1}$	x_{NC+1} est la fraction volumique de cristal non-occupé : $x_{NC+1} = \phi_{NC+1}^c$
Équation de diffusion de Maxwell-Stefan	$\theta_j \cdot \frac{\nabla \mu_j^c}{RT} = -\frac{\theta_{NC+1}}{D_{j,NC+1} \cdot q^{sat}} \cdot N_j$ Le ceofficient de diffusion de Maxwell-Stefan $Đ_j$ est défini par : $Đ_{j,NC+1} = \frac{D_{j,NC+1}}{\theta_{NC+1}}$ Ce qui donne : $\boxed{\theta_j \cdot \frac{\nabla \mu_j^c}{RT} = -\frac{1}{Đ_{j,NC+1} \cdot q^{sat}} \cdot N_j}$	$\frac{\phi_j^c}{RT} \nabla \mu_j^c = -\frac{1}{D_{j,NC+1}} . \left(\phi_{NC+1}^c . v_j N_j - \phi_j^c . v_{NC+1} N_{NC+1} \right)$ En tenant compte des équations précédentes : $\phi_{NC+1}^c = 1 - \sum_{j=1}^{NC} \phi_j^c$ et $v_{NC+1} \cdot N_{NC+1} = -\sum_{j=1}^{NC} v_j N_j$ L'équation de Maxwell-Stefan devient : $\boxed{\phi_j^c \cdot \frac{\nabla \mu_j^c}{RT} = -\frac{1}{D_{j,NC+1}} \left(\left(1 - \sum_{k=1}^{NC} \phi_k^c \right) \cdot v_j N_j + \phi_j^c \cdot \sum_{k=1}^{NC} v_k \cdot N_k \right)}$

Écriture matricielle des flux de diffusion pour deux constituants	$$\left(N_j\right) = -[\Gamma]^{-1}[\mathcal{D}]\left(\nabla q_j\right)$$ $$[\mathcal{D}] = \begin{bmatrix} \mathcal{D}_{1,NC+1} & 0 \\ 0 & \mathcal{D}_{2,NC+1} \end{bmatrix}$$ $$[\Gamma]^{-1} = \frac{1}{1-\theta_t}\begin{bmatrix} 1-\theta_2 & \theta_1 \\ \theta_2 & 1-\theta_1 \end{bmatrix}$$	$$\left(N_j\right) = -[\Gamma]^{-1}[D]\left(\nabla \phi_j^*\right)$$ $$[D] = \begin{bmatrix} D_{1,NC+1} & 0 \\ 0 & D_{2,NC+1} \end{bmatrix}$$ $$[\Gamma]^{-1} = \frac{1}{\left(1+b_1.\frac{\phi_1^*}{v_1}+b_2.\frac{\phi_2^*}{v_2}\right)\cdot\left(1-\phi_1^c-\phi_2^c\right)} \cdot \begin{bmatrix} 1-\phi_1^c & -\phi_1^c\cdot\frac{v_2}{v_1} \\ -\phi_2^c\cdot\frac{v_1}{v_2} & 1-\phi_2^c \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \frac{q_1^{sat}.b_1}{v_1} & 0 \\ 0 & \frac{q_2^{sat}.b_2}{v_2} \end{bmatrix}$$

ANNEXE 2b

Résolution de l'équation de diffusion pour un binaire

Afin de résoudre analytiquement l'éq 192 dans le cas d'un binaire, il est possible de présenter cette équation sous forme matricielle en utilisant une formulation Fickienne qui relie le flux dans les cristaux au gradient de concentration de la manière suivante :

$$\left(\nabla \phi_j^*\right) = -\left[Đ\right]^{-1}\left[\Gamma\right]\left(N_j^c\right) \qquad \text{A.Eq. 17}$$

Cette écriture usuelle des flux dans les cristaux fait apparaître une matrice $\left[Đ\right]$ qui regroupe les coefficients de diffusion de Maxwell-Stefan, et une matrice $\left[\Gamma\right]$ dite matrice thermodynamique qui regroupe les coefficients de Langmuir.

Avec, pour deux constituants :

$$\left[Đ\right] = \begin{bmatrix} D_{1,NC+1} & 0 \\ 0 & D_{2,NC+1} \end{bmatrix} \qquad \text{A.Eq. 18}$$

$$\left[\Gamma\right] = \begin{bmatrix} \dfrac{v_1}{q_1^{sat}.b_1}\left[\left(1+b_1.\dfrac{\phi_1^*}{v_1}+b_2.\dfrac{\phi_2^*}{v_2}\right)-q_2^{sat}.b_2.\phi_2^*\right] & \phi_1^*.v_2 \\ \phi_2^*.v_1 & \dfrac{v_2}{q_2^{sat}.b_2}\left[\left(1+b_1.\dfrac{\phi_1^*}{v_1}+b_2.\dfrac{\phi_2^*}{v_2}\right)-q_1^{sat}.b_1.\phi_1^*\right] \end{bmatrix} \qquad \text{A.Eq. 19}$$

Pour résoudre les équations de bilan matière dans le cristal, il est nécessaire d'avoir une expression explicite des flux en fonction du gradient de concentration. En reprenant l'A.Eq.17 précédente, il vient :

$$\left(N_j^c\right) = -\left[\Gamma\right]^{-1}\left[Đ\right]\left(\nabla \phi_j^*\right) \qquad \text{A.Eq. 20}$$

Il est donc nécessaire d'inverser la matrice $\left[\Gamma\right]$. Celle-ci peut également être écrite de la manière suivante :

$$\left[\Gamma\right] = \left(1+b_1.\frac{\phi_1^*}{v_1}+b_2.\frac{\phi_2^*}{v_2}\right)\begin{bmatrix} \dfrac{v_1}{q_1^{sat}.b_1} & 0 \\ 0 & \dfrac{v_2}{q_2^{sat}.b_2} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1-\dfrac{q_2^{sat}.b_2.\phi_2^*}{\left(1+b_1.\dfrac{\phi_1^*}{v_1}+b_2.\dfrac{\phi_2^*}{v_2}\right)} & \dfrac{q_1^{sat}.b_1.\phi_1^*}{\left(1+b_1.\dfrac{\phi_1^*}{v_1}+b_2.\dfrac{\phi_2^*}{v_2}\right)}.\dfrac{v_2}{v_1} \\ \dfrac{q_2^{sat}.b_2.\phi_2^*}{\left(1+b_1.\dfrac{\phi_1^*}{v_1}+b_2.\dfrac{\phi_2^*}{v_2}\right)}.\dfrac{v_1}{v_2} & 1-\dfrac{q_1^{sat}.b_1.\phi_1^*}{\left(1+b_1.\dfrac{\phi_1^*}{v_1}+b_2.\dfrac{\phi_2^*}{v_2}\right)} \end{bmatrix} \qquad \text{A.Eq. 21}$$

Sachant que la loi de Langmuir s'écrit pour deux constituants :

$$\phi_j^c = \frac{q_j^{sat}.b_j.\phi_j^*}{\left(1 + b_1.\frac{\phi_1^*}{v_1} + b_2.\frac{\phi_2^*}{v_2}\right)} \qquad \text{A.Eq. 22}$$

On peut simplifier l'A.Eq.21 de la manière suivante :

$$[\Gamma] = \left(1 + b_1.\frac{\phi_1^*}{v_1} + b_2.\frac{\phi_2^*}{v_2}\right).\begin{bmatrix} \frac{v_1}{q_1^{sat}.b_1} & 0 \\ 0 & \frac{v_2}{q_2^{sat}.b_2} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1-\phi_2^c & \phi_1^c.\frac{v_2}{v_1} \\ \phi_2^c.\frac{v_1}{v_2} & 1-\phi_1^c \end{bmatrix} \qquad \text{A.Eq. 23}$$

Après inversion de la matrice $[\Gamma]$, nous introduisons les matrices $[\Gamma]^{-1}$ et $[\mathcal{D}]$ dans l'A.Eq.20 afin d'obtenir une écriture explicite des flux sous forme Fickienne :

$$\begin{bmatrix} N_1^c \\ N_2^c \end{bmatrix} = -\frac{1}{\left(1-\phi_1^c-\phi_2^c\right).\left(1 + b_1.\frac{\phi_1^*}{v_1} + b_2.\frac{\phi_2^*}{v_2}\right)}\begin{bmatrix} 1-\phi_1^c & -\phi_1^c.\frac{v_2}{v_1} \\ -\phi_2^c.\frac{v_1}{v_2} & 1-\phi_2^c \end{bmatrix}.\begin{bmatrix} \frac{q_1^{sat}.b_1}{v_1} & 0 \\ 0 & \frac{q_2^{sat}.b_2}{v_2} \end{bmatrix}.\begin{bmatrix} D_{1,NC+1} & 0 \\ 0 & D_{2,NC+1} \end{bmatrix}.\begin{bmatrix} \nabla\phi_1^* \\ \nabla\phi_2^* \end{bmatrix} \qquad \text{A.Eq. 24}$$

Dans notre modèle, la contrainte sur les flux de diffusion s'applique sur les flux volumiques et non sur les flux molaires :

$$\sum_{j=1}^{NC+1} v_j.N_j^c = 0 \qquad \text{A.Eq. 25}$$

Pour les deux constituants nous pouvons relier les flux volumiques aux gradients de concentration :

$$v_1 N_1^c = -\frac{\left[\left(1-\phi_1^c\right).q_1^{sat}.b_1.D_{1,NC+1}.\nabla\phi_1^* - \phi_1^c.q_2^{sat}.b_2.D_{2,NC+1}.\nabla\phi_2^*\right]}{\left(1-\phi_1^c-\phi_2^c\right).\left(1 + b_1.\frac{\phi_1^*}{v_1} + b_2.\frac{\phi_2^*}{v_2}\right)} \qquad \text{A.Eq. 26}$$

$$v_2 N_2^c = -\frac{\left[\left(1-\phi_2^c\right).q_2^{sat}.b_2.D_{2,NC+1}.\nabla\phi_2^* - \phi_2^c.q_1^{sat}.b_1.D_{1,NC+1}.\nabla\phi_1^*\right]}{\left(1-\phi_1^c-\phi_2^c\right).\left(1 + b_1.\frac{\phi_1^*}{v_1} + b_2.\frac{\phi_2^*}{v_2}\right)} \qquad \text{A.Eq. 27}$$

La somme des flux volumiques des deux constituants, égale au flux volumique du solide s'écrit :

$$v_1 N_1^c + v_2 N_2^c = -v_{NC+1} N_{NC+1}^c = -\frac{\left(q_1^{sat}.b_1.D_{1,NC+1}.\nabla\phi_1^* + q_2^{sat}.b_2.D_{2,NC+1}.\nabla\phi_2^*\right)}{\left(1 + b_1.\frac{\phi_1^*}{v_1} + b_2.\frac{\phi_2^*}{v_2}\right)} \qquad \text{A.Eq. 28}$$

Comme nous l'avons vu dans l'Annexe 2a, si l'on considère que le flux de la NC+1ème espèce est nul, alors :

$$v_1 N_1^c + v_2 N_2^c = 0 \qquad \text{A.Eq. 29}$$

Le gradient de potentiel chimique du solide est alors nul et la contrainte de Gibbs-Duhem pour deux constituants s'écrit :

$$q_1.\nabla\mu_1^c = -q_2.\nabla\mu_2^c \qquad \text{A.Eq. 30}$$

On a vu précédemment que :

$$\nabla\mu_j^c = RT.\frac{\nabla\phi_j^*}{\phi_j^*} \qquad \text{A.Eq. 31}$$

En insérant l'A.Eq.22 et l'A.Eq.31 dans l'A.Eq.30, on obtient alors une relation entre les gradients de concentration des phases fluides fictives des deux constituants :

$$\frac{q_1^{sat}.b_1}{v_1}.\nabla\phi_1^* = -\frac{q_2^{sat}.b_2}{v_2}.\nabla\phi_2^* \qquad \text{A.Eq. 32}$$

L'A.Eq.28 peut alors être simplifiée de la manière suivante :

$$v_1 N_1^c + v_2 N_2^c = -v_{NC+1} N_{NC+1}^c = -\frac{q_1^{sat}.b_1}{\left(1 + b_1.\frac{\phi_1^*}{v_1} + b_2.\frac{\phi_2^*}{v_2}\right)}.\left(D_{1,NC+1} - \frac{v_2}{v_1}.D_{2,NC+1}\right).\nabla\phi_1^* = 0 \qquad \text{A.Eq. 33}$$

On retrouve bien la même égalité que l'A.Eq.16, à savoir que cette expression est nulle lorsque $v_1 D_{1,NC+1} = v_2 D_{2,NC+1}$.

ANNEXE 3a

Conditions opératoires pour l'analyse des échantillons

Température:	***Colonne*:**	
	température initiale	: **40°C**
	palier initial	: **9 min.**
	pente	: **20°C/ min.**
	température finale	: **200°C**
	palier final	: **8 min**.
	temps d'équilibre	: **1 min**.
	Temps d'analyse	: **9 min pour les C6**
		: 14 min pour le nC7
		: 25 min pour le TiPB
	Injecteur :	: **Split**
	Liner/Insert	**: référence 5183/4647**
	Température initiale	: **250°C**
	Débit de fuite	: **200 ml/min.**
	Ratio de split	: **256**
	Gaz saver	: **non**
	Temps T_0 gaz saver	: **0 min**
	Détecteur FID	: **300°C**
	Fuel	: **30 ml/min**
	Air	: **400 ml/min**
	Make up Hélium	: **25 ml/min**
	Attenuation	: **7**
	Range	: **6**
Gaz vecteur hélium :		
	Pression en tête de colonne	: **30 psi (XX kPa)**
	Débit	: **0,89 ml/min**.
	Mode de régulation	: **pression constante**
Injection :		
	Volume injecté	: **1 pas**
	Vitesse injection	: **rapide**
Injecteur automatique (si utilisé) :		
	Flacon rinçage	:
	Rinçage solvant	: **0 fois**
	Rinçage échantillon	: **4 fois**
	Pompage échantillon	: **8 fois**
Acquisition :		**: 5 Hz**

ANNEXE 3b

Fiche de vérification avec un mélange Test PONA

Marque : AGILENT6890N	Identification IFP: 239538	Localisation : 12DOL_2A13
Vérification du **: 210906**	Vérifié par **: K. Lettat – S. Carboneaux**	
Méthode/Instruction : IFP9302-R060-QI10	Mode Injection : split - Automatique	
Responsable : K.LETTAT	Pression en tête de colonne : 28 psi	

MELANGE TEST PONA-du 19/09/06

Nom du Fichier d'acquisition: 2A13_2_Melange_test_PONA_210906_2.data

Colonne PONA N°US1532611H

Produits	%Poids Réels	%Poids Obtenus	%Erreur
N.Pentane	**13,22**	**12,94**	**-2,05**
N.Heptane	**13,50**	**13,62**	**0,88**
Toluène	**15,00**	**14,92**	**-0,51**
2-Méthylheptane	**13,94**	**13,97**	**0,23**
4-Méthylheptane	**14,44**	**14,45**	**0,05**
N.Octane	**14,36**	**14,30**	**-0,40**
N.Dodécane	**15,55**	**15,79**	**1,59**

Le **%Erreur** ne doit pas dépasser le % d'erreur de la chromatographie qui est de **3%Pds**
(Une tolérance de 6% sur le N.Pentane est acceptée si les autres produits sont dans les 3%)
.

	VALEURS EXIGEES	VALEURS OBTENUES
Efficacité	**> 190 000**	*225378*
Résolution	**> 1.2**	*1.37*
Polarité (Nbr de Reynolds)	**< 10**	*8.28*

RESULTATS CONFORMES : **Oui** ☒ **Non** ☐

Cette fiche sera rattachée à l'ordre de travail dans Coswin.

ANNEXE 3c

Fiche de vérification avec un mélange de référence

Nom de l'appareil	**2A13_3_AGILENT6890N**

Système de référence	Résultats attendus	Conditions de vérification
Mélange référence pesé N°1 Colonne : PONA 50m*0.2mm*0.5µm N° US5247423H	Ecart mesuré : **< 5% pds** pour des teneurs<10%pds **< 3% pds** pour des teneurs > 10 % pds	Selon l'instruction de vérification avec un mélange de référence R060-QI12

Résultats de la vérification

Date : 21/09/06	Opérateur : K. Lettat	Mode injection : Automatique

1ere injection - Nom du fichier d'acquisition :

Produits	% Poids référence	% Poids obtenus	Ecart mesuré (%)
22DMB	20,88	**21,00**	**0,58**
23DMB	17,99	**18,23**	**1,34**
2MP	18,89	**18,55**	**-1,79**
3MP	17,66	**17,53**	**-0,74**
nC7	18,05	**18,15**	**0,55**
TiPB	6,53	**6,54**	**0,11**

2ème injection (facultatif) - Nom du fichier d'acquisition :

Produits	% Poids référence	% Poids obtenus	Ecart mesuré (%)

Conformité : **Oui** ☒ **Non** ☐

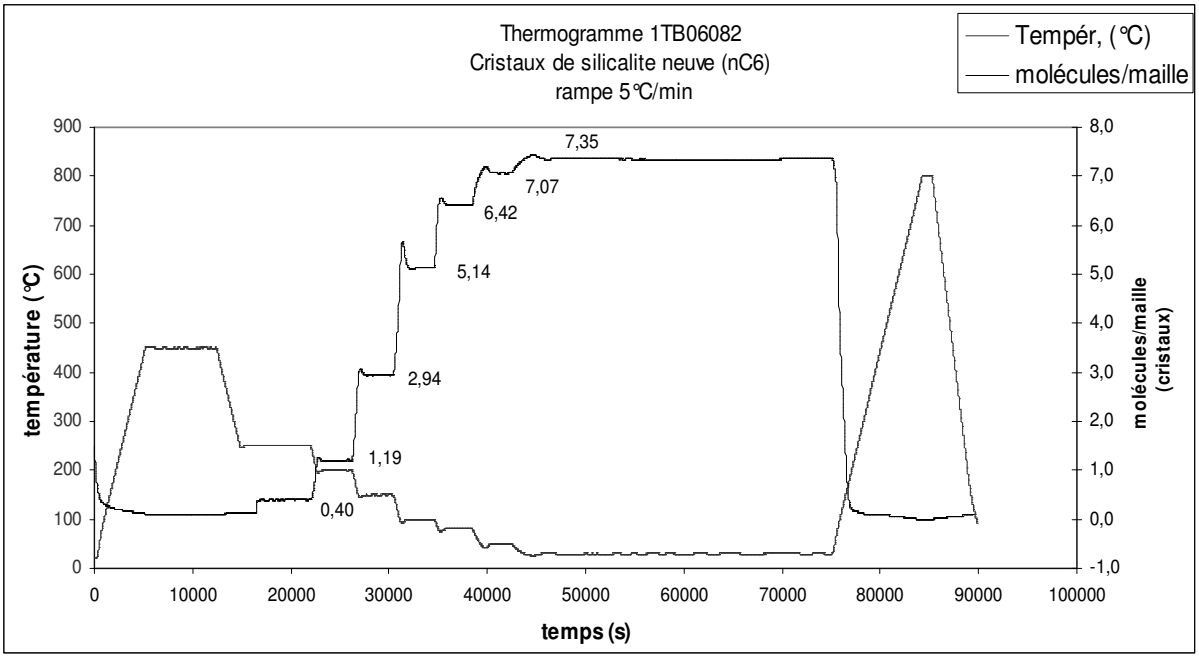
Cette fiche sera rattachée à l'ordre de travail dans Coswin.

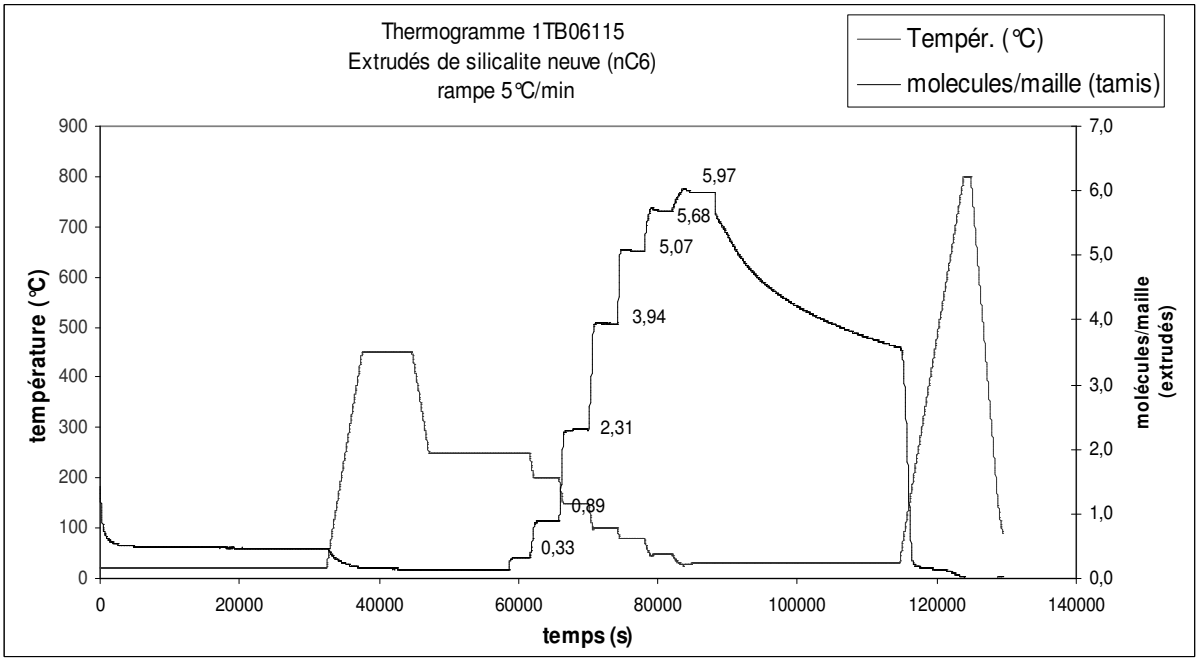
ANNEXE 4

Mesures Gravimétriques sur cristaux et extrudés de silicalite

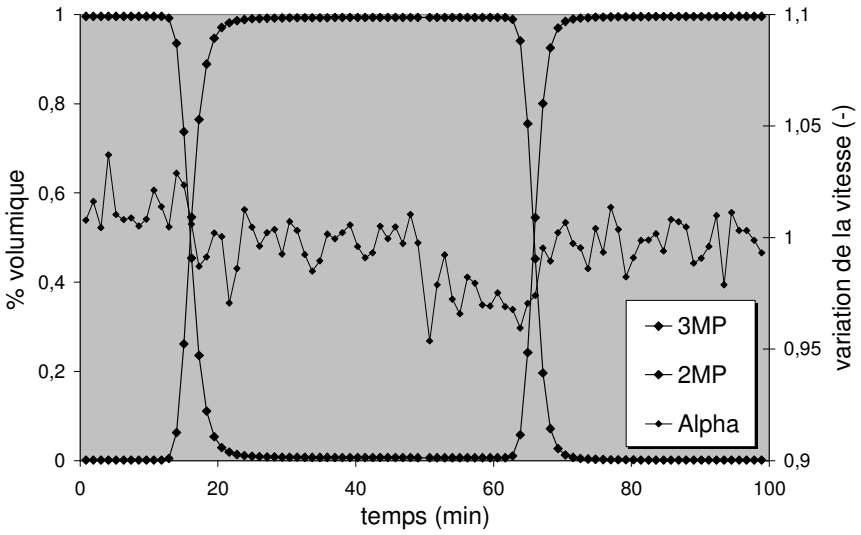
Conditions opératoires :

- activation de la silicalite à 450°C.
- adsorption par paliers de températures de 250, 200, 150, 100, 80, 50, 30°C.
- calcination des cristaux à 800°C

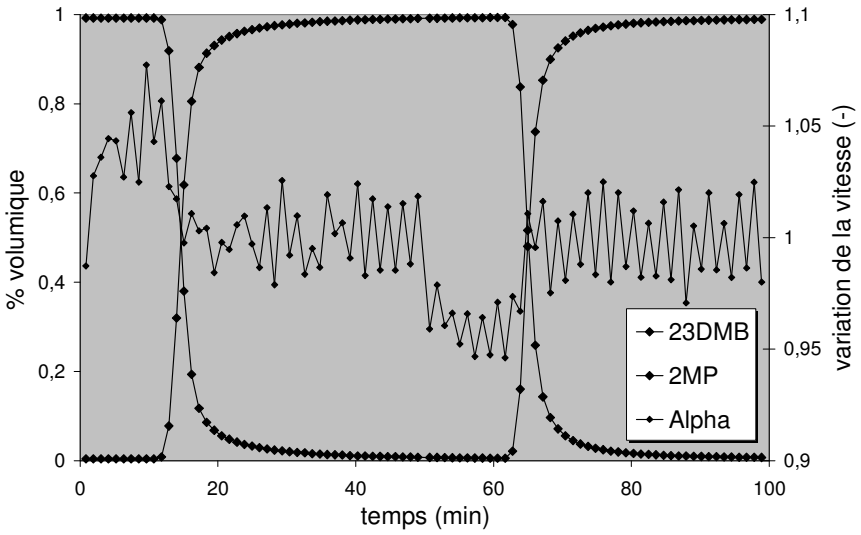




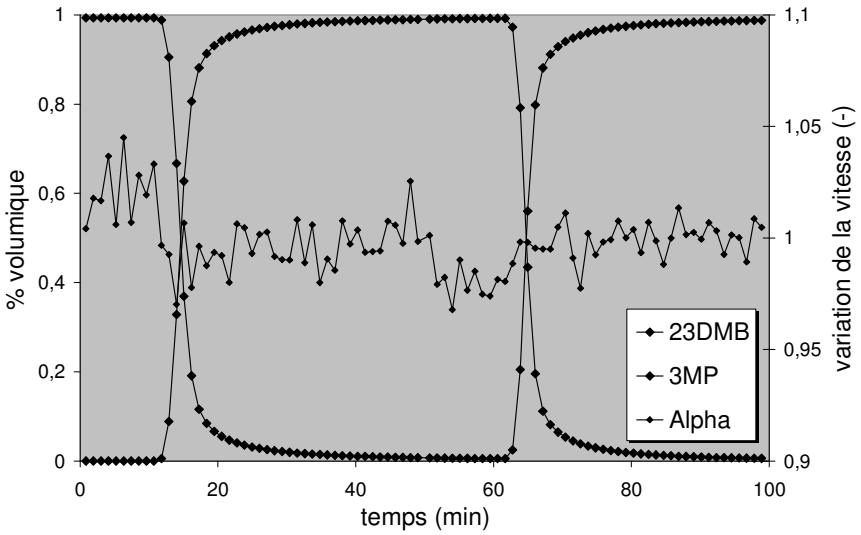
ANNEXE 5



3MP vs 2MP à 185°C et 3 mL/min

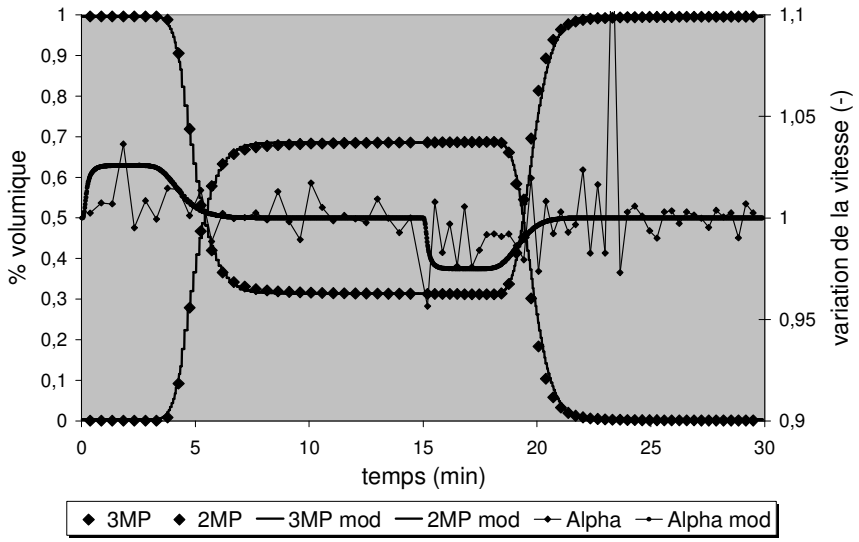


23DMB vs 2MP à 185°C et 3 mL/min

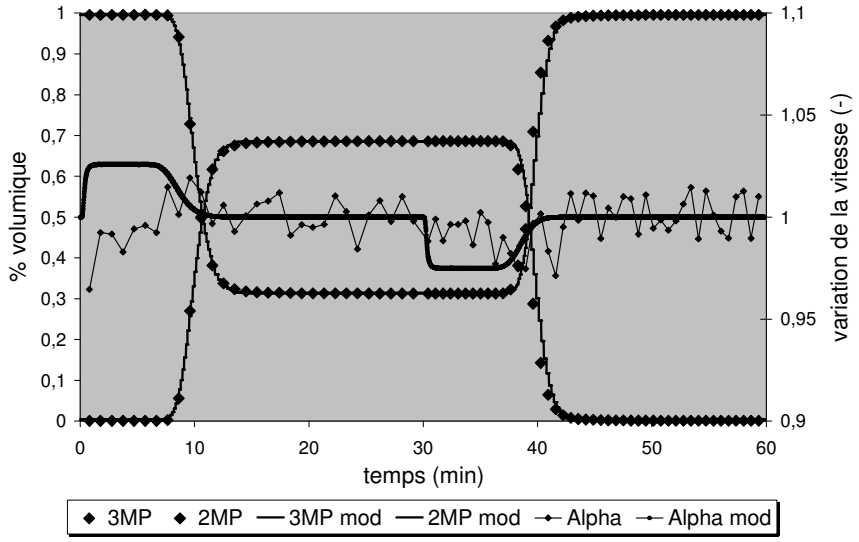


23DMB vs 3MP à 185°C et 3 mL/min

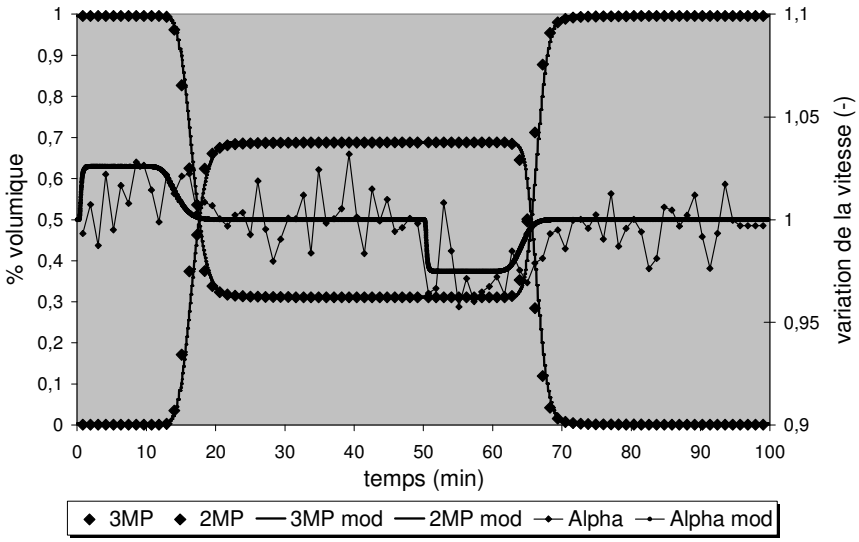
ANNEXE 6a



3MP/2MP (70/30) vs 2MP à 185°C et 10 mL/min

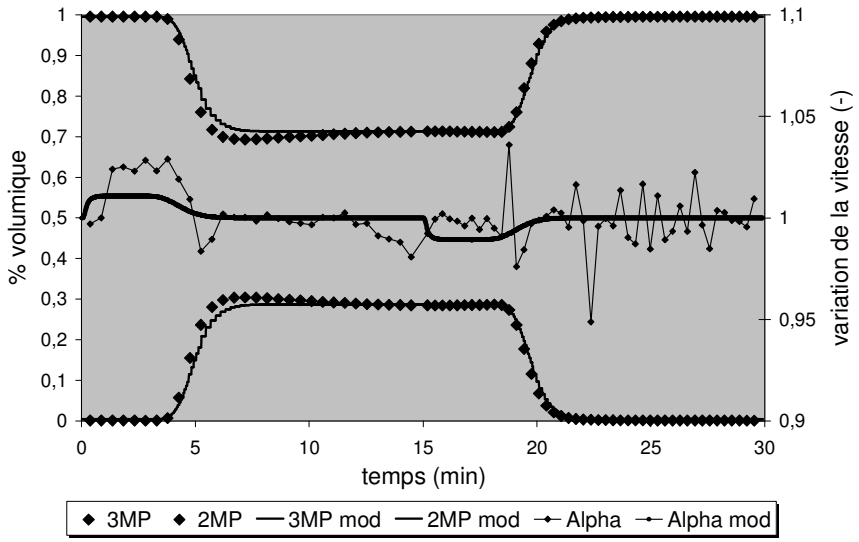


3MP/2MP (70/30) vs 2MP à 185°C et 5 mL/min

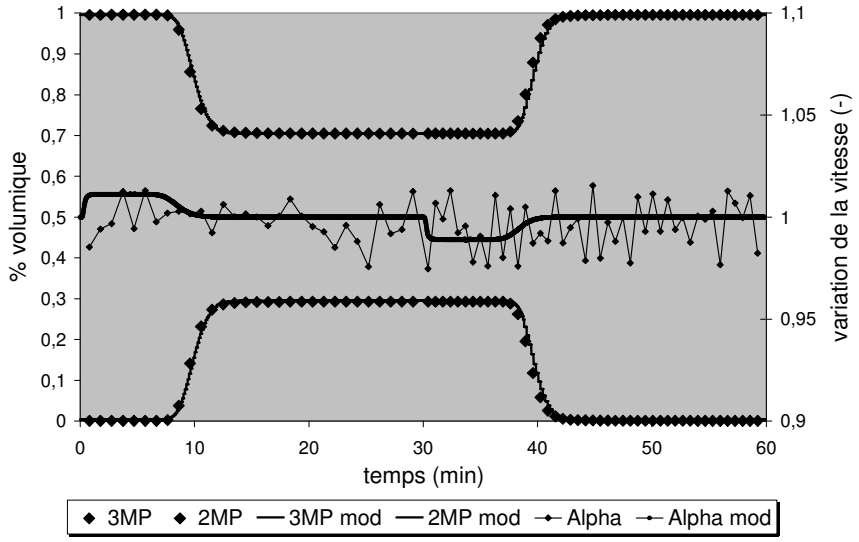


3MP/2MP (70/30) vs 2MP à 185°C et 3 mL/min

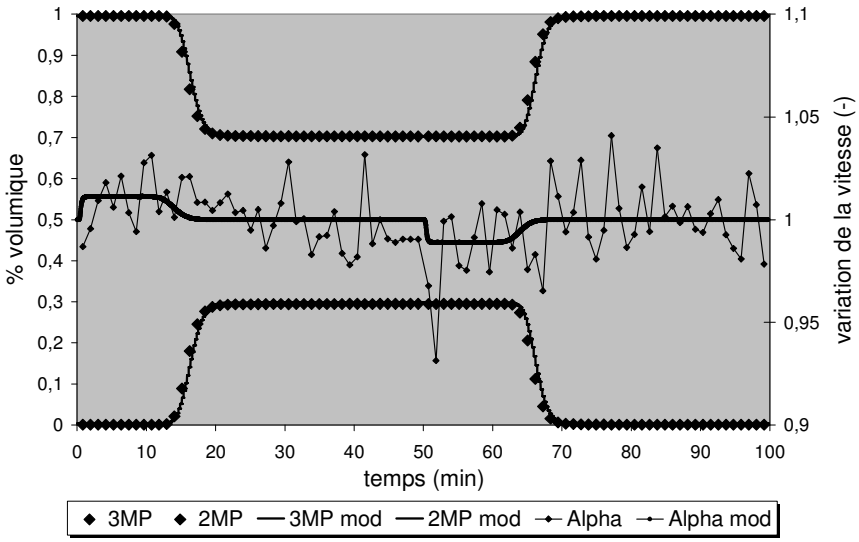
ANNEXE 6b



3MP/2MP (30/70) vs 2MP à 185°C et 10 mL/min

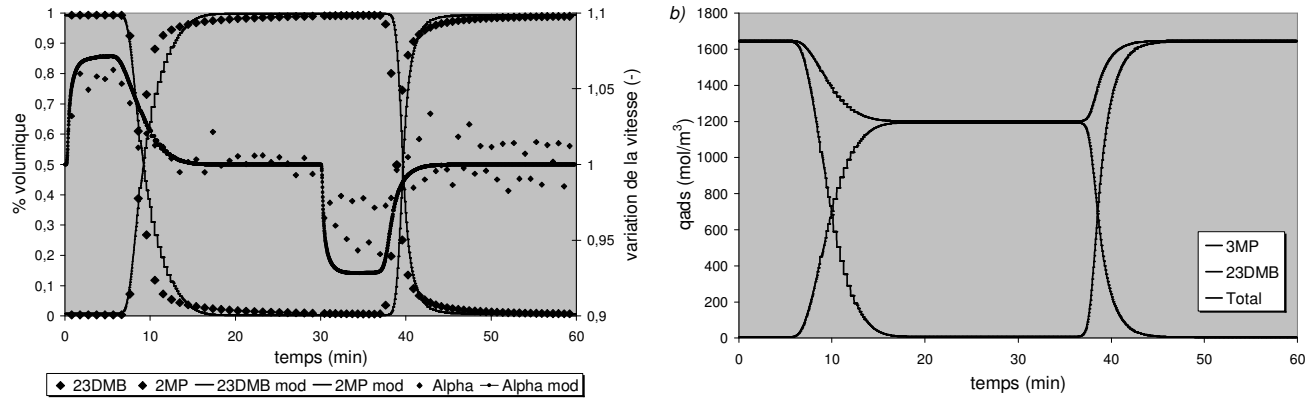


3MP/2MP (30/70) vs 2MP à 185°C et 5 mL/min

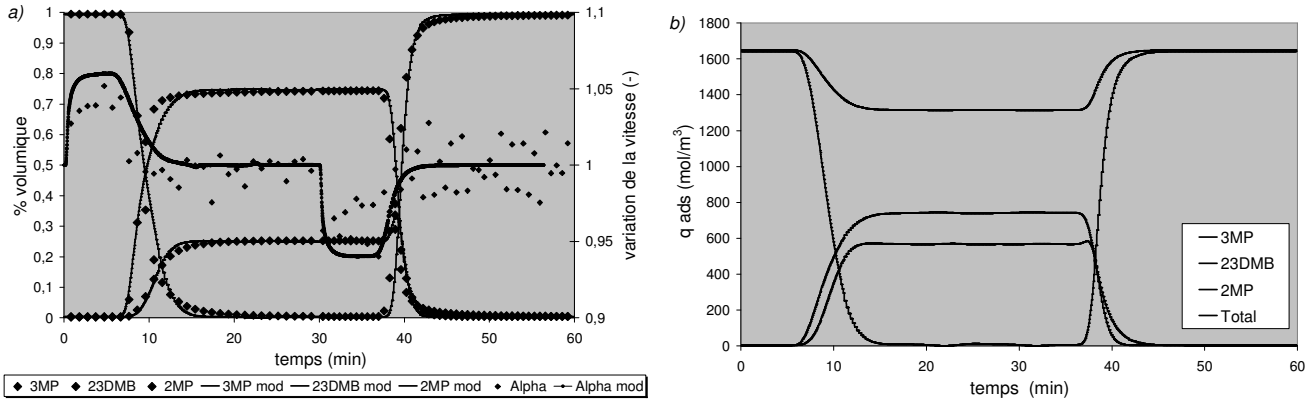


3MP/2MP (30/70) vs 2MP à 185°C et 3 mL/min

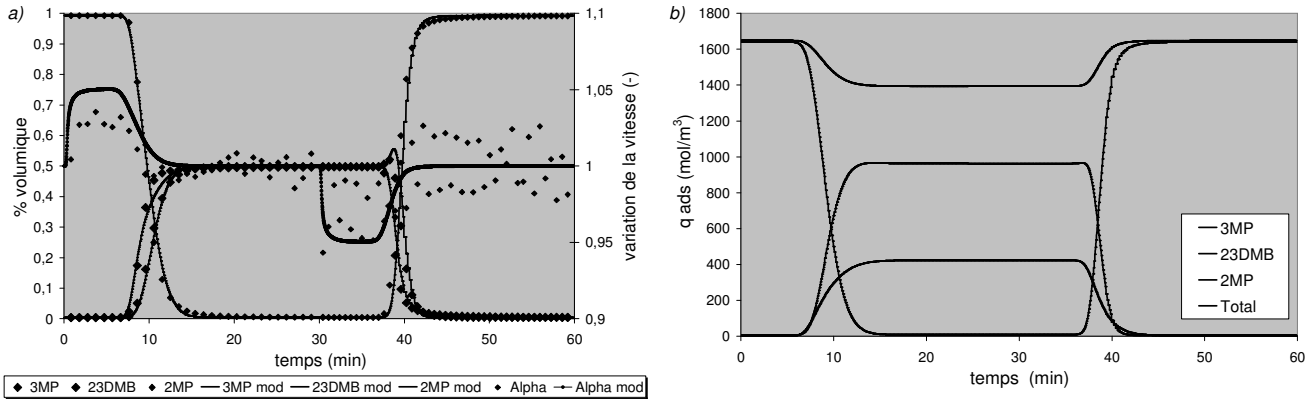
ANNEXE 7a



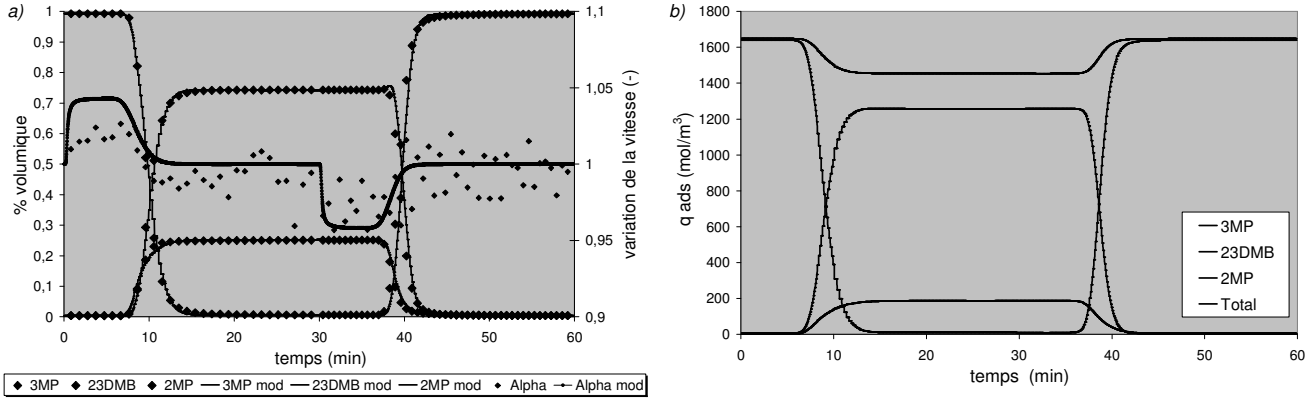
23DMB vs 2MP à 185°C et 5 mL/min



3MP/23DMB (25/75) vs 2MP à 185°C et 5 mL/min

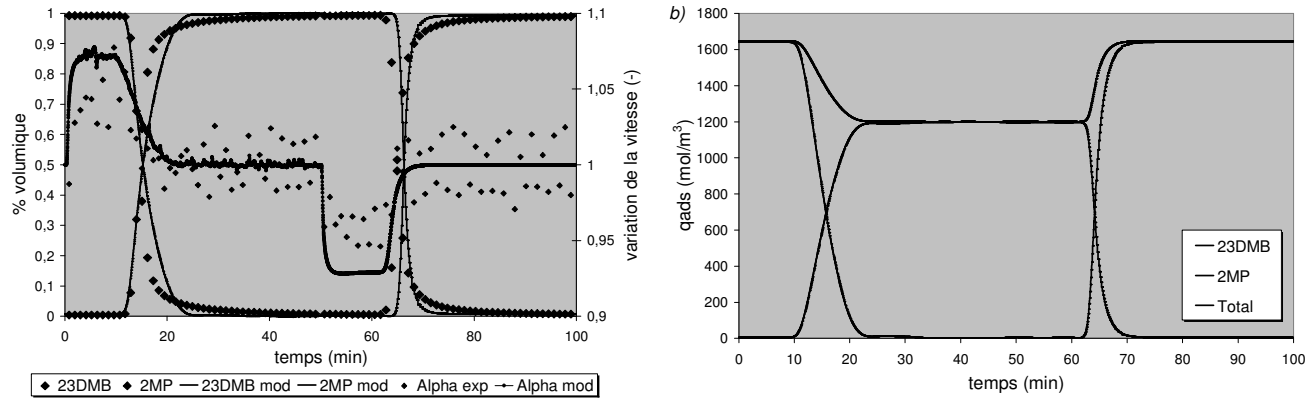


3MP/23DMB (50/50) vs 2MP à 185°C et 5 mL/min

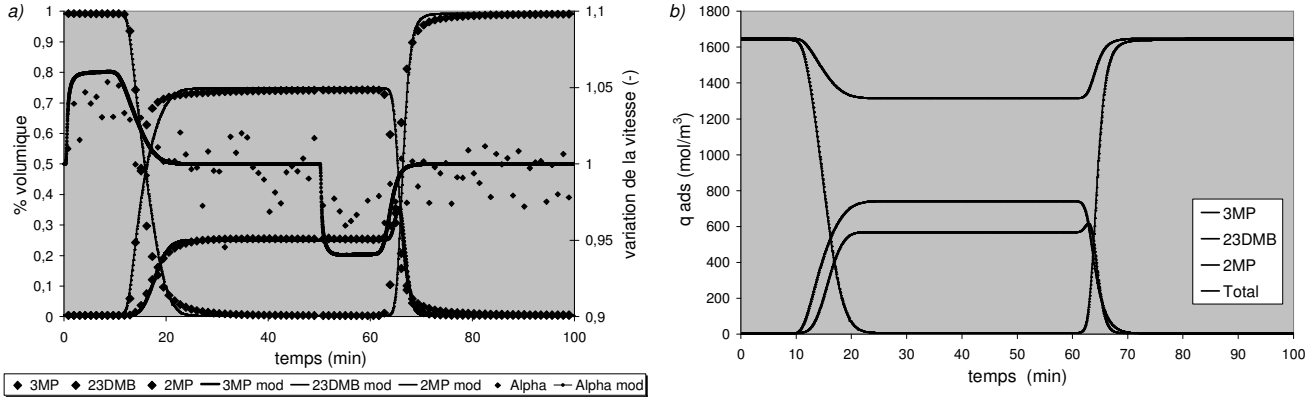


3MP/23DMB (75/25) vs 2MP à 185°C et 5 mL/min

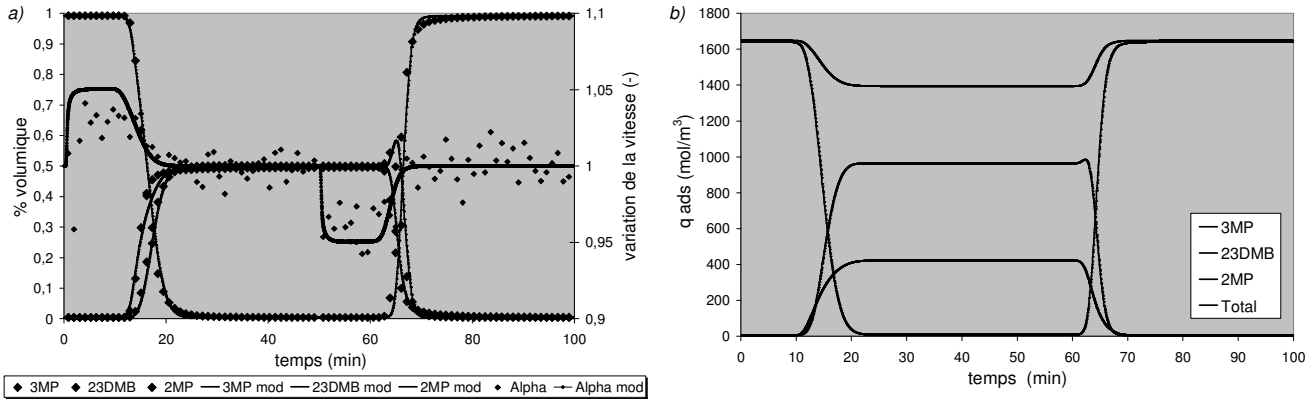
ANNEXE 7b



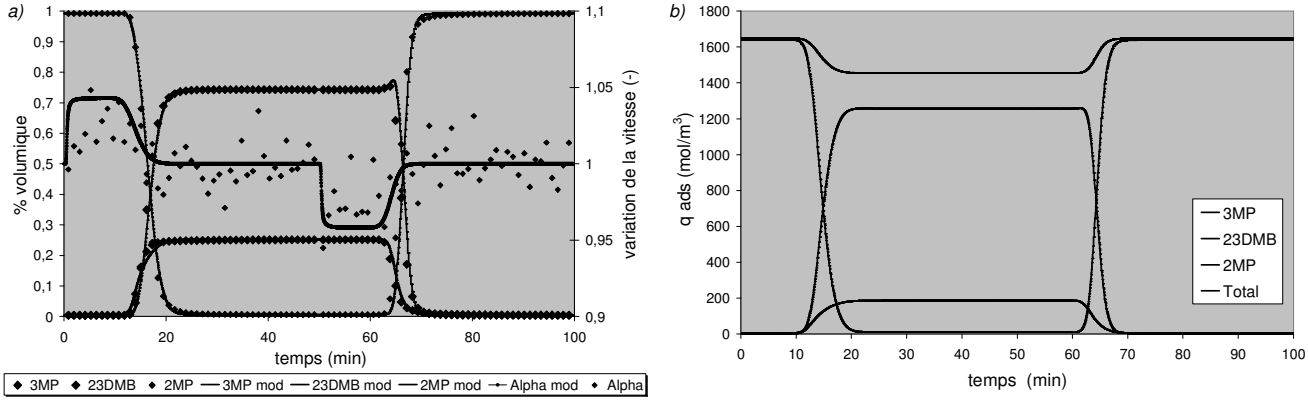
23DMB vs 2MP à 185°C et 3 mL/min



3MP/23DMB (25/75) vs 2MP à 185 C et 3 mL/min

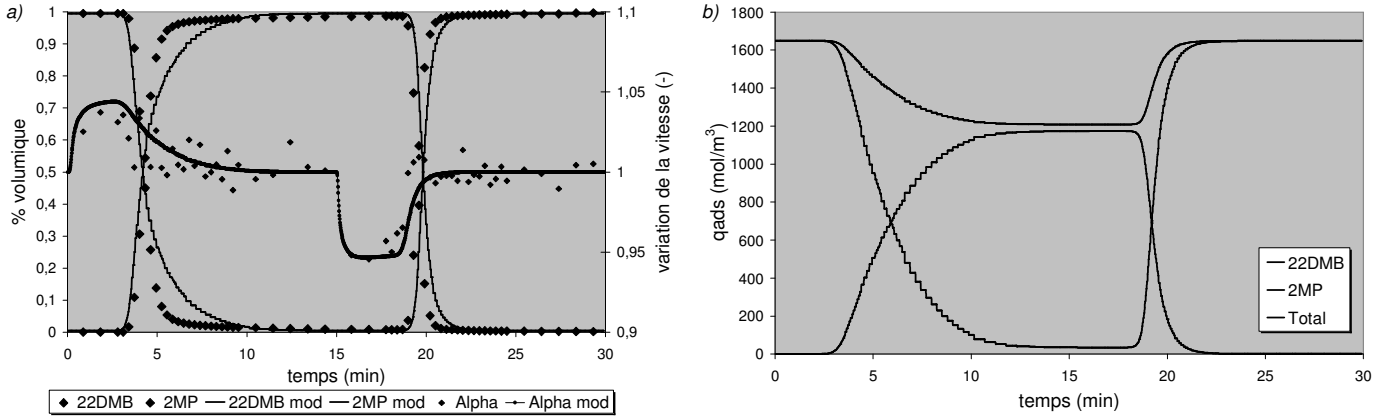


3MP/23DMB (50/50) vs 2MP à 185 C et 3 mL/min

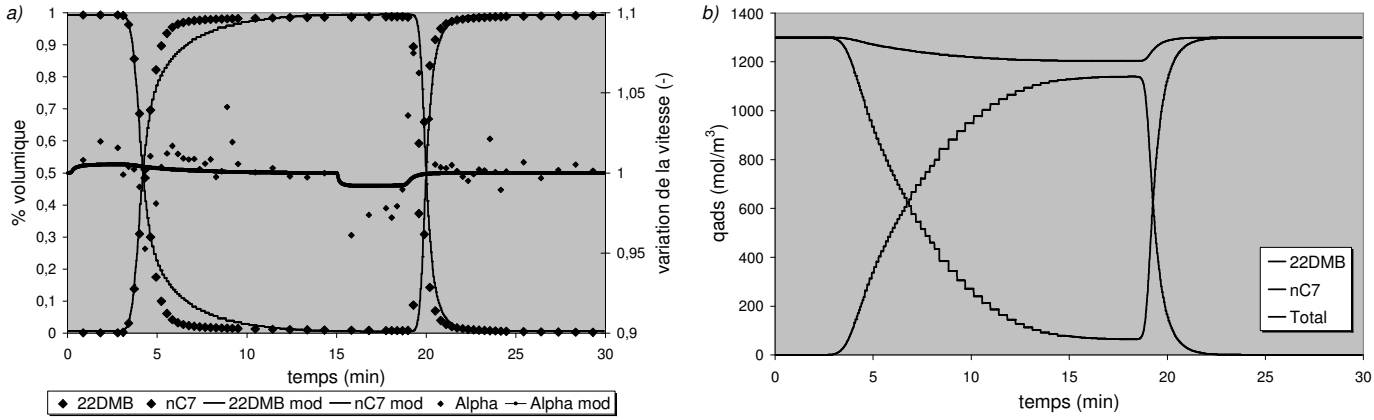


3MP/23DMB (75/25) vs 2MP à 185 C et 3 mL/min

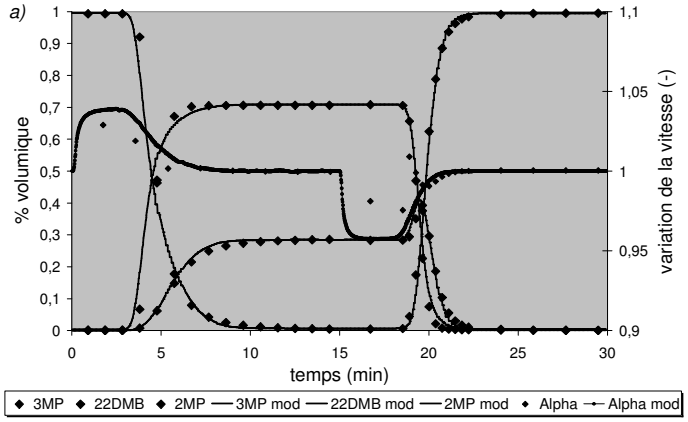
ANNEXE 8

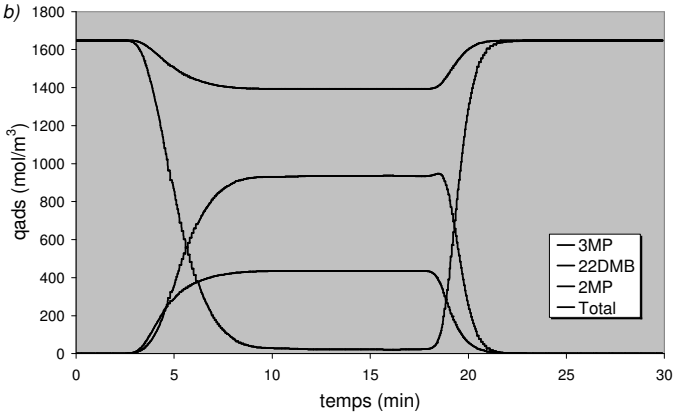


22DMB vs 2MP à 185°C et 10 mL/min

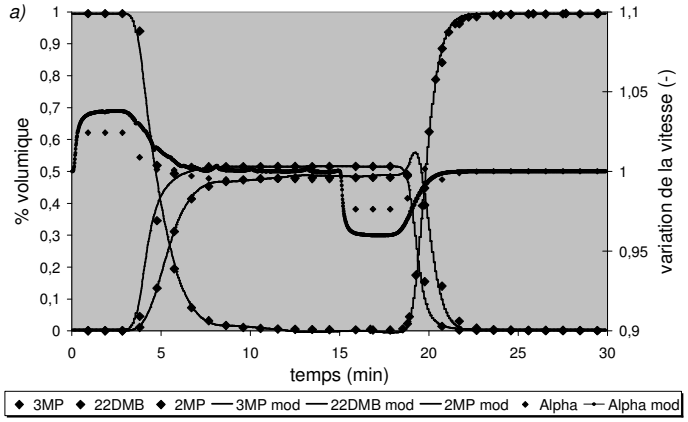


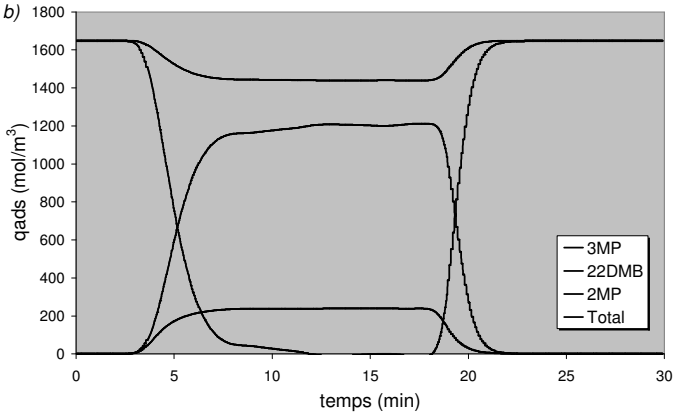
22DMB vs nC7 à 185°C et 10 mL/mi



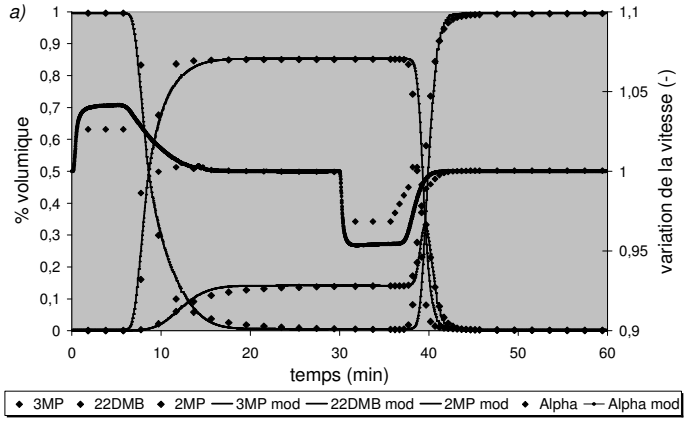


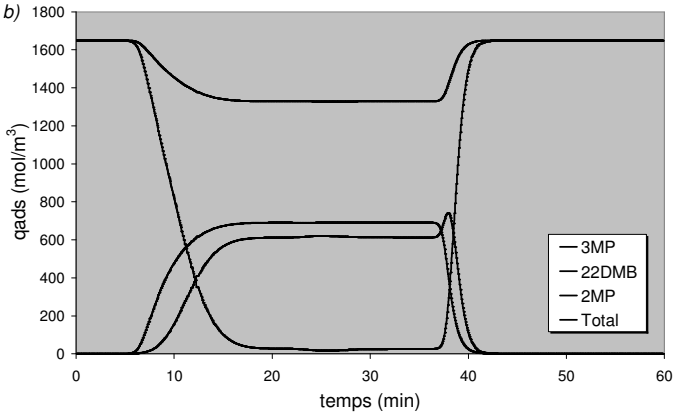
3MP/22DMB (30/70) vs 2MP à 185°C et 10 mL/min





3MP/22DMB (50/50) vs 2MP à 185°C et 10 mL/min

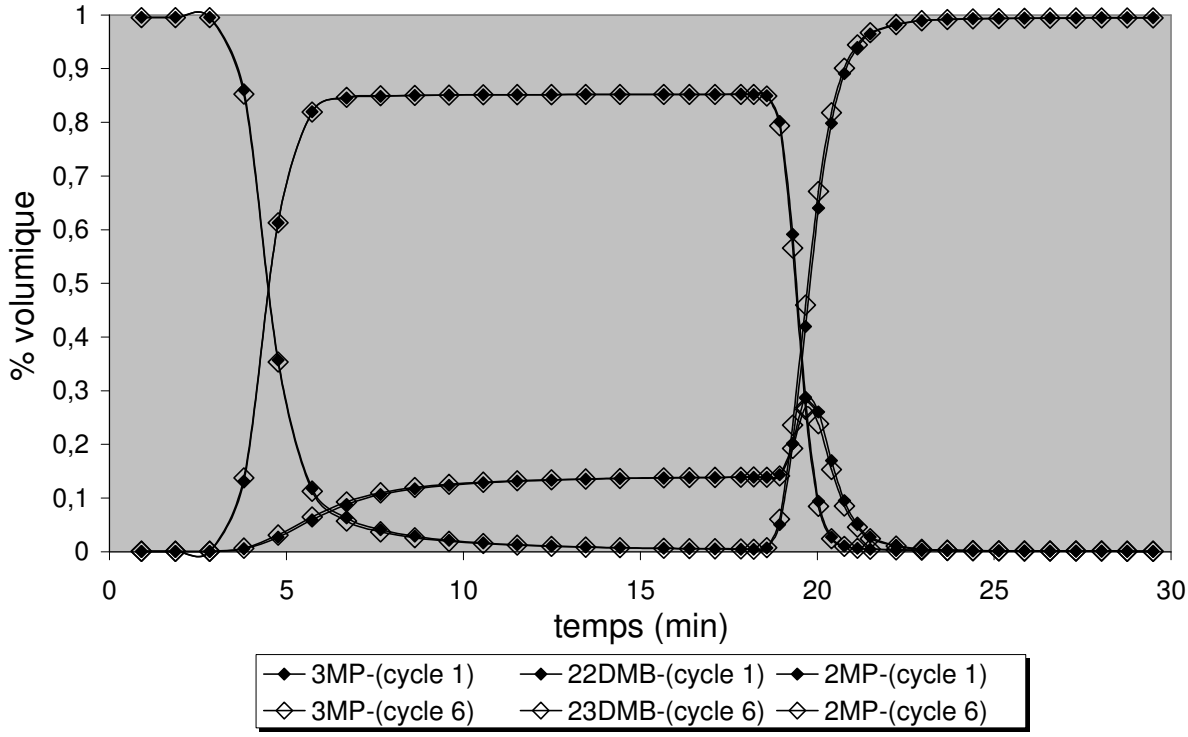


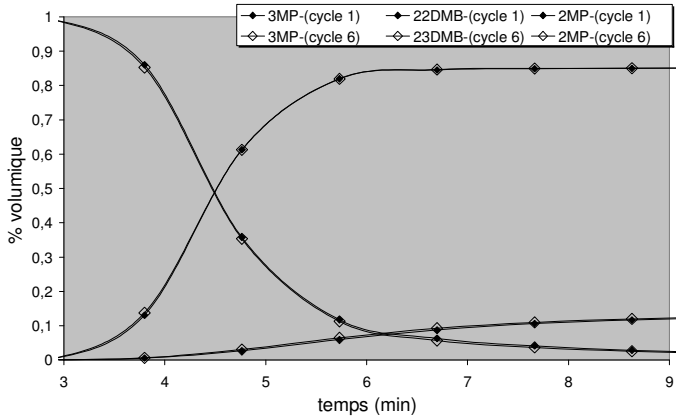


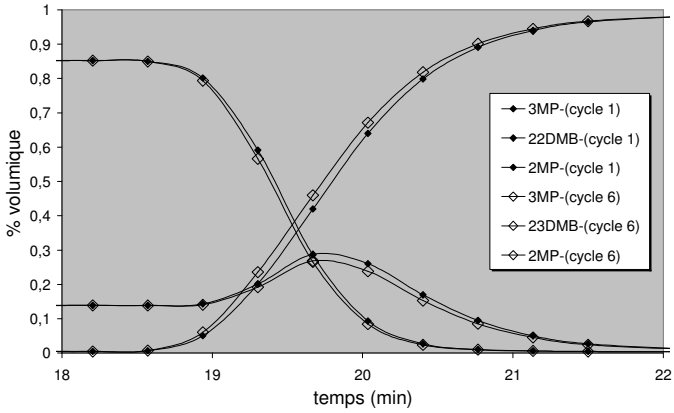
3MP/22DMB (15/85) vs 2MP à 185°C et 5 mL/min

ANNEXE 9a

Test 3MP/22DMB (15/85) vs 2MPà185°C et 10 mL/min (6 cycles)

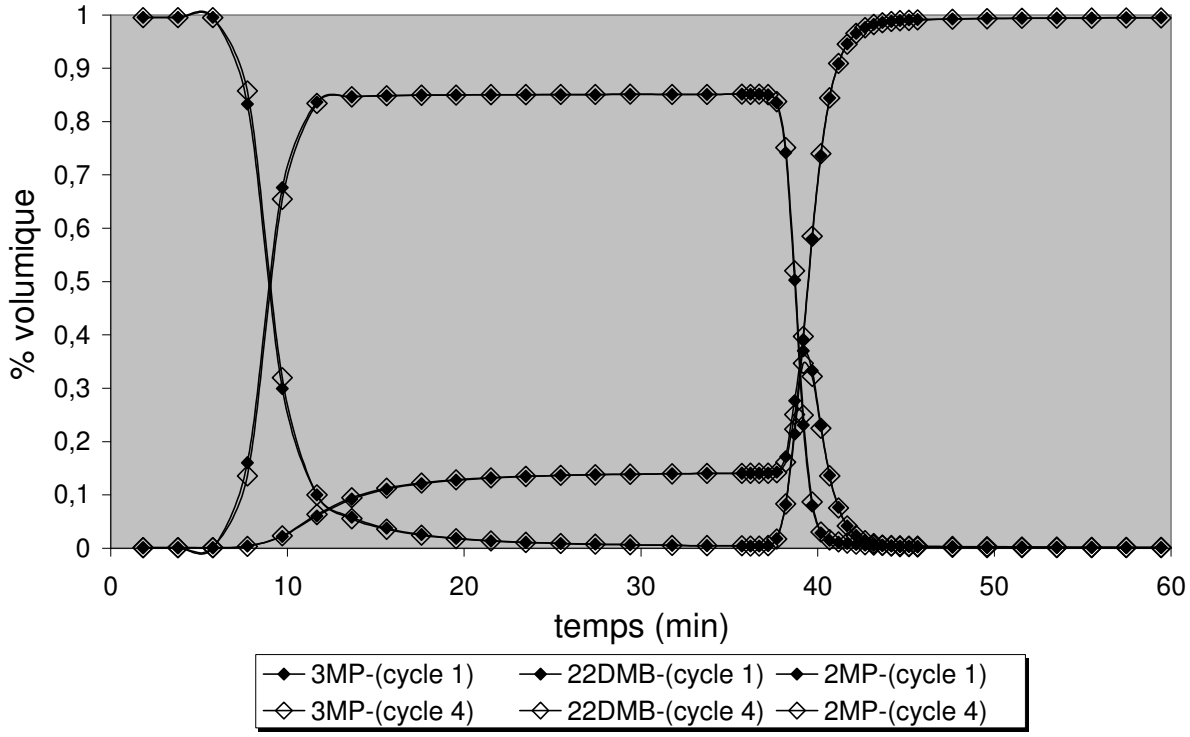


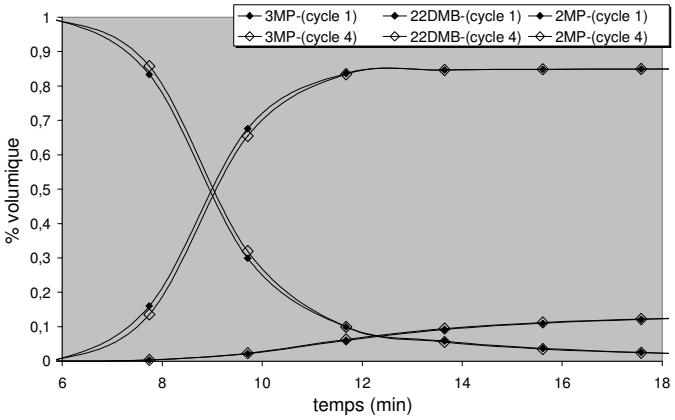


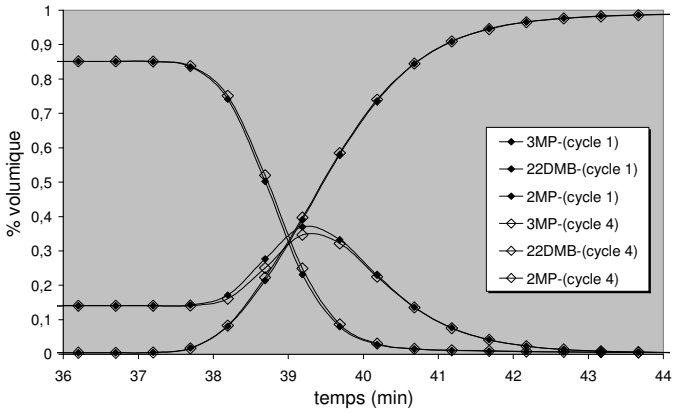


ANNEXE 9b

Test 3MP/22DMB (15/85) vs 2MP à 185°C et 5 mL/min (4 cycles)

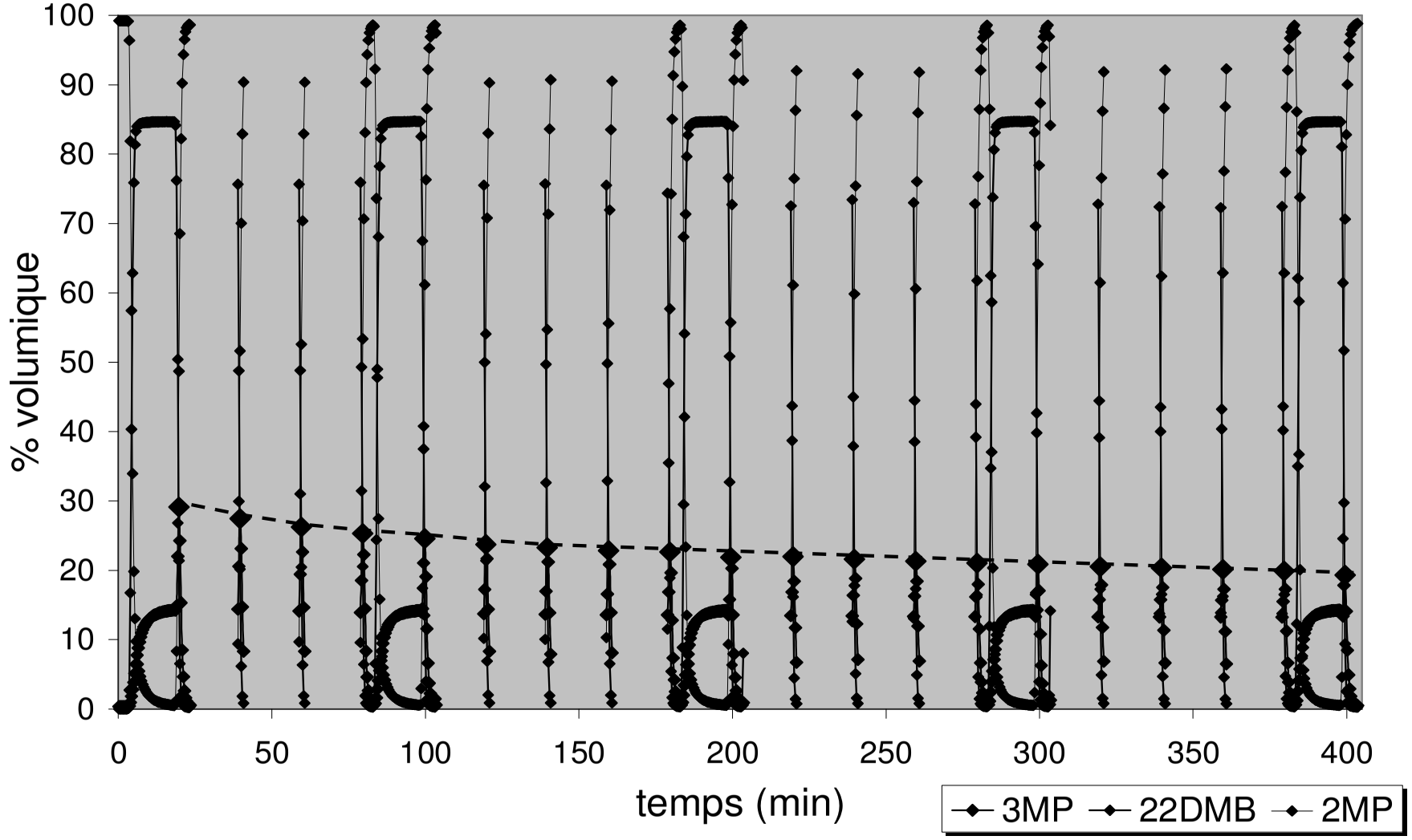




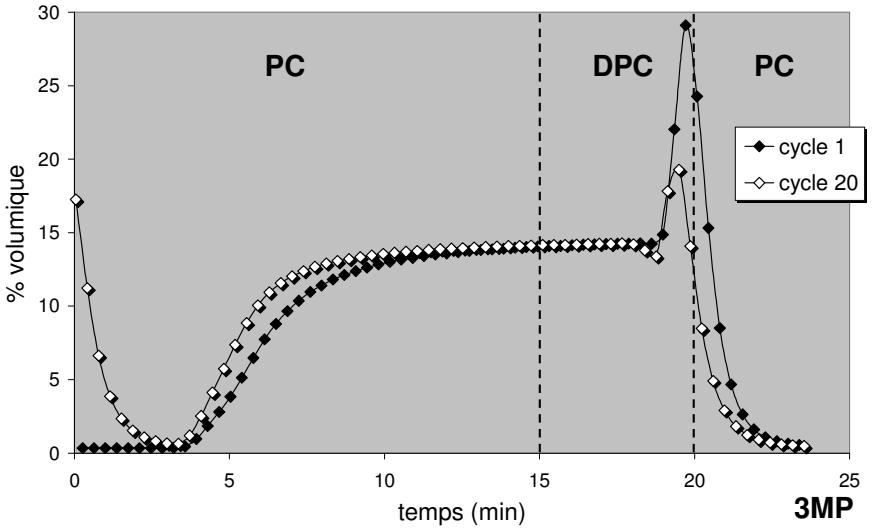


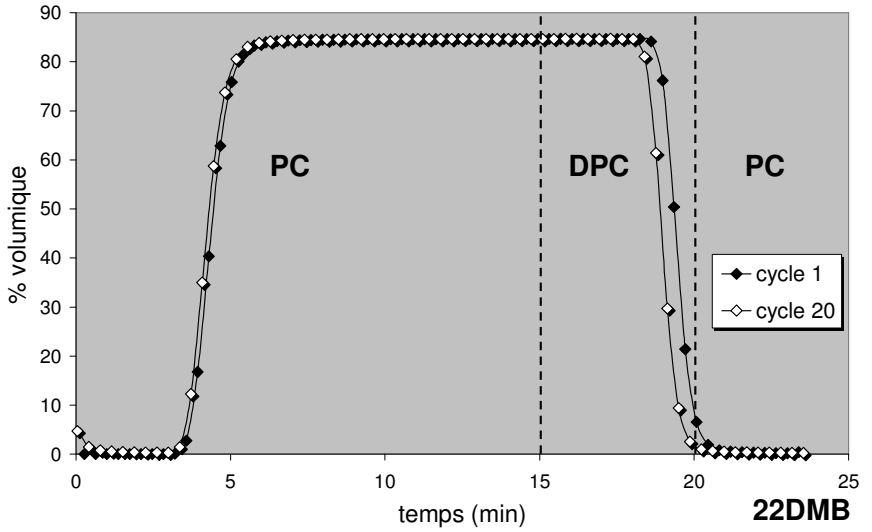
ANNEXE 10a

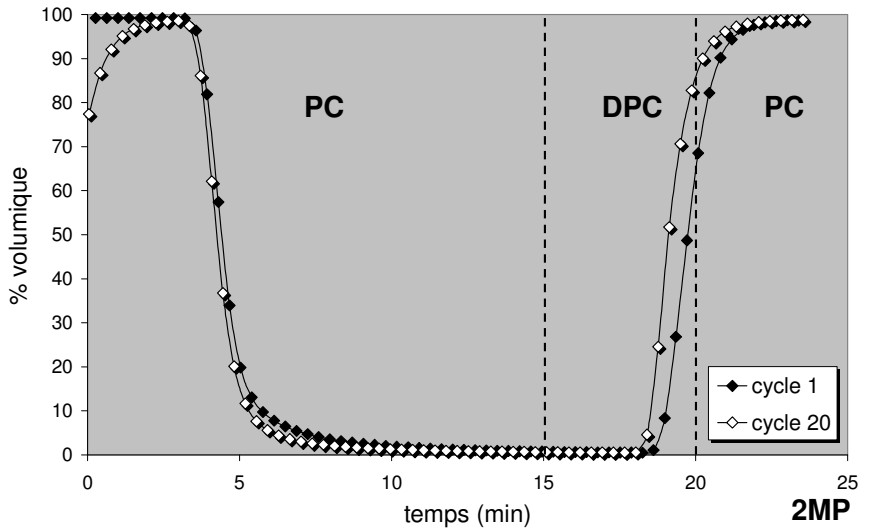
Test 3MP/22DMB (15/85) vs 2MP à 185°C et 10 mL/min (20 cycles) ; t_{PC} = 15 min / t_{DPC} = 5 min



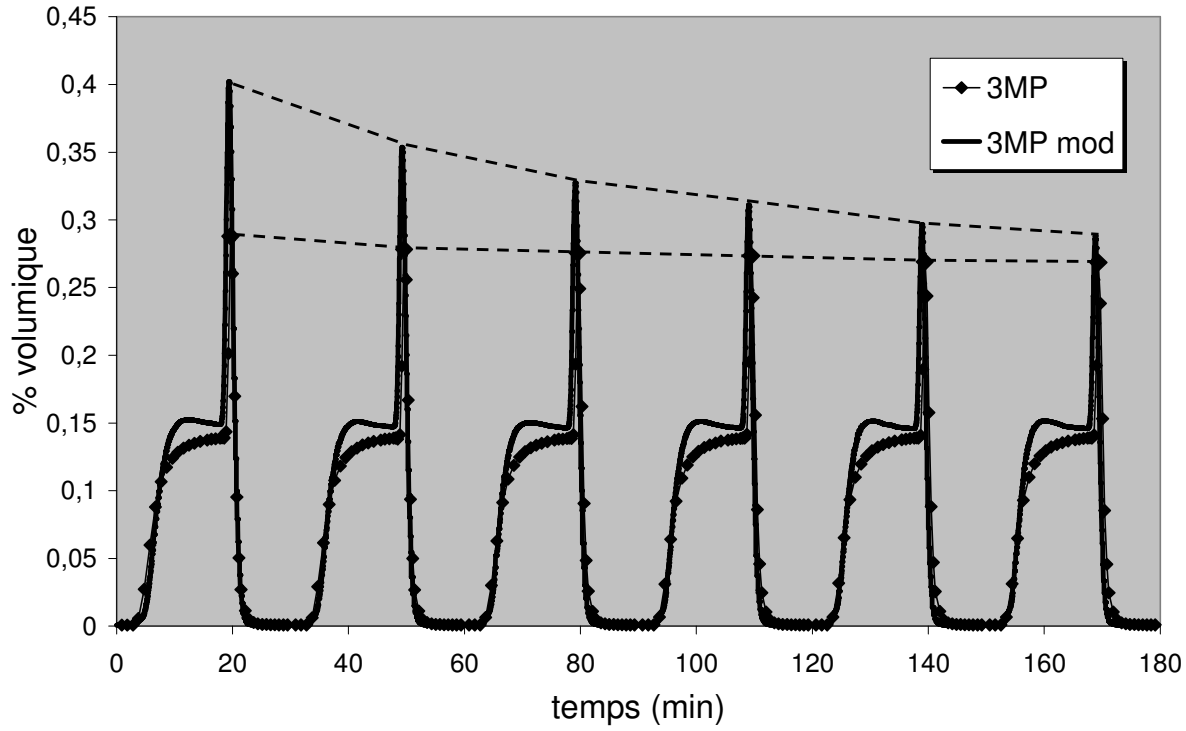
ANNEXE 10b


PC
DPC
PC
cycle 1
cycle 20
% volumique
temps (min)
3MP

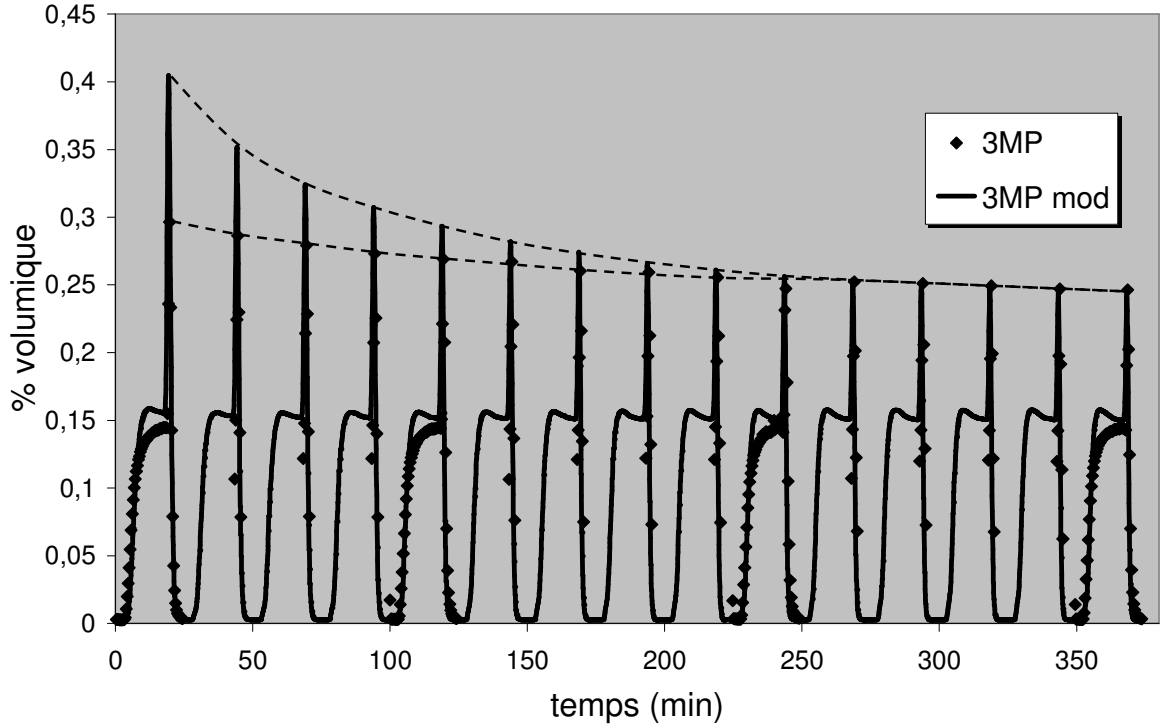

PC
DPC
PC
cycle 1
cycle 20
% volumique
temps (min)
22DMB


PC
DPC
PC
cycle 1
cycle 20
% volumique
temps (min)
2MP

ANNEXE 11



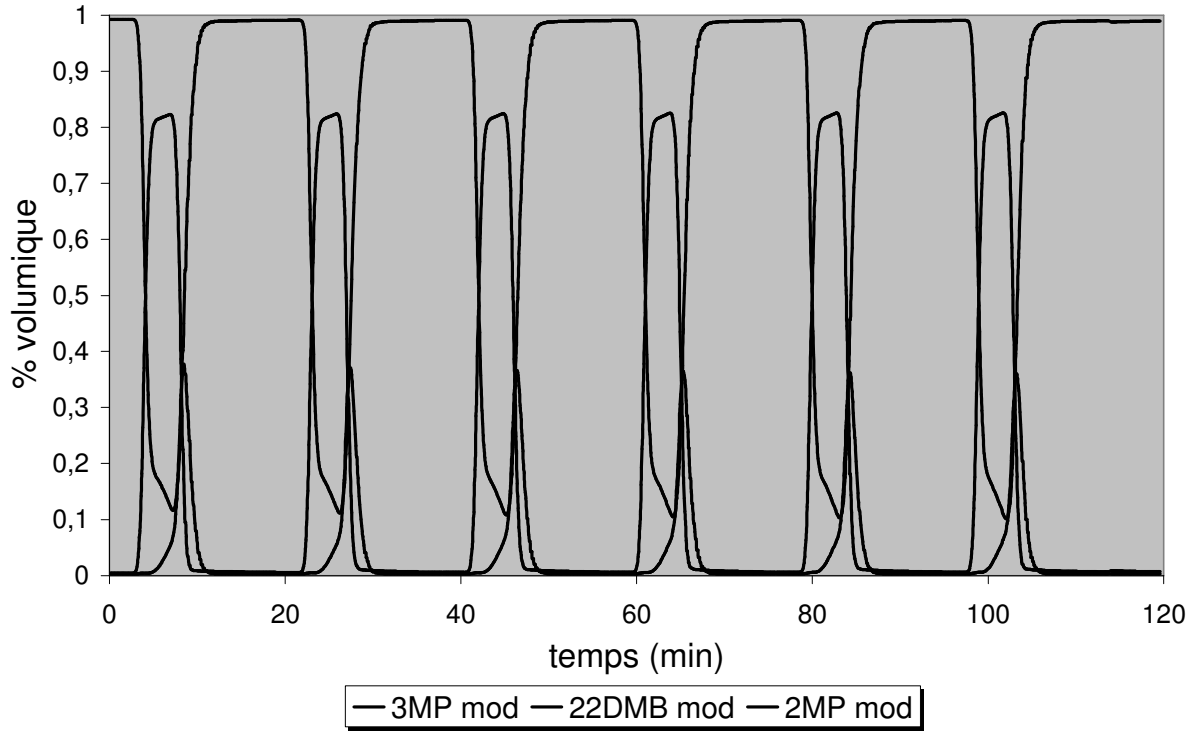
3MP/22DMB (15/85) vs 2MP à 10 mL/min (6 cycles) ; t_{PC} = 15 min / t_{DPC} = 15 min
Comparaison courbes expérimentales et simulées du 3MP



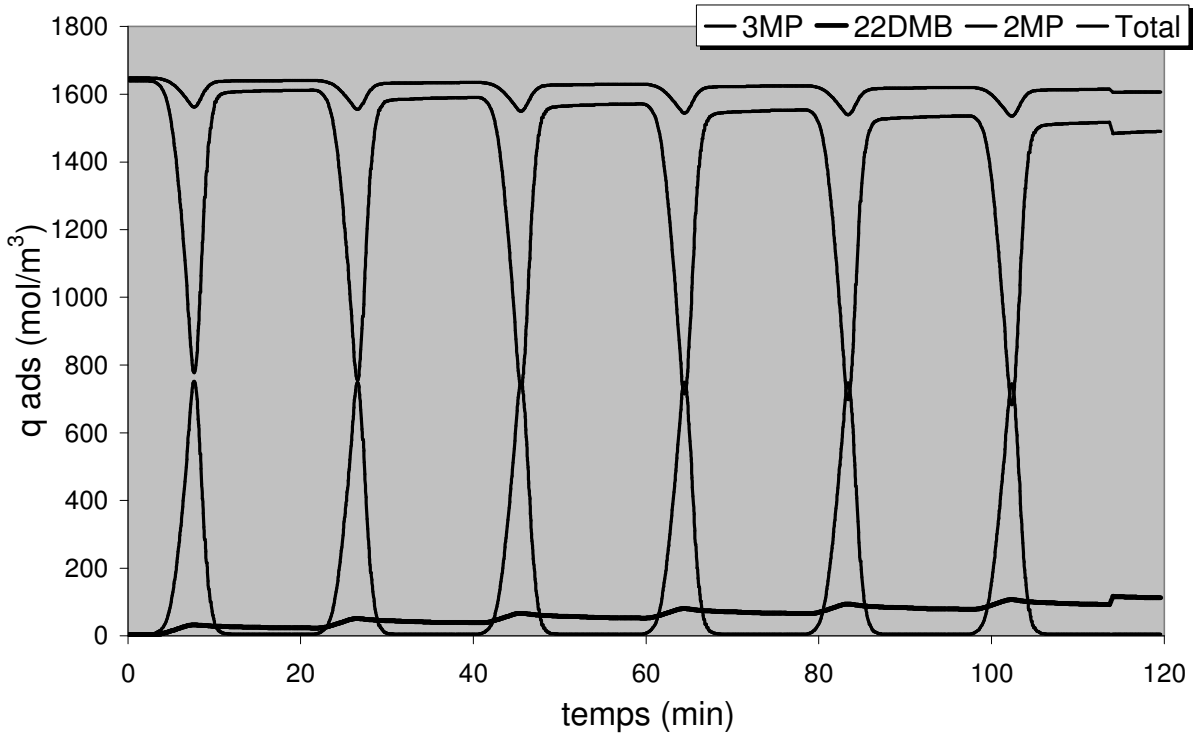
3MP/22DMB (15/85) vs 2MP à 10 mL/min (15 cycles) ; t_{PC} = 15 min / t_{DPC} = 10 min
Comparaison courbes expérimentales et simulées du 3MP

ANNEXE 12

3MP/22DMB (15/85) vs 2MPà10 mL/min (6 cycles)
t_{PC} = 5 min / t_{DPC} = 15 min



Concentration simulée en phase fluide



Concentration simulée en phase adsorbée

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Alirio RODRIGUES, Professeur, Université de Porto, Portugal

Monsieur Gino BARON, Professeur, Université de Vrije, Bruxelles, Belgique

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur LETTAT Abdelkader

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Adsorption multi-composant dans les zéolithes. Caractérisation par méthode cyclique de la co-diffusion d'isomères mono- et di-branchés de l'hexane sur silicalite en présence d'un composé à cinétique lente"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des Procédés et des Produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 18 novembre 2008
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55