



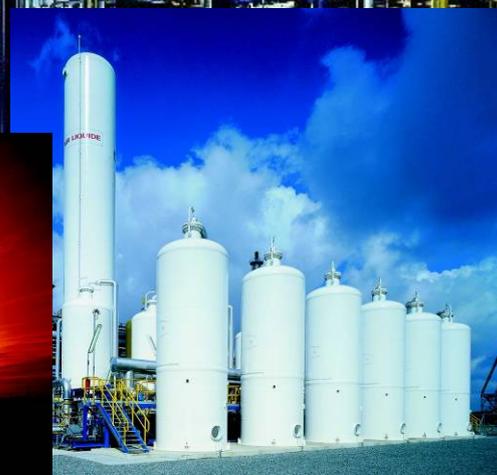
AIR LIQUIDE

TM

Optimisation des procédés d'adsorption par la gestion des effets thermiques

Auteur : Cyprien SOULAINÉ
Tuteur industriel : Guillaume RODRIGUES
Tuteur universitaire : Pierre CHARRIER

Rapport de stage de fin d'étude réalisé au
Centre de Recherche Claude-Delorme d'Air Liquide
de Février à Août 2008



Résumé

Les procédés d'adsorption modulée en pression (PSA) sont aujourd'hui les techniques les plus utilisées pour produire de l'hydrogène. De fortes variations de température ont lieu dans les unités PSA, et ces variations réduisent fortement leurs performances. Des matériaux à changement de phase (PCM) sont utilisés pour amortir les battements thermiques et donc améliorer le rendement du PSA.

Les procédés d'adsorption sont modélisés par des équations différentielles ordinaires issues des isothermes d'adsorption, des bilans d'énergie et des bilans de matière.

Afin de prendre en compte les PCM dans les procédés d'adsorption, de nouveaux modèles thermiques sont établis et implémentés dans le code de calcul interne des procédés d'adsorption. L'impact de l'ajout de PCM dans le PSA-H₂ est étudié.

Abstract

The Pressure Swing Adsorption (PSA) process has gained an increasing commercial success as an energy efficient separation technique for many gas separation applications including Hydrogen separation. As heat effects heavily impact the performances of gas separation by adsorption units, an innovative concept based on Phase Change Material (PCM) has been developed to manage heat effects and increase the PSA recovery.

The PSA-H₂ unit with its spatial and temporal variations of adsorbed phases is mathematically represented by partial differential equations including Langmuir equilibrium isotherms, mass and energy balances, as well as detailed thermodynamic and transport models.

In order to take PCM into account, new thermal models have been defined and implemented in the simulation of bed adsorption "home-made" software. Evaluation of the PCM effects on the process is performed.

REMERCIEMENTS

Je ne peux commencer cette page sans remercier Guillaume Rodrigues pour tout le savoir qu'il m'a transmis et le temps qu'il m'a consacré. Ces 6 mois passés à ses côtés auront été très formateurs. I almost fluent in English...

Je tiens à remercier Marc David et l'ensemble du personnel du groupe « Séparation Physique des Gaz » de m'avoir accueilli chaleureusement au sein de leur équipe. Je remercie particulièrement :

Pluton Pullumbi l'initiateur du projet, pour sa foi sans limite dans l'avenir des matériaux à changement de phase,

Elise Renou pour ses analyses pertinentes et pointilleuses,

David Bigot pour son rôle de beta-testeur dans la nouvelle version du code Simbad,

Céline Carrière et Christian Monereau de Air Liquide Engineering pour leur collaboration sur le projet.

Je remercie enfin Jacqueline Riou et Margaux Blanchet pour leurs relectures attentives du présent rapport et leurs remarques constructives.

INTRODUCTION.....	6
1 LES PROCEDES D'ADSORPTION MODULEE EN PRESSION.....	7
1.1. Adsorption et adsorbants.....	7
1.1.1. Adsorption.....	7
1.1.2. Adsorbants.....	7
1.2. La technologie PSA.....	8
1.2.1. Principe du procédé.....	8
1.2.2. Exemple d'un PSA H ₂	11
2 PRESENTATION DU CODE SIMBAD ET DES MODELES MATHEMATIQUES UTILISES	12
2.1. Présentation de Simbad.....	12
2.2. Principales hypothèses du code.....	13
2.3. Modèles mathématiques utilisés.....	13
2.3.1. Bilan de matière.....	13
2.3.2. Bilan thermique.....	14
2.3.3. Quantités adsorbées : modèle de Langmuir Etendue.....	14
2.3.4. Cinétique : modèle LDF.....	15
2.3.5. Calcul de la vitesse d'écoulement.....	17
3 LES MATERIAUX A CHANGEMENT DE PHASE	18
3.1. Présentation des PCM.....	18
3.2. Modification des équations de l'adsorption en présence de PCM.....	18
3.2.1. Modifications générales.....	19
3.2.2. Modification du bilan thermique.....	19
3.2.3. Modèle retenu pour caractériser le comportement thermique des PCM.....	20
4 TACHES REALISEES SUR LE CODE SIMBAD	22
4.1. Implantation et validation de l'écriture des modèles PCM dans le code.....	22
4.2. Amélioration de la régulation et de la convergence.....	22
4.2.1. Critère de convergence.....	23
4.2.2. Régulation du débit du gaz d'alimentation.....	24
4.3. Modification des méthodes d'intégration.....	27
4.4. Autres tâches réalisées sur le code de calcul.....	27
5 EVALUATION DE L'IMPACT DES PCM SUR LES PERFORMANCES D'UN PSA H₂ .	28
5.1. Cycles et conditions opératoires.....	28
5.2. Procédure.....	29
5.3. Résultats des simulations.....	29
5.3.1. Cas de référence et cas isotherme.....	29

5.3.2. Zone d'action des PCM	31
5.3.3. Répartition optimale des PCM dans les lits d'adsorbant	31
5.4. Etude de sensibilité des caractéristiques des PCM.....	32
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	33
REFERENCES.....	34
ANNEXES.....	35
Annexe A : Modification du bilan thermique en présence de PCM.....	36
Annexe B : Procédure de validation des écritures des modèles PCM dans Simbad	39
Annexe C : Critère de convergence.....	45
Annexe D : Principe de la régulation PID dans Simbad	47
Annexe E : Méthodes d'intégration numérique.....	49

INTRODUCTION

Si l'hydrogène est pour l'instant peu utilisé comme vecteur énergétique, il est une des matières de base de l'industrie chimique et pétrochimique. Il est notamment utilisé pour la production d'ammoniac, de méthanol et pour le raffinage du pétrole. Actuellement, la production mondiale d'hydrogène est de 50 millions de tonnes par an. De cette quantité, seul 1% est dédié à l'énergie, principalement pour son utilisation dans le domaine spatial. L'utilisation de l'hydrogène à plus grande échelle, via les piles à combustible dans l'automobile par exemple suppose une augmentation radicale de sa production.

Aujourd'hui, le procédé de production le plus courant est le vaporeformage du gaz naturel. C'est un procédé catalytique où le méthane combiné à de la vapeur d'eau réagit pour former de l'hydrogène (réaction principale : $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO}$). Le mélange « standard » ainsi obtenu dit syngas contient environ 70% d'hydrogène qu'il faut ensuite purifier. Les procédés d'adsorption modulée en pression (PSA) permettent d'obtenir un gaz pur à 99,999%. De fortes variations de température ont lieu dans ces unités PSA, et ces variations réduisent fortement leurs performances.

Afin d'amortir ces battements thermiques, Air Liquide étudie depuis quelques années l'impact de l'utilisation de matériaux à changement de phase (PCM) dans le procédé.

C'est dans le cadre de ce projet (PSA-H₂ PCM) que j'ai intégré l'équipe « adsorption » au sein du groupe « Séparation Physique des Gaz » du Centre de Recherche Claude-Delorme (CRCD) d'Air Liquide (Les-Loges-en-Josas, 78) de février à août 2008. Le but de ce stage était d'implanter les modèles des PCM dans Simbad, le code de calcul développé par l'entreprise, puis de rechercher les performances optimales pour le procédé. Des simulations ont mis en évidence des problèmes de convergences. Un travail préliminaire sur le code a donc été nécessaire.

Le chapitre 1 présente la physique de l'adsorption et les procédés PSA.

Le chapitre 2 présente le code de calcul Simbad, ses hypothèses et les modèles mathématiques utilisés.

Le chapitre 3 introduit les matériaux à changement de phase, les modifications qu'ils induisent dans les équations de l'adsorption et le modèle retenu.

Le chapitre 4 détaille les tâches réalisées sur le code de calcul.

Enfin, le chapitre 5 présente quelques résultats des simulations effectuées.

1 LES PROCÉDES D'ADSORPTION MODULEE EN PRESSION

1.1. Adsorption et adsorbants

1.1.1. Adsorption

L'utilisation des phénomènes d'adsorption par l'Homme n'est pas nouvelle. En effet, dès l'Antiquité, l'homme traitait déjà l'eau avec du bois carbonisé afin de lui donner un meilleur goût et les médecins égyptiens soignaient certains maux avec des charbons actifs. Au XVIII^{ème} siècle, on profite de l'adsorption pour décolorer des liquides. Il faudra attendre la première guerre mondiale et le développement des masques à gaz pour une utilisation à grande échelle. Aujourd'hui, les procédés utilisant l'adsorption se sont développés et représentent le moyen de séparation moléculaire non-cryogénique le plus répandu.

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (adsorbé) viennent se fixer sur la surface d'un matériau poreux (adsorbant). Par la surface du solide on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et de cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

On distingue l'adsorption physique (ou physisorption) de l'adsorption chimique (ou chimisorption). L'adsorption chimique met en jeu des liens chimiques entre les molécules d'adsorbés et la surface de l'adsorbant. Les énergies de liaison considérées sont très importantes ce qui rend le procédé de chimisorption le plus souvent irréversible. Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules sur la surface de l'adsorbant est due aux forces de Van der Waals et aux forces électrostatiques. Ce phénomène est parfaitement réversible : les molécules peuvent être désorbées en modifiant la température ou la pression. Il est alors possible de concevoir des procédés cycliques, comme c'est le cas pour le procédé PSA.

Lors du processus d'adsorption, il se produit un dégagement de chaleur qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de températures sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de dégradation des performances.

1.1.2. Adsorbants



Figure 1 : adsorbants

Les adsorbants sont des matériaux poreux possédant une importante surface spécifique (surface par unité de masse). Ils se présentent commercialement sous la forme de granules, de billes ou de poudre (Figure 1). Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques variant de 200 m²/g à quelques milliers de m²/g. La taille de leurs pores est comprise entre 0.3 nm et 6 nm. On distingue 4 grands groupes d'adsorbants : les zéolites, les alumines activées, les gels de silice et les charbons actifs. Les principales propriétés physiques de ces adsorbants sont données dans le Tableau 1.

Adsorbant	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente (kg/m ³)
Charbons actifs	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8	300 à 600
Zéolites	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6	800 à 950

Tableau 1: propriétés physiques des adsorbants

Les alumines activées (Figure 2) et les gels de silice sont très hydrophiles. Ils sont couramment utilisés pour le séchage des molécules d'eau d'une atmosphère.

Les charbons actifs sont les adsorbants les plus répandus. Ils adsorbent la plupart des composés. Les matériaux carbonés précurseurs des charbons actifs sont issus des filières du bois, de la noix de coco, du lignite, de charbons bitumineux et autres.

Les zéolites ou tamis moléculaires (Figure 2) sont des adsorbants à structure cristalline et organisée. Elles sont donc complètement uniformes, sans distribution de taille, contrairement aux trois autres types d'adsorbants. Leurs polarités les rendent intéressantes pour la séparation de certaines molécules.

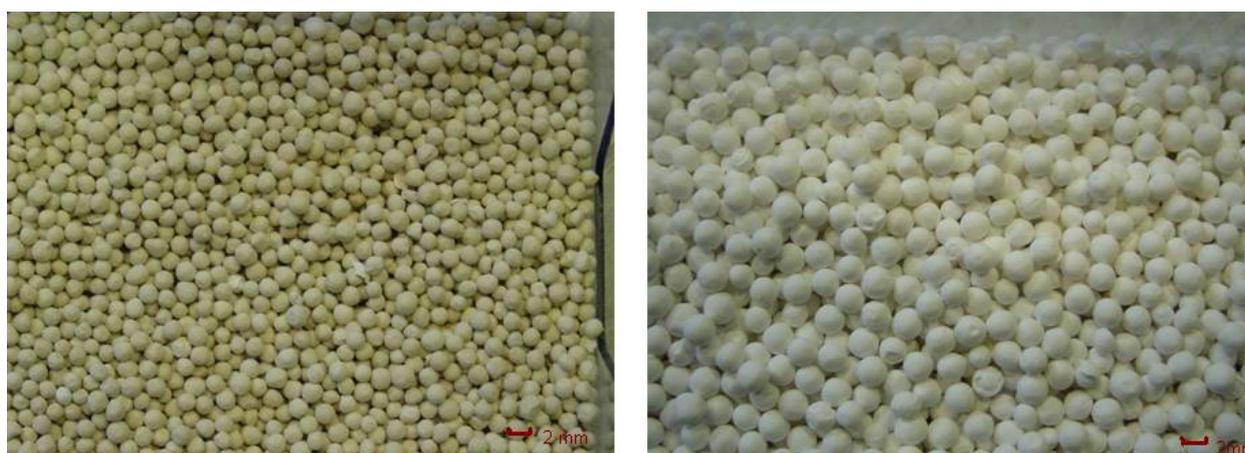


Figure 2 : Zéolites (à gauche) et alumines activées (à droite)

1.2. La technologie PSA

Les procédés PSA se basent sur la capacité des adsorbants à piéger des molécules dans leur structure poreuse à haute pression et de les libérer à basse pression.

1.2.1. Principe du procédé

Un PSA (pour « Pressure Swing Adsorption », adsorption modulée en pression) peut être comparé à un filtre à gaz parfaitement réversible qui laisse passer certaines particules et en piège d'autres. Il en résulte une alternance de phases d'adsorption à haute pression et de désorption à basse pression (Figure 3). On parle de procédé cyclique.

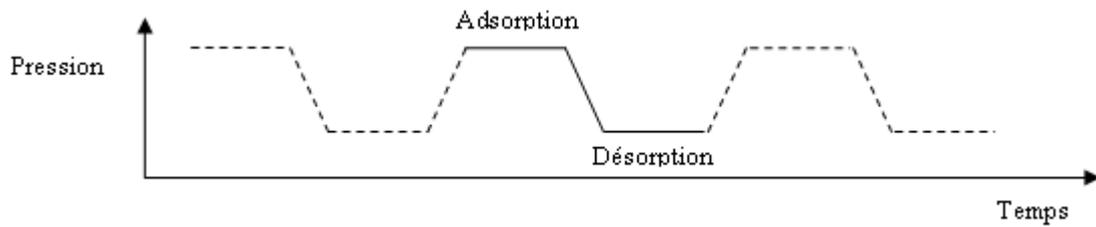


Figure 3 : cycle modulé en pression

A l'aide d'un PSA il est possible de purifier le composant qui s'adsorbe le plus (à haute pression pendant la phase d'adsorption) ou celui qui s'adsorbe le moins (à basse pression pendant la phase de désorption).

Les adsorbants sont réunis au sein d'une bouteille d'adsorption (également appelée adsorbeur). Selon le mélange gazeux à traiter, plusieurs couches d'adsorbant peuvent se superposer. On dit que les adsorbants sont disposés en lits. Pour un mélange syngas issu des procédés de vaporeformage, une bouteille est préférentiellement constituée de 3 lits (Figure 4) : un lit d'Alumine Activée (pour supprimer les traces d'eau et les hydrocarbures lourds du mélange), un lit de Charbon Actif (pour piéger la totalité du CO_2 et une partie du CO et du CH_4) et un lit de Zéolite (pour arrêter la totalité du CO , du CH_4 et du N_2). En haut et en bas de la bouteille, s'ajoutent 2 réservoirs appelés capacités.

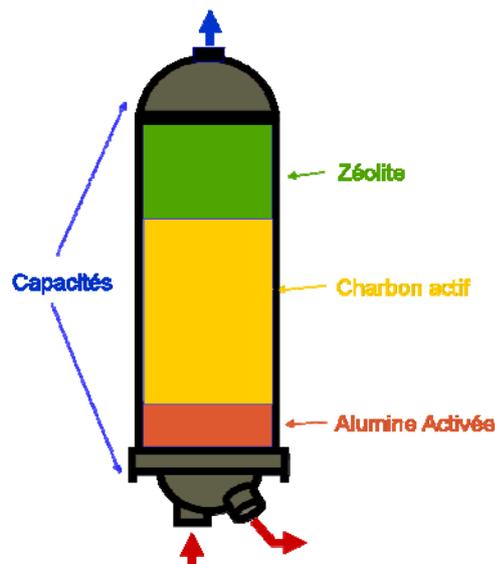


Figure 4 : bouteille d'adsorption

Pour produire du gaz pur en continu, les PSA sont constitués de plusieurs bouteilles. Certaines unités de production comptent jusqu'à une quinzaine de bouteilles (Figure 5). Lorsque les unes sont en phase de Production, les autres sont en phase de Régénération ou d'Equilibrage. Dans une bouteille, le gaz peut s'écouler du bas vers le haut (on parle de circulation à co-courant) ou du haut vers le bas (contre-courant). Les cycles peuvent devenir très complexes avec de nombreuses interactions entre les différentes bouteilles.



Figure 5 : unité de production d'hydrogène à Anvers (PSA à 12 bouteilles)

Un cycle PSA est une succession des étapes de base suivantes :

- **Adsorption à la pression haute du cycle** (ou étape de Production) : il s'agit d'alimenter à co-courant un adsorbent avec le mélange de gaz à purifier. Les composés les plus adsorbables sont piégés au sein des adsorbants alors que les autres sont récupérés à la sortie de la colonne.
- **Décompression à co-courant** (ou étape de Provide Purge) vers une pression intermédiaire du cycle. Elle se traduit par une avancée supplémentaire des impuretés vers le haut de la bouteille.
- **Décompression à contre-courant** (ou étape de Dump) : cette première étape de régénération permet d'atteindre la pression basse du cycle en désorbant les impuretés par le bas de la bouteille.
- **Désorption à la pression basse du cycle** (ou étape d'Elution) : cette seconde étape de régénération consiste à rincer le lit avec du gaz « propre ».
- **Recompression** de la pression basse à la pression haute du cycle avec un gaz non adsorbable.

Pour ce type d'unité, les paramètres caractéristiques sont la productivité (débit traité pour une taille d'adsorbent et une pression données) et le rendement qui indique la perte de gaz par rapport au gaz traité.

Afin d'optimiser ces deux paramètres et de profiter au maximum de la pression, des étapes spécifiques viennent compléter les étapes de base. C'est le cas de l'étape d'**Equilibrage** qui permet d'équilibrer en pression deux adsorbents respectivement en phase de décompression et en phase de recompression. Il peut y avoir plusieurs Equilibrages dans un même cycle. Les cycles peuvent être réellement complexes et comporter plus d'une quinzaine d'étapes.

1.2.2. Exemple d'un PSA H₂

Afin d'illustrer le fonctionnement d'un PSA, la Figure 6 présente un cycle simple de purification d'hydrogène comprenant trois bouteilles dont une en Production, une en Décompression et une en Recompression. On parle de cycle 3-1-1 (3 bouteilles, 1 bouteille en production, 1 équilibrage).

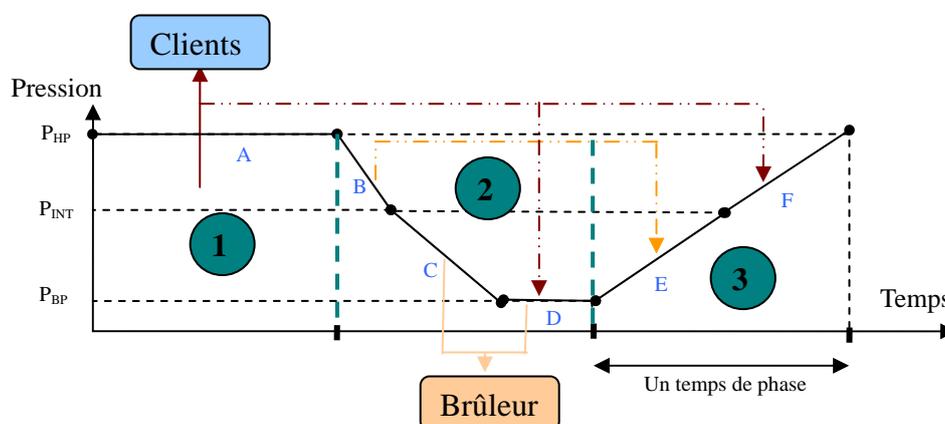


Figure 6 : PSA 3-1-1

Dans cette séquence, la première bouteille est en phase de production à la pression haute P_{HP} du cycle (A). La majorité de l'hydrogène produit est envoyé vers le client et une fraction est envoyée vers les 2 autres bouteilles où de l'hydrogène purifié est nécessaire à la régénération et à la recompression. A la fin de cette étape d'adsorption, la vanne d'alimentation (en bas de la bouteille) est fermée.

Pendant que cette première bouteille est en phase de Production, la seconde va dans un premier temps subir une étape d'Equilibrage permettant de gonfler la troisième bouteille (B) puis dans un second temps une décompression par le bas (C) appelée Dump jusqu'à la pression intermédiaire P_{INT} où une partie des impuretés est évacuée, et enfin une étape d'Elution (D) où le lit est lavé du haut vers le bas grâce à l'hydrogène à la pression basse du cycle (P_{BP}) prélevé sur la bouteille 1. Ce gaz de régénération provenant des étapes C et D, appelé off-gas, est généralement utilisé comme combustible dans le four de reformage à la vapeur en amont du PSA.

La troisième bouteille est en phase de recompression pour revenir à la pression haute du cycle. Alimentée par du gaz issu d'une étape de décompression à co-courant (E) ou par une partie du gaz produit pendant l'étape d'adsorption (F), elle permet également de poursuivre le recul des impuretés dans l'adsorbent.

Dans cet exemple, le rendement (η_{H_2}) indique la quantité d'hydrogène envoyé aux brûleurs ($H_{2_{brulé}}$) par rapport à la quantité d'hydrogène fournie ($H_{2_{entrant}}$) :

$$\eta_{H_2} = \frac{H_{2_{entrant}} - H_{2_{brulé}}}{H_{2_{entrant}}}$$

Et la productivité (ebt) se calcule à partir du débit du gaz d'alimentation (Q_{feed}), du temps de phase (t_ϕ), de la pression d'adsorption (P_{ads}) et du volume de la colonne (V_{ads}) :

$$ebt = \frac{Q_{feed} * t_\phi}{3600 * P_{ads} * V_{ads}}$$

2 PRESENTATION DU CODE SIMBAD ET DES MODELES MATHEMATIQUES UTILISES

Les procédés découlant des phénomènes d'adsorption sont souvent très complexes. Pour dimensionner et optimiser ses unités industrielles, Air Liquide développe depuis une quinzaine d'années un outil de simulation appelé Simbad. Ce chapitre introduit le code de calcul Simbad et présente les principaux modèles mathématiques qui le composent.

2.1. Présentation de Simbad

L'adsorption est un phénomène physique faisant intervenir de nombreux paramètres comme les caractéristiques des adsorbants (isothermes d'adsorption, taille des pores, forme des grains...), la géométrie de la colonne, le débit du gaz d'alimentation, la température extérieure, la température d'entrée, la pression d'adsorption, les durées d'étape. Les procédés industriels qui découlent de l'adsorption tels que les PSA peuvent être très complexes. Selon les cycles, ils peuvent faire intervenir de nombreuses bouteilles et de nombreuses étapes (production, équilibrage, désorption, repressurisation...).

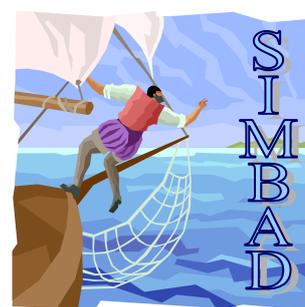


Figure 7 : logo de Simbad

Le code de calcul Simbad (pour « Simulation of Bed Adsorption ») développé par Air Liquide lui permet de dimensionner et d'optimiser ses procédés de séparation des gaz par adsorption.

Simbad est un code 1D multi-échelles : les mécanismes de transport des molécules sont considérés à l'échelle de la colonne (extragranulaire) et des grains (intragranulaire).

Les modèles mathématiques de l'adsorption fournissent un système d'équations différentielles ordinaires dont les inconnues sont la température dans la colonne, les concentrations de chaque gaz dans la colonne et les concentrations de chaque gaz à l'intérieur des grains d'adsorbant. Les équations sont discrétisées spatialement puis la résolution en temps est effectuée à chaque maille de l'adsorbent grâce au solveur bien connu *LSODE*. Si les équations de bilan de masse et de chaleur sont résolues « simultanément », l'équation de quantité de mouvement est quant à elle résolue à partir du champ de pression.

Simbad permet notamment des études paramétrées (pour tester la sensibilité sur les performances des différents paramètres présents dans le procédé) et la simulation de courbe de percée (un mélange gazeux à une pression donnée est envoyé dans une colonne d'adsorption jusqu'à atteindre un seuil d'impuretés en sortie de bouteille). Pour les PSA, on réalise principalement des études paramétrées selon la pression intermédiaire (pression correspondant à la fin de la dépressurisation à co-courant et au début de la dépressurisation à contre-courant). La simulation de courbe de percée permet de comparer les modèles mathématiques de Simbad avec l'expérience.

2.2. Principales hypothèses du code

Les principales hypothèses du modèle mathématique développé sont les suivantes :

- Les adsorbateurs sont considérés comme monodimensionnels,
- Les adsorbateurs sont supposés être parfaitement homogènes et les adsorbants sont supposés être identiques à l'intérieur d'un lit,
- Les grains d'adsorbant sont supposés être identiques, de forme unique (soit sphérique soit cylindrique),
- L'équilibre thermique entre les phases gazeuse et solide est toujours maintenu localement (la température du gaz et du solide est unique au sein de chaque maille de la colonne),
- Le mélange gazeux est considéré comme idéal et les gaz comme des gaz parfaits,
- Les différentes bouteilles ont les mêmes propriétés physico-chimiques.

2.3. Modèles mathématiques utilisés

Ce paragraphe présente les modèles mathématiques développés pour simuler les procédés d'adsorption. Ils sont basés sur les théories des milieux continus.

2.3.1. Bilan de matière

Le bilan de masse pour chaque constituant du mélange gazeux est décrit par une équation du type convection-diffusion:

$$\varepsilon \frac{\partial c_k}{\partial t} + \nabla \cdot (uc_k) - \varepsilon \nabla \cdot (D_L \nabla c_k) + (1 - \varepsilon) \bar{S}_k = 0 \quad (2.1)$$

où ε est la porosité du lit, c_k la concentration molaire du constituant k , u la vitesse superficielle d'écoulement (la vitesse interstitielle v est égale à u/ε), D_L le coefficient de dispersion et enfin \bar{S}_k un terme source représentant l'échange de masse entre l'échelle de la colonne et les autres échelles intra-granulaires:

$$\bar{S}_k = \varepsilon_p \frac{\partial \bar{c}_{pk}}{\partial t} + \rho_{\text{grn}} \frac{\partial \bar{q}_k}{\partial t} \quad (2.2)$$

où ε_p est la porosité de la bille, ρ_{grn} la densité des grains, \bar{c}_{pk} la concentration moyenne dans les macropores et enfin \bar{q}_k représente la quantité adsorbée q_k , moyennée sur le volume d'un cristal et celui d'un grain aggloméré.

L'équation de bilan pour la concentration totale C est :

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (uC) = -(1 - \varepsilon) \sum_{j=1}^m \bar{S}_j \quad (2.3)$$

2.3.2. Bilan thermique

Le bilan d'énergie globale dans la colonne d'adsorbant est donné par l'équation suivante avec la prise en compte de l'accumulation de chaleur, des effets d'échauffement dus à la compression, de la convection, de la conduction, de l'adsorption et des échanges thermiques à la paroi :

$$\frac{\partial((\rho C)_{\text{tot}} T)}{\partial t} - \varepsilon \frac{\partial P}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g C_{\text{pg}} u T) - \nabla \cdot (\lambda \nabla T) = \rho_{\text{lit}} \sum_k |\Delta H_k| \frac{\partial \bar{q}_k}{\partial t} + \frac{2h_w}{R_{\text{lit}}} (T_w - T) \quad (2.4)$$

où ρ_g est la densité molaire du mélange ($=C$), λ est la conductivité thermique effective du milieu, ρ_{lit} la densité apparente du lit, ΔH_k la chaleur d'adsorption du constituant k , h_w le coefficient d'échange thermique à la paroi, R_{lit} le rayon de la colonne, T_w la température de la paroi et $(\rho C)_{\text{tot}}$ la capacité thermique totale définie par :

$$(\rho C)_{\text{tot}} = \varepsilon \rho_g C_{\text{pg}} + \rho_{\text{lit}} \left(C_{\text{ps}} + \sum_k q_k C_{\text{pg}} \right) \quad (2.5)$$

où C_{pg} et C_{ps} sont respectivement les capacités calorifiques du gaz et du solide, considérées comme constantes, c'est-à-dire indépendantes de la température, des concentrations molaires, de l'espace et du temps.

ΔH_k la chaleur d'adsorption du constituant k est considérée comme constante pour chaque constituant k et dans chaque lit d'adsorbant.

La pression P est reliée à la concentration totale C et à la température T par la loi des gaz parfaits où R_{pg} est la constante des gaz parfaits :

$$P = CR_{\text{pg}} T \quad (2.6)$$

L'équation de bilan d'énergie peut se réécrire sous la forme :

$$\begin{aligned} & (\rho C)_{\text{tot}} \frac{\partial T}{\partial t} + \varepsilon C_{\text{pg}} T \sum_k \frac{\partial c_k}{\partial t} - \rho_{\text{lit}} \sum_k \left(|\Delta H_k| - C_{\text{pg}} T \right) \left(\frac{\partial q_k}{\partial t} \right) - \varepsilon R_{\text{pg}} T \sum_k \frac{\partial c_k}{\partial t} - \varepsilon R_{\text{pg}} C \frac{\partial T}{\partial t} \\ & = - \left[\nabla \cdot (\rho_g C_{\text{pg}} u T) - \nabla \cdot (\lambda \nabla T) \right] + \frac{2h_w}{R_{\text{lit}}} (T_w - T) \end{aligned} \quad (2.7)$$

2.3.3. Quantités adsorbées : modèle de Langmuir Etendue

La capacité des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange est le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont caractérisées par des isothermes d'adsorption. Pour chaque mélange gazeux, elles expriment la quantité adsorbée en fonction de la pression partielle. Lorsque l'isotherme est établie pour un seul gaz, on parle d'isotherme d'un corps pur. Lorsque plusieurs gaz sont en mélange et interagissent entre eux au

niveau des sites d'adsorption, on parle de co-adsorption.

La Figure 8 représente l'allure d'une des isothermes type la plus utilisée dans les procédés d'adsorption.

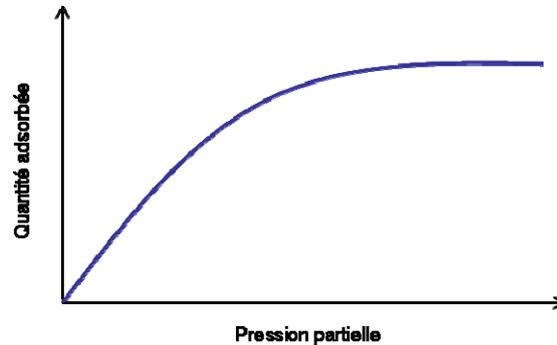


Figure 8 : isotherme d'adsorption

Les isothermes sont mesurées expérimentalement en utilisant des méthodes gravimétriques, volumétriques ou chromatographiques puis un modèle est sélectionné pour ajuster ces mesures.

Le modèle de co-adsorption généralement utilisé est le modèle généralisé de Langmuir. La quantité adsorbée d'un gaz i dans un mélange de n gaz avec 3 termes « site » (lorsqu'il y a 3 tailles de pore différentes dans un même lit d'adsorbants) est :

$$q_{ads}^i = \frac{q_{sat1}^i \cdot b_1^i \cdot P_i}{1 + \sum_{j=1}^n C_1(j,i) \cdot b_1^j \cdot P_j} + \frac{q_{sat2}^i \cdot b_2^i \cdot P_i}{1 + \sum_{j=1}^n C_2(j,i) \cdot b_2^j \cdot P_j} + \frac{q_{sat3}^i \cdot b_3^i \cdot P_i}{1 + \sum_{j=1}^n C_3(j,i) \cdot b_3^j \cdot P_j} \quad (2.8)$$

avec

$$b_k^j = b_k^{j*} \exp\left[\frac{E_k^j}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right]$$

q_{satJ}^i est la quantité de saturation du gaz i dans le site J

b_j^i est la courbure du J -ème site Langmuir pour le gaz i

$C_j(i, j)$ est le facteur de correction du coefficient de courbure du gaz i lorsqu'il est co-adsorbé avec le gaz j

E_j^i est l'énergie d'activation du gaz i sur le site J

P^i est la pression partielle du gaz i , ie $P^i = c_i R_{pg} T$ (où R_{pg} est la constante des gaz parfaits et c_i la concentration du gaz i)

* indique les grandeurs de référence (à T_{ref} et P_{ref})

Les quantités adsorbées diminuent lorsque la température de l'adsorbant augmente.

2.3.4. Cinétique : modèle LDF

Les concentrations macroporeuses ainsi que les quantités adsorbées doivent être déterminées à partir des équations de bilan intra-granulaires. Le modèle cinétique présenté dans ce

paragraphe est le modèle LDF (Linear Driving Force). Dans ce modèle, l'accumulation de masses S_k dans les grains d'adsorbant est linéairement proportionnelle à la différence entre les concentrations dans les macropores c_{pk} et dans les espaces inter-granulaires c_k (Figure 9).

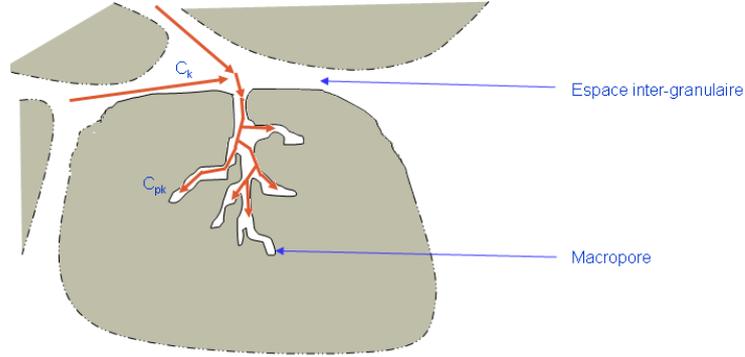


Figure 9 : mécanisme de transport de masse dans les adsorbants

La concentration moyenne \bar{c}_{pk} dans les macropores pour chaque constituant k est solution de l'équation :

$$\bar{S}_k = \varepsilon_p \frac{\partial \bar{c}_{pk}}{\partial t} + \rho_{\text{grm}} \frac{\partial \bar{q}_k}{\partial t} = a_k (c_k - \bar{c}_{pk}) \quad (k = 1, 2, \dots, nc) \quad (2.9)$$

où a_k est un coefficient global de cinétique, appelé le coefficient de LDF.

Les quantités adsorbées sont calculées directement à partir des isothermes d'adsorption :

$$\frac{\partial \bar{q}_k}{\partial t} = \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial q_k}{\partial c_{pj}} \right) \frac{\partial \bar{c}_{pj}}{\partial t} + \left(\frac{\partial q_k}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.10)$$

Les équations de bilan pour ce modèle sont les suivantes :

- Les équations de bilan de masse dans la colonne :

$$\varepsilon \frac{\partial c_k}{\partial t} + \nabla \cdot (uc_k) - \varepsilon \nabla \cdot (D_L \nabla c_k) = -(1 - \varepsilon) a_k (c_k - \bar{c}_{pk}) \quad (2.11)$$

Soit

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = - \left[\nabla \cdot (uc_k) - \varepsilon \nabla \cdot (D_L \nabla c_k) + (1 - \varepsilon) a_k (c_k - \bar{c}_{pk}) \right] / \varepsilon \quad (2.12)$$

- Les équations de bilan de masse dans les macropores qui permettent de déterminer les coefficients a_k :

$$\varepsilon_p \frac{\partial \bar{c}_{pk}}{\partial t} + \rho_{\text{grm}} \left(\sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial q_k}{\partial c_{pj}} \right) \frac{\partial \bar{c}_{pj}}{\partial t} + \left(\frac{\partial q_k}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial t} \right) = a_k (c_k - \bar{c}_{pk}) \quad (2.13)$$

2.3.5. Calcul de la vitesse d'écoulement

On utilise la loi de Darcy non-linéaire d'ordre 2 pour modéliser la vitesse d'écoulement \vec{u} d'un gaz dans un milieu poreux :

$$\vec{u} + b\rho_m \vec{u}|\vec{u}| = -\frac{K}{\mu} \nabla.P \quad (2.14)$$

où K est la perméabilité qui dépend uniquement de la structure géométrique du milieu, μ la viscosité du mélange, ρ_m la densité massique du mélange et b un coefficient introduit pour décrire les effets d'inertie. De cette équation, on peut obtenir une expression explicite pour la vitesse d'écoulement :

$$u = \frac{2K\mu^{-1}}{1 + \sqrt{1 + 4\rho_m b K \mu^{-2} |\nabla P|}} \nabla P \quad (2.15)$$

La perméabilité K et le coefficient d'inertie b d'un milieu poreux dépendent essentiellement de la porosité et d'une taille caractéristique des espaces dans lesquels l'écoulement a lieu. Pour les milieux granulaires, ces coefficients peuvent être estimés par la corrélation d'Ergun :

$$K = \frac{4R_p^2 \varepsilon^3}{150(1-\varepsilon)^2}, \quad b = \frac{3,5R_p}{150(1-\varepsilon)} \quad (2.16)$$

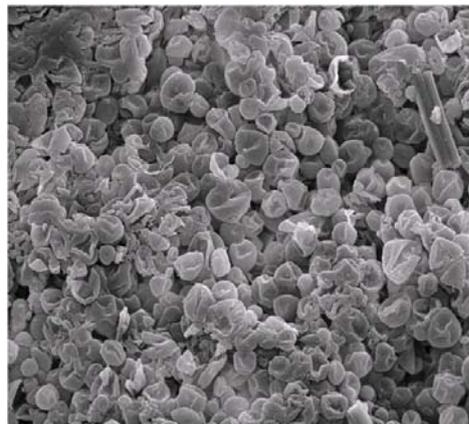
où R_p est le rayon moyen des grains.

3 LES MATERIAUX A CHANGEMENT DE PHASE

Au cours d'un cycle PSA, l'adsorbant subit des variations de température importantes. En effet, le procédé PSA est une succession d'adsorption (phénomène très exothermique) et de désorption (phénomène très endothermique). Or, une température élevée est néfaste pour piéger les molécules dans la structure poreuse des adsorbants, et une température trop basse défavorise la régénération de ces adsorbants. Les forts battements thermiques lors d'un cycle PSA impactent donc notablement son rendement. Air Liquide envisage l'utilisation de matériaux à changement de phase pour optimiser les performances de ses procédés.

3.1. Présentation des PCM

Les « PCM » (Phase Change Material) ont fait l'objet d'études poussées dès les années 1970. Ils sont de plus en plus utilisés dans le bâtiment et l'industrie du textile. Ils sont souvent cités comme les matériaux révolutionnaires pour des constructions économiques en énergie nécessaire pour la climatisation. Ils reposent sur un principe physique simple : au-delà d'une certaine température caractéristique, ils se liquéfient en absorbant les calories de leur environnement proche et les restituent lorsque la température baisse.



50 micron
Figure 10 : PCM microencapsulés

Les PCM les plus couramment utilisés sont des paraffines conditionnées dans des billes de plastique microscopiques (Figure 10). On parle de microencapsulation. Ils sont ensuite agglomérés sous forme de grains semblables aux adsorbants.

Le CRCD étudie depuis quelques années la possibilité d'utiliser des PCM dans le procédé PSA afin d'amortir les battements thermiques et donc d'améliorer les performances du procédé.

3.2. Modification des équations de l'adsorption en présence de PCM

Si l'ajout de PCM dans un PSA ne modifie pas le mécanisme de transport, il faut les prendre en compte dans la densité de la colonne, dans le taux de vide et dans la capacité calorifique du lit. En supposant que les billes de PCM et les billes d'adsorbants sont parfaitement mélangées dans les lits, ces valeurs sont des valeurs moyennes. Les PCM impactent également le bilan d'énergie de la colonne.

3.2.1. Modifications générales

En supposant que le taux de vide macroscopique (ε_{ext}) est le même pour un lit de PCM et pour un lit d'adsorbant, la porosité totale (ε_{lit}) dans la colonne se définit selon le taux de PCM (τ_{PCM}) en prenant en compte la porosité dans la bille d'adsorbant (ε_{pore_ads}) et la porosité dans la bille de PCM (ε_{pore_PCM}) :

$$\varepsilon_{lit} = \underbrace{\varepsilon_{ext}}_{\text{vide macropore}} + \underbrace{(1 - \varepsilon_{ext})(1 - \tau_{PCM})\varepsilon_{pore_ads}}_{\text{vide dans les billes d'adsorbant}} + \underbrace{(1 - \varepsilon_{ext})\tau_{PCM}\varepsilon_{pore_PCM}}_{\text{vide dans les billes de PCM}} \quad (3.1)$$

La masse volumique globale (ρ_{lit}) d'adsorbant et de PCM dans la colonne se définit comme la moyenne de la densité de l'adsorbant (ρ_{ADS}) et de grain de PCM (ρ_{PCM}) selon le taux de PCM (τ_{PCM}) :

$$\rho_{lit} = (1 - \tau_{PCM})\rho_{ADS} + \tau_{PCM}(1 - \varepsilon_{ext})\rho_{PCM} \quad (3.2)$$

3.2.2. Modification du bilan thermique

En ajoutant des PCM dans la colonne, la capacité calorifique du lit (C_{Pbase}) devient la moyenne de la capacité calorifique de l'adsorbant (C_{Ps_ads}) et celle du PCM (C_{Ps_pcm}) selon le taux de PCM :

$$C_{Pbase} = \frac{(1 - \tau_{PCM})\rho_{ADS}C_{Ps_ads} + \tau_{PCM}(1 - \varepsilon_{ext})\rho_{PCM}C_{Ps_pcm}}{\rho_{lit}} \quad (3.3)$$

La présence du PCM dans la colonne modifie le bilan thermique. En effet, en faisant l'hypothèse que les PCM n'adsorbent pas, il faut prendre un compte un terme supplémentaire lié au changement d'état. Ainsi, le bilan d'énergie global dans la colonne d'adsorbant est donné par l'équation suivante avec la prise en compte de la convection, de la conduction, de l'échange thermique à la paroi, des effets d'échauffement dus à la compression et l'énergie due au changement d'état des PCM :

$$\frac{\partial((\rho C)_{tot} T)}{\partial t} - \varepsilon_{ext} \frac{\partial P}{\partial t} = -(\nabla \cdot (\rho_g C_{pg} u T) - \nabla \cdot (\lambda \nabla T)) + (1 - \tau_{PCM})\rho_{ADS} \sum_k |\Delta H_k| \frac{\partial \bar{q}_k}{\partial t} + \frac{2h_w}{R_{lit}} (T_w - T) - \tau_{PCM}(1 - \varepsilon_{ext})\rho_{PCM} \Delta H_{PCM} \frac{\partial q_f}{\partial t} \quad (3.4)$$

où

- ρ_g est la densité molaire du mélange ($= C$),
- λ est la conductivité thermique effective du milieu,
- ρ_{lit} la densité apparente du lit,

- ρ_{PCM} la densité des PCM,
- ρ_{ADS} la densité de l'adsorbant dans le lit,
- ε_{ext} la porosité extragranulaire des PCM,
- τ_{PCM} le taux de PCM dans la colonne,
- ΔH_{PCM} l'enthalpie de changement de phase de PCM,
- q_f la fraction massique de PCM fondu,
- ΔH_k la chaleur d'adsorption du constituant k ,
- h_w le coefficient d'échange thermique à la paroi,
- R_{lit} le rayon de la colonne,
- T_w la température de la paroi
- $(\rho C)_{tot}$ la capacité thermique totale.

L'énergie stockée lors du changement de phase se traduit au final dans le bilan par une capacité calorifique du lit équivalente ($C_{Ps_{TOR}}$) dépendant de la température. Le bilan thermique devient (le détail des calculs est précisé en Annexe X) :

$$\left[\rho_{lit} C_{Ps_{TOR}}(T) + (1 - \tau_{PCM}) \rho_{ADS} \sum_k q_k C_{pg} + \varepsilon_{ext} C(C_{pg} - R_{pg}) \right] \frac{\partial T}{\partial t} = -(\nabla \cdot (\rho_g C_{pg} u T) - \nabla \cdot (\lambda \nabla T)) + (1 - \tau_{PCM}) \rho_{ADS} \sum_k |\Delta H_k| \frac{\partial \bar{q}_k}{\partial t} + \frac{2h_w}{R_{lit}} (T_w - T) - (T \varepsilon_{ext} C_{pg} \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \tau_{PCM}) \rho_{ADS} T C_{pg} \sum_k \frac{\partial q_k}{\partial t} - \varepsilon_{ext} R_{pg} T \sum_k \frac{\partial c_k}{\partial t}) \quad (3.5)$$

Cette capacité calorifique permet de modéliser le comportement du PCM dans la colonne. Il s'agit ensuite de trouver un modèle de $C_{Ps_{TOR}}$ qui représente bien les mesures expérimentales de changement de phases des PCM industriels.

3.2.3. Modèle retenu pour caractériser le comportement thermique des PCM

La courbe expérimentale de la Figure 11 caractérise le comportement thermique des PCM. Elle précise notamment les températures de début et de fin de fusion du matériau, ainsi que l'énergie stockée lors du changement de phase.

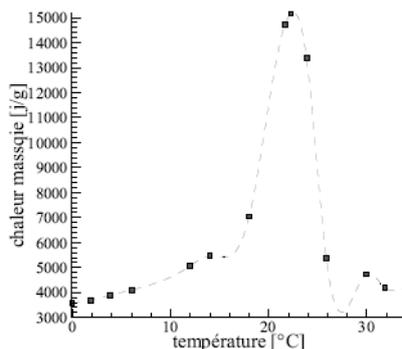


Figure 11 : capacité calorifique d'un PCM

Une première approximation consiste à considérer un trapèze (Figure 12) dont l'aire correspond à l'enthalpie de changement de phase ΔH_{PCM} et la largeur de la base à la différence ΔT_{PCM} entre les températures de début T_{ini} et de fin T_{fin} de fusion.

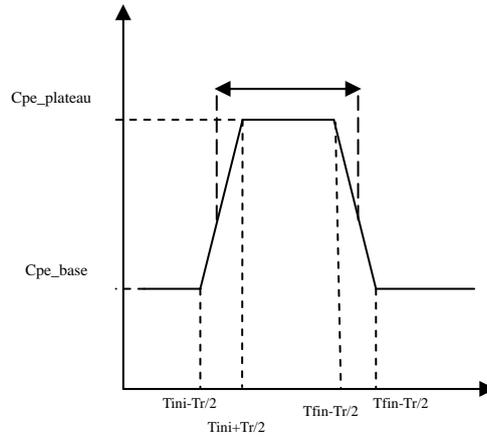


Figure 12: modèle du "trapèze"

On définit alors une capacité calorifique dite de « plateau » par la relation :

$$C_{Pplateau} = C_{Pbase} + \frac{\tau_{PCM} (1 - \varepsilon_{ext}) \rho_{PCM} \Delta H_{PCM}}{\rho_{lit} \Delta T_{PCM}} \quad (3.6)$$

Le profil de la capacité calorifique est défini par (tr est un paramètre qui permet une marge d'erreur dans les mesures de T_{ini} et de T_{fin}) :

- une pente linéaire croissante entre $T_{ini-tr/2}$ et $T_{ini+tr/2}$
- un plateau entre $T_{ini+tr/2}$ et $T_{fin-tr/2}$
- une pente linéaire décroissante entre $T_{fin-tr/2}$ et $T_{fin+tr/2}$

4 TACHES REALISEES SUR LE CODE SIMBAD

Afin d'évaluer l'impact des PCM sur les performances des procédés d'adsorption, les modèles de Simbad sont modifiés pour prendre en compte ces matériaux. Lors des premières simulations, des difficultés de convergences sont mises en évidence. Un travail préliminaire sur le code est donc nécessaire. Par la suite, diverses améliorations sont apportées.

4.1. Implantation et validation de l'écriture des modèles PCM dans le code

La première tâche réalisée consiste à modifier le code pour qu'il prenne en compte les matériaux à changement de phase selon les modèles décrits dans le chapitre 3.

Des cas pour lesquels une solution analytique pouvait être calculée sont simulés. Cette étape de vérification est indispensable lors du développement d'un outil de simulation numérique puisqu'elle permet de valider l'écriture des modèles.

Les points suivants sont traités :

- Validation des modèles thermiques en l'absence de PCM via l'évaluation de la température d'équilibre
- Validation de l'énergie libérée lors du changement de phase
- Validation des quantités adsorbées en présence de PCM
- Vérification de l'écriture de la porosité totale en présence de PCM

La procédure développée pour ces vérifications se trouve en Annexe B.

4.2. Amélioration de la régulation et de la convergence

Lors d'une étude paramétrique, Simbad cherche, pour une pression intermédiaire donnée, le débit de gaz d'alimentation (également dit débit de feed) nécessaire pour obtenir 10 ppm de CO à la sortie de la colonne. Pour cela, à chaque cycle un débit est testé jusqu'à trouver la valeur attendue. On parle de régulation. Lorsque le débit de feed et le rendement sont stabilisés et qu'ils vérifient un certain nombre de critères, le calcul est dit convergé. Les calculs sont alors effectués avec une pression intermédiaire (pression qui correspond au début du Provide Purge) différente (Figure 13).

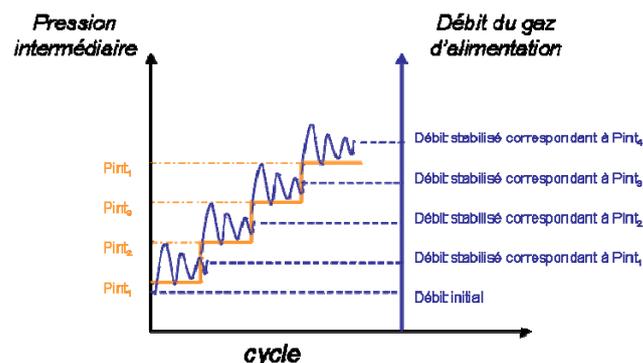


Figure 13 : principe d'une étude paramétrique selon la pression intermédiaire

Après la mise en place des modèles PCM dans le code, les premières études paramétriques effectuées mettent en évidence des difficultés de convergence. Dans certains cas la régulation est inefficace, dans d'autres le calcul est considéré comme stabilisé alors qu'il ne l'est pas (Figure 14).

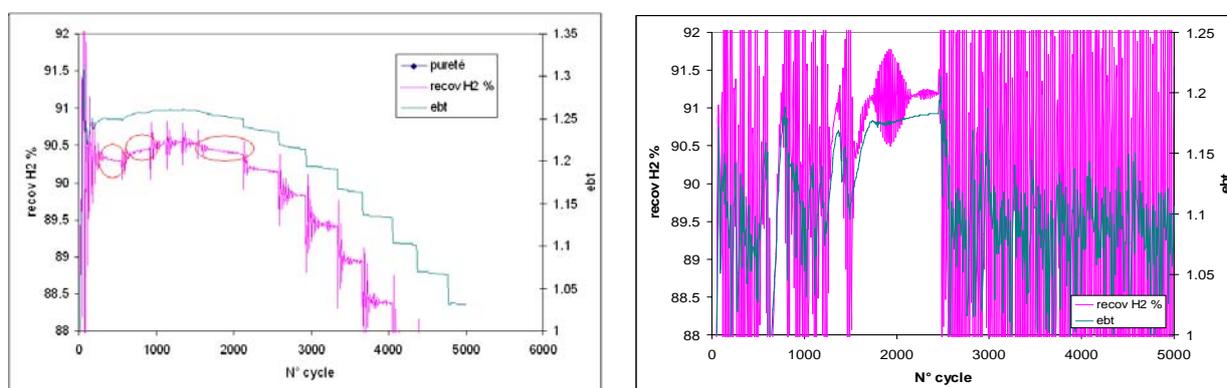


Figure 14 : calcul non stabilisé mais considéré comme convergé (à gauche), mauvaise régulation (à droite)

Afin de corriger ce problème, les critères de convergence et la régulation sont revus.

4.2.1. Critère de convergence

Au cycle k , un calcul est considéré comme convergé lorsque l'écart relatif entre la moyenne sur plusieurs cycles (M_k) et la valeur instantanée (u_k) d'une variable est inférieur à un critère de tolérance (ε) donné pendant 100 cycles consécutifs.

$$\frac{|M_k - u_k|}{M_k} \leq \varepsilon$$

Le critère de tolérance détermine la précision des résultats. Si des valeurs numériques trop précises n'ont pas de sens, une tolérance trop large entraîne des résultats approximatifs.

Initialement, les valeurs moyennes étaient calculées selon l'algorithme des « moyennes pondérées » (cf. Annexe C). Il s'agit d'un calcul de moyenne lors des 100 premiers cycles puis d'une pondération de la moyenne précédente et de la valeur instantanée.

Avec une telle méthode, les valeurs de tous les cycles sont prises en compte, même celles des premiers qui sont souvent loin d'être stabilisées. Ceci explique que dans certains cas, le code considère le calcul convergé alors qu'il ne l'est pas.

Afin de corriger ce problème, une autre façon de calculer la moyenne est programmée. Désormais on utilise une « moyenne glissante » : la moyenne est recalculée à chaque cycle seulement sur les 100 derniers cycles. L'algorithme utilisé est détaillé en Annexe C.

Comme l'illustre la Figure 15, les calculs sont maintenant correctement stabilisés.

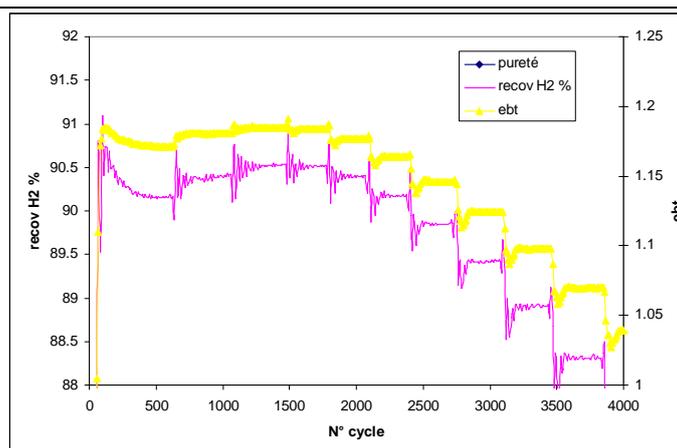


Figure 15 : calculs correctement stabilisés

4.2.2. Régulation du débit du gaz d'alimentation

Dans Simbad lors d'une étude paramétrique, le débit du gaz d'alimentation est régulé de façon à atteindre une teneur limite d'impuretés en sortie de colonne (10ppm de CO par exemple), comme l'illustre la Figure 16.

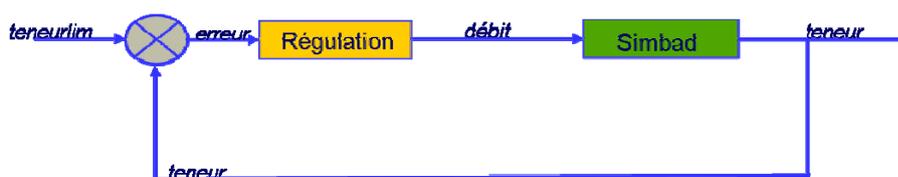


Figure 16 : principe de la régulation du débit de feed

La correction du débit au cycle i est donc évaluée à partir de l'erreur relative de la teneur en impuretés à la sortie de la colonne calculée par Simbad par rapport à la teneur visée :

$$\varepsilon_i = \frac{teneur_i - teneur_{lim}}{teneur_{lim}}$$

La régulation initialement programmée dans Simbad se compose de nombreuses couches écrites autour d'un régulateur PID (correction Proportionnelle, Intégrale et Dérivée). Le principe de fonctionnement d'un PID se trouve en Annexe D.

Une étude en profondeur de cette régulation via de nombreuses simulations teste l'action de chacune de ces boucles. Cette étude est d'autant plus difficile qu'il n'existe aucune documentation concernant la programmation de cette régulation. L'établissement de son schéma de principe (Figure 17) met en évidence de nombreuses couches écrites a posteriori censées améliorer l'action du PID. Ces corrections ont notamment été apportées afin de réduire au maximum le temps de montée (par une rampe à 1%), puis de corriger les dépassements importants induits par cette approche rapide.

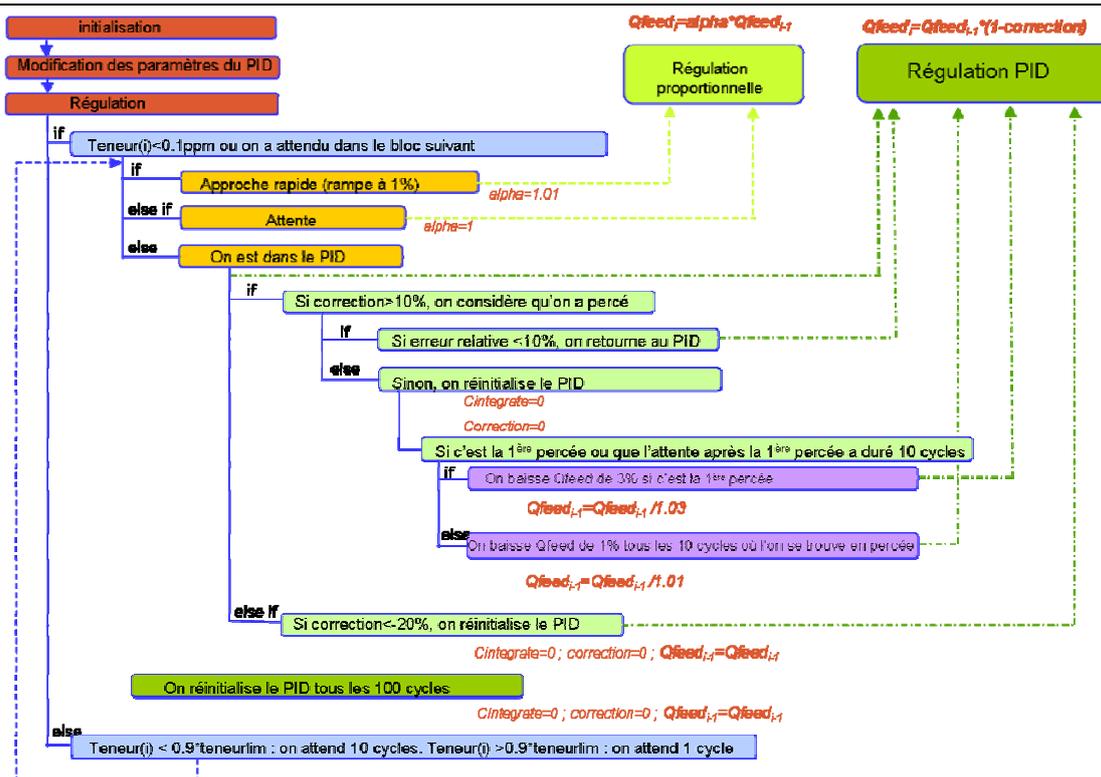


Figure 17 : ancienne régulation du gaz d'alimentation

Si cette approche peut avoir un intérêt lorsqu'une seule convergence est souhaitée, elle ne s'avère pas adaptée à une étude paramétrique. Les nombreuses réinitialisations présentes dans la régulation empêchent le bon fonctionnement du PID et entraînent souvent une divergence des calculs.

Une régulation simplifiée basée sur un PID est donc programmée. Afin d'éviter un dépassement trop important tout en gardant un temps de montée raisonnable, la rampe à 1% (approche rapide) est remplacée par une rampe progressive :

- Tant que l'erreur relative par rapport à la teneur ciblée est inférieure à -99,9%, le débit est augmenté de 1%.
- Entre -99,9% et -90%, le débit est augmenté de 0,5%.
- Entre -90% et -80%, le débit est augmenté de 0,3%
- Entre -80% et -40%, le débit est augmenté de 0,1%
- Au-delà de -40%, c'est le PID qui corrige le débit.

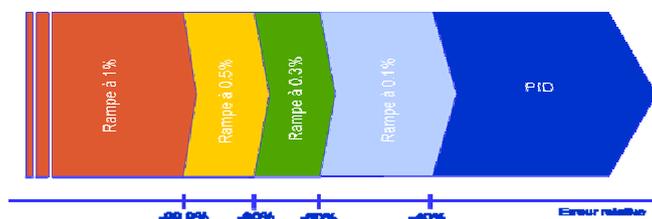


Figure 18 : approche rapide progressive

Le schéma de principe de cette nouvelle régulation est exposé à la Figure 19 :

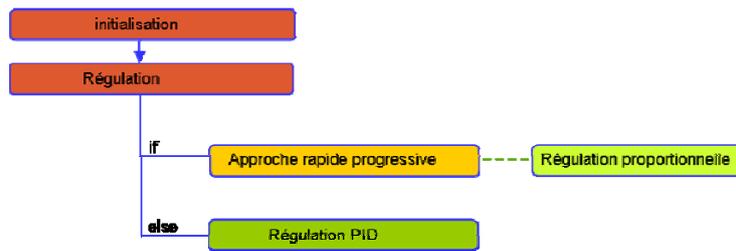


Figure 19 : nouvelle régulation du gaz d'alimentation

Les Figure 20 et Figure 21 ont été obtenus avec l'ancienne puis la nouvelle régulation.

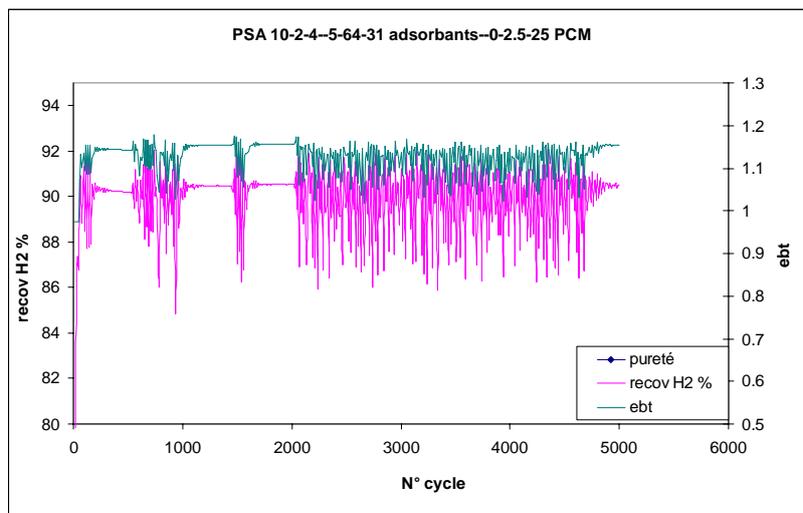


Figure 20 : calcul (10-2-4) avec l'ancienne version

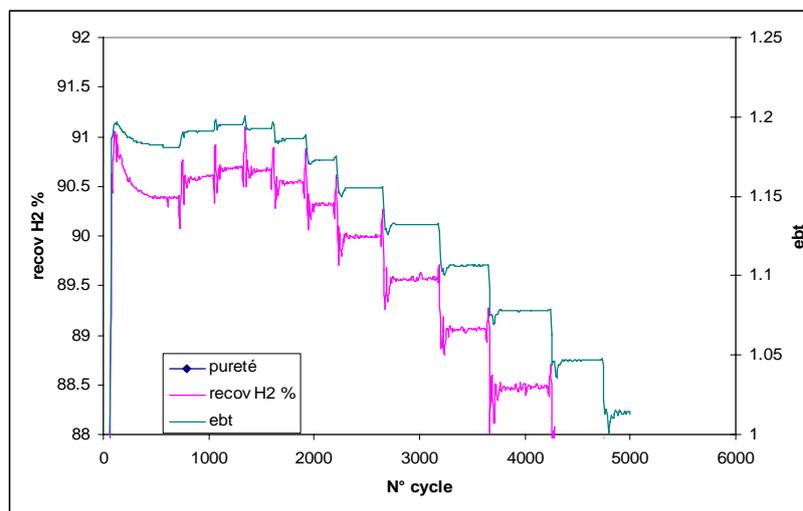


Figure 21 - calcul (10-2-4) avec la nouvelle version

Alors qu'on n'obtenait que 3 convergences, le calcul converge plus d'une dizaine de fois avec la nouvelle régulation.

Cette régulation s'avère efficace pour toutes les simulations, même celles qui ne convergeaient pas avec l'ancienne version. Les convergences après un changement de paramètre s'effectuent plus fréquemment.

4.3. Modification des méthodes d'intégration

Simbad affiche à chaque cycle le pourcentage d'erreur (Err) sur le bilan matière de chaque composant. Ce bilan compare pour un constituant les quantités de gaz qui entrent ($\varphi_{entrant}$) et qui sortent ($\varphi_{sortant}$) au cours d'un cycle. Ces taux d'erreur sont parfois élevés, de l'ordre du pourcent.

$$Err = \frac{|\varphi_{entrant}| - |\varphi_{sortant}|}{|\varphi_{entrant}|} * 100$$

Ces quantités sont calculées en intégrant les flux de matière entrant et sortant des capacités. La méthode d'intégration numérique initialement présente dans le code est une méthode des rectangles décentrés à droite. Cette méthode est la plus simple à mettre en place, mais aussi la plus approximative. Elle a été remplacée par une méthode des trapèzes, plus précise. Un rappel concernant les méthodes d'intégration numérique se trouve en Annexe E.

Le Tableau 2 synthétise les valeurs obtenues avec les 2 méthodes d'intégrations pour un pas de temps égal à 1 seconde.

	CO2	CH4	CO	H2
<i>Rectangle à droite</i>	0.36%	-0.35%	-0.92%	0.11%
<i>trapèze</i>	0.01%	-0.02%	-0.01%	0.09%
% d'amélioration	97%	98%	99%	12%

Tableau 2 : pourcentage d'erreur sur le bilan matière de chaque constituant

La méthode des trapèzes utilisée pour l'intégration des flux de matière dans les capacités semble résoudre les problèmes de bouclage de bilan que l'on rencontrait auparavant.

4.4. Autres tâches réalisées sur le code de calcul

De nombreuses autres améliorations sont apportées au code. Elles corrigent des erreurs, ajoutent de nouvelles fonctionnalités ou optimisent le temps de calcul. On cite notamment :

- Correction d'une erreur dans la discrétisation temporelle
- Ajout d'une fonction permettant un calcul à débit constant
- Correction d'erreurs dans l'écriture des fichiers de sortie
- Modification de la méthode d'inversion des matrices de taille 3*3 et 4*4 (méthode des cofacteurs remplaçant la méthode du pivot de Gauss)

Après chaque modification du code, des tests de non-régression sont effectués avec succès.

Toutes ces modifications sont effectuées sur une version de Simbad en Fortran 77. Parallèlement à mon stage, le code est porté en Fortran 90. La dernière tâche réalisée sur Simbad consiste donc à implémenter les modifications dans cette nouvelle version et de s'assurer qu'il n'y a pas de régression entre ces deux versions.

5 EVALUATION DE L'IMPACT DES PCM SUR LES PERFORMANCES D'UN PSA H₂

Ce chapitre présente les résultats des simulations effectuées dans le cadre de l'amélioration des performances du PSA H₂ lorsque l'on ajoute des matériaux à changement de phase dans les colonnes d'adsorption. Ces résultats étant la propriété d'Air Liquide et confidentiels, seule une partie sera présentée. Les caractéristiques des PCM et les gains obtenus ne seront pas précisés.

5.1. Cycles et conditions opératoires

Le procédé simulé est un PSA H₂ 10-2-4 (10 bouteilles, 2 en production, 4 équilibrages) à haut rendement sur gaz de type SMR (Steam Methane Reforming) issu des procédés de vaporeformage. On suppose que le CO est le constituant dimensionnant (10 ppm dans l'hydrogène produit) et que la présence d'azote peut être négligée. Les bouteilles possèdent trois couches d'adsorbants : un lit d'alumines activées, un lit de charbons actifs et enfin, un lit de zéolites. Des PCM sont mélangés aux adsorbants des 2 derniers lits (Figure 22).

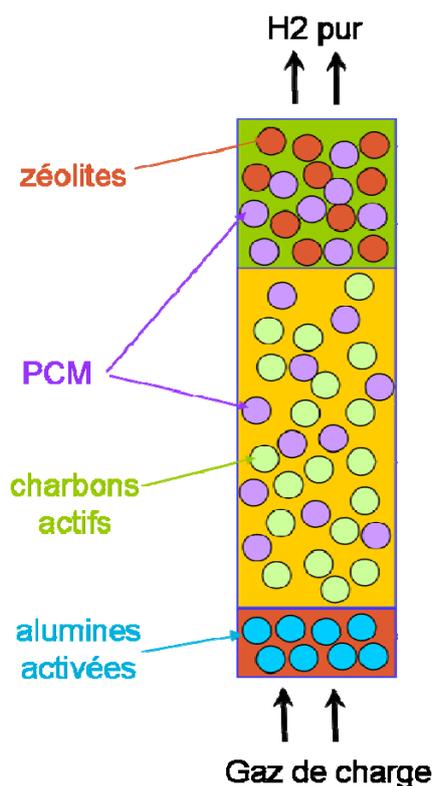


Figure 22 : répartition des adsorbants et des PCM dans une bouteille

Les données process utilisées sont les suivantes :

- Pression d'adsorption : 25 bars
- Pression d'élution : 1.5 bar
- Composition du feed :
 - H₂ : 72 %
 - CO₂ : 20 %
 - CH₄ : 5 %
 - CO : 3 %
- Température feed : 35 °C
- Volume adsorbant : 8.5 m³ (Hauteur/Diamètre =3)
- Température extérieure : 35°C
- Coefficient d'échange à la paroi H_{wall} : 5 W/m²/K
- Adsorbants :
 - Alumine Activée : 5%
 - Charbon Actif : 64%
 - Zéolite : 31 %

On note que dans Simbad on raisonne pour un volume de colonne constant : en ajoutant des PCM, on diminue la quantité d'adsorbants.

5.2. Procédure

Pour déterminer dans chaque cas les meilleures performances du cycle : on réalise des études paramétriques selon la pression intermédiaire (c'est-à-dire le niveau de pression correspondant à la fin du Provide Purge et au début de la décompression à contre-courant) : des calculs sont effectués pour une pression intermédiaire donnée jusqu'à convergence du code, puis la pression intermédiaire est incrémentée et l'opération est renouvelée.

A chaque convergence, le code fournit un rendement (ratio entre la quantité de H₂ traité et la quantité de H₂ purifié) et une productivité (quantité maximale de gaz d'alimentation traité dans un PSA pour un volume d'adsorbants donné). Pour juger des meilleures performances du cycle, on peut obtenir deux optima, l'un correspondant au rendement maximal, l'autre à la productivité maximale.

Dans cette étude, on ne s'intéresse qu'au rendement maximal, les optima de productivité et de rendement étant souvent confondus.

5.3. Résultats des simulations

5.3.1. Cas de référence et cas isotherme

Afin d'évaluer le gain apporté par l'utilisation des matériaux à changement de phase, un cas sans PCM sert de référence. Le rendement est de l'ordre de 90%.

Si les PCM amortissent les variations de température, ils réduisent également la quantité d'adsorbants dans la colonne. Le cas « idéal » recherché est donc un cas isotherme équivalent à des PCM de volume négligeable et d'enthalpie de changement de phase infinie. Ce cas est obtenu avec un coefficient d'échange H_{wall} à la paroi de la bouteille de $10^6 \text{ W/m}^2/\text{K}$.

Les profils de températures maximales, de températures minimales et les battements thermiques correspondants (écart absolu entre ces 2 profils) sont présentés dans les graphes ci-dessous (Figure 23 et Figure 24).

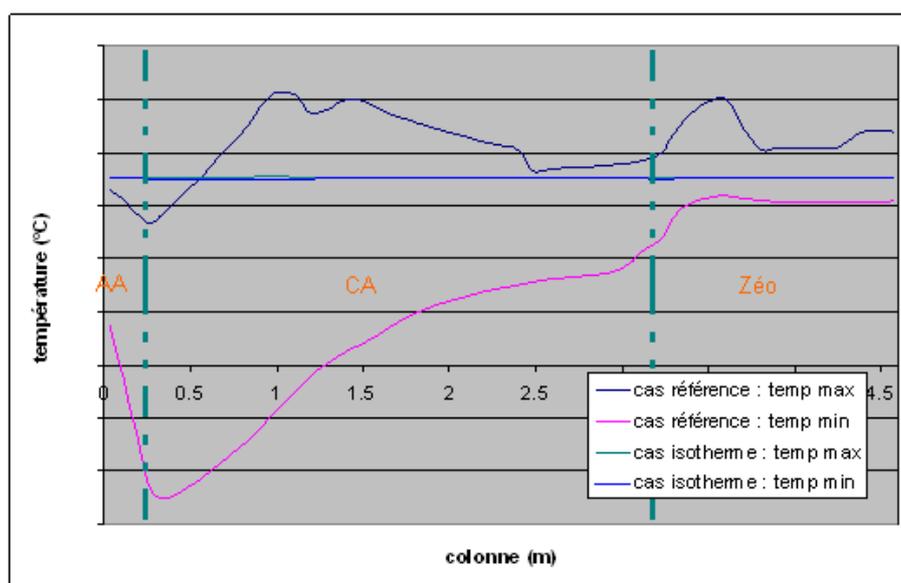


Figure 23 : profil de températures dans un PSA

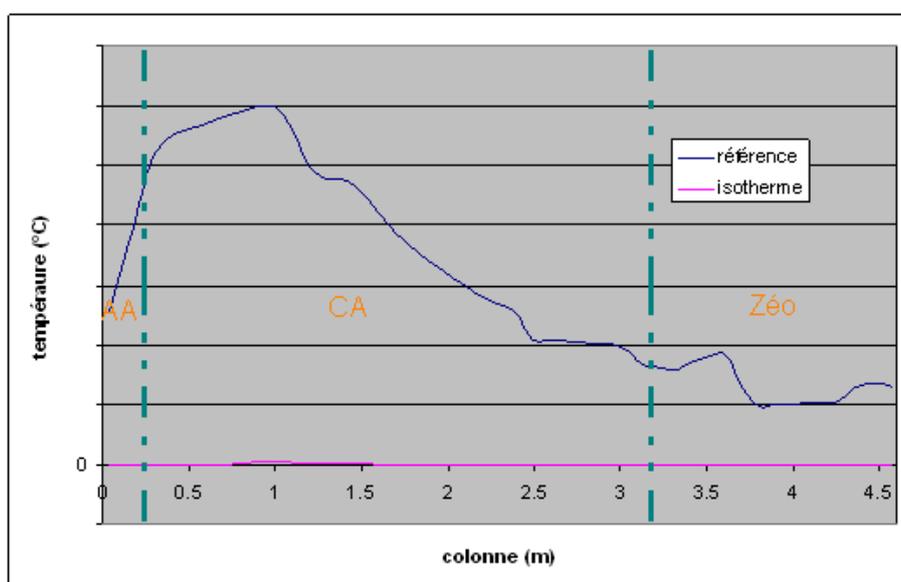


Figure 24 : battements thermiques dans un PSA

Les températures minimales correspondent systématiquement à la fin de l'étape d'Elution. Les points les plus chauds se situent majoritairement pendant l'étape de Production. On remarque cependant un pic de chaleur dans la zéolite ce qui correspond à l'étape de Provide Purge.

5.3.2. Zone d'action des PCM

En superposant la zone de travail des PCM et la zone de battements thermiques du cas de référence (Figure 25), on s'attend à ce que les PCM amortissent les variations de température à la fois dans les Charbons Actifs et dans les Zéolites.

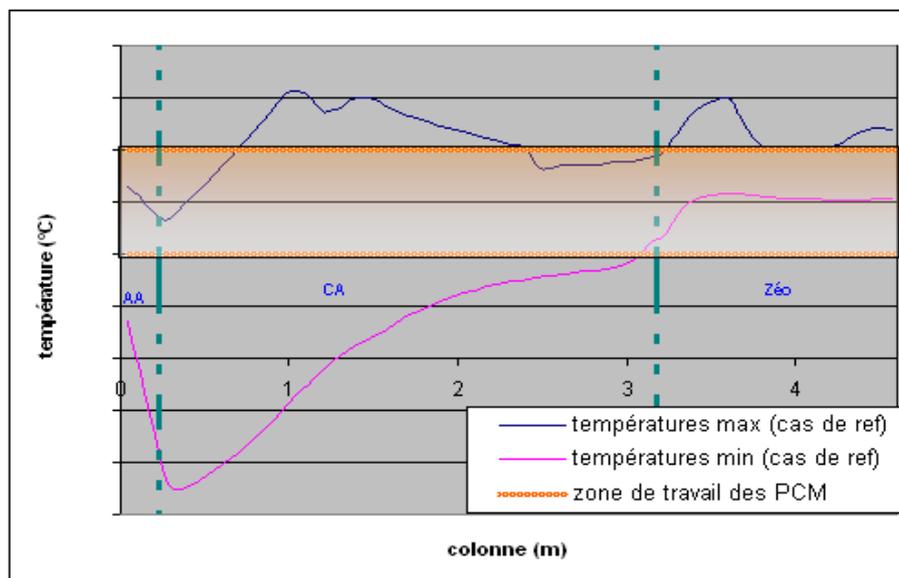


Figure 25 : zone d'action des PCM

Le dimensionnement du lit d'Alumine Activée (seulement présent pour éliminer les traces d'eau qui ne doivent pas atteindre les zéolites qui sont très hydrophile) provenant déjà d'une optimisation, l'effet des PCM dans ce lit n'est pas étudié.

5.3.3. Répartition optimale des PCM dans les lits d'adsorbant

Les PCM absorbent les variations de température. Cependant, ils réduisent également la quantité d'adsorbant dans la colonne et par conséquent la capacité d'adsorption. Les simulations réalisées avec Simbad permettent de déterminer la répartition optimale d'adsorbants et de PCM dans la colonne.

La Figure 26 représente le rendement H_2 selon le taux de PCM dans le lit de charbon actif et dans le lit de zéolite. Afin de respecter le caractère confidentiel des résultats, aucune donnée chiffrée n'est précisée.



Figure 27 : performances du procédé selon la répartition des PCM dans la colonne

Avec peu de PCM dans la colonne, les performances sont déjà améliorées. On remarque que

pour des performances optimales, il est nécessaire de mettre plus de PCM dans le lit de zéolite que dans les charbons actifs.

On obtient la même cartographie pour la productivité. La productivité représentant la quantité de gaz traité par rapport à un volume de bouteille donné, si l'on veut conserver le même débit du gaz d'alimentation, le volume des colonnes d'adsorption doit être réduit. L'ajout de PCM améliore donc le rendement du procédé et réduit le volume total d'une bouteille. Ainsi, l'investissement des matériaux à changement de phase est en partie compensé par une réduction du volume des lits d'adsorbants.

5.4. Etude de sensibilité des caractéristiques des PCM

Le choix des PCM est déterminant pour optimiser le procédé. Une connaissance de l'influence des caractéristiques des PCM sur le PSA permettra par la suite de synthétiser un PCM plus adapté au procédé. Dans cette optique, des études de sensibilité sont réalisées via Simbad. Les points suivants sont traités :

- Influence de l'enthalpie de changement de phase des PCM
- Influence des températures de fusion des PCM
- Influence de la température moyenne des PCM

Les résultats de ces différentes études ne peuvent pas être présentés par respect de l'accord de confidentialité.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les matériaux à changement de phase absorbent une partie des variations de chaleur présentes au sein des PSA. La gestion de ces battements thermiques améliore nettement les performances du procédé. Les PCM permettent une optimisation des PSA sans modifier la technologie déjà en place sur les unités industrielles. En effet, il s'agit juste de remplacer les adsorbants des bouteilles par un mélange d'adsorbants et de PCM.

Les simulations réalisées avec Simbad mettent en évidence une distribution optimale des PCM dans la colonne d'adsorption : il faut plus de PCM dans les zéolites que dans le lit de charbons actifs. De plus, les différentes études de sensibilité réalisées améliorent la connaissance de l'effet des PCM sur les procédés d'adsorption.

Suite à mon stage, une nouvelle version du code Simbad a été diffusée. Cette version prend en compte les matériaux à changement de phase, optimise la convergence du code, améliore le bouclage des bilans de matière et corrige de nombreuses erreurs.

La prochaine étape du projet PSA-H₂ PCM est une confrontation des simulations et de résultats expérimentaux, sur maquette pour commencer puis sur site. Par ailleurs, le code de calcul Simbad se base sur de nombreuses hypothèses. Si certaines s'avèrent vérifiées, l'hypothèse de l'équilibre thermique local entre les phases solide et gazeuse doit être validée expérimentalement. Dans le cas où cette hypothèse aurait un impact significatif sur les performances du procédé, de nouveaux modèles thermiques seront alors étudiés.

REFERENCES

- [1] « *Adsorption - aspects théoriques* » L-M. SUN, F. MEUNIER, *Les techniques de l'ingénieur*.
- [2] « *Adsorption* » R. PAPIN, *Les techniques de l'ingénieur*.
- [3] « *La purification des gaz par le procédé PSA – Procédé et dimensionnement* » G. de SOUZA, *Les techniques de l'ingénieur*.
- [4] « *Physical properties of agglomerated PCM beads* » P. PULLUMBI, *Air Liquide R&D Report*
- [5] « *Simbad – dossier de modélisation* » F. MOLENDI, *Air Liquide R&D Report*
- [6] « *Boucles de régulation – Etude et mise au point* » B. PIGERON, H. MULLOT, A. CHAIX, L. FELIX, Y. AUBERT, *BHALY Autoédition*

ANNEXES

Annexe A : Modification du bilan thermique en présence de PCM

Le bilan d'énergie globale dans la colonne d'adsorbant est donné par l'équation suivante avec la prise en compte de la convection, de la conduction, de l'échange thermique à la paroi, des effets d'échauffement dû à la compression et l'énergie due au changement d'état des PCM :

$$\frac{\partial((\rho C)_{tot} T)}{\partial t} - \varepsilon_{ext} \frac{\partial P}{\partial t} = -(\nabla \cdot (\rho_g C_{pg} u T) - \nabla \cdot (\lambda \nabla T)) + (1 - \tau_{PCM}) \rho_{ADS} \sum_k |\Delta H_k| \frac{\partial \bar{q}_k}{\partial t} + \frac{2h_w}{R_{lit}} (T_w - T) - \tau_{PCM} (1 - \varepsilon_{ext}) \rho_{PCM} \Delta H_{PCM} \frac{\partial q_f}{\partial t}$$

(1)

où

- ρ_g est la densité molaire du mélange ($= C$),
- λ est la conductivité thermique effective du milieu,
- ρ_{lit} la densité apparente du lit,
- ρ_{PCM} la densité des PCM,
- ρ_{ADS} la densité de l'adsorbant dans le lit,
- ε_{ext} la porosité extragranulaire des PCM,
- τ_{PCM} le taux de PCM dans la colonne,
- ΔH_{PCM} l'enthalpie de changement de phase de PCM,
- q_f la fraction massique de PCM fondu,
- ΔH_k la chaleur d'adsorption du constituant k ,
- h_w le coefficient d'échange thermique à la paroi,
- R_{lit} le rayon de la colonne,
- T_w la température de la paroi
- $(\rho C)_{tot}$ la capacité thermique totale.

La densité apparente du lit est une moyenne de la densité d'adsorbant et de PCM dans la colonne :

$$\rho_{lit} = (1 - \tau_{PCM}) \rho_{ADS} + \tau_{PCM} (1 - \varepsilon_{ext}) \rho_{PCM} \quad (2)$$

On définit l'enthalpie de changement de phase par taux de PCM dans la colonne par :

$$\Delta H_{PCM}^* = \frac{\tau_{PCM} (1 - \varepsilon_{ext}) \rho_{PCM} \Delta H_{PCM}}{\rho_{lit}} \quad (3)$$

La capacité thermique totale $(\rho C)_{tot}$ est définie par :

$$(\rho C)_{tot} = \varepsilon \rho_g C_{pg} + \rho_{lit} C_{ps_{base}} + (1 - \tau_{PCM}) \rho_{ADS} \sum_k q_k C_{pg} \quad (4)$$

où C_{pg} et $C_{ps_{base}}$ sont respectivement les capacités calorifiques du gaz et du solide. Ces valeurs sont considérées comme constantes, c'est-à-dire indépendante de la température, des

concentrations molaires, de l'espace et du temps.

$C_{ps_{base}}$ est la capacité calorifique du lit composé d'adsorbant et de PCM. On parle de ligne de base. Il se calcule par :

$$C_{Pbase} = \frac{(1 - \tau_{PCM})\rho_{ADS}C_{Ps_{ads}} + \tau_{PCM}(1 - \varepsilon_{ext})\rho_{PCM}C_{Ps_{pcm}}}{\rho_{lit}} \quad (5)$$

La quantité de PCM fondue dépend de la température du PCM à l'instant t. Ainsi, sa variation vaut :

$$\frac{\partial q_f}{\partial t} = \frac{\partial q_f}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (6)$$

On va modéliser la variation de la fraction massique de PCM fondu selon la température par une fonction f dont $\int_{-\infty}^{+\infty} f(T)dT = 1$. f est homogène à l'inverse d'une température :

$$\frac{\partial q_f}{\partial T} = f(T) \quad (7)$$

La pression P est reliée à la concentration totale C et à la température T par la relation :

$$P = CR_{pg}T \quad (8)$$

D'où

$$\frac{\partial P}{\partial t} = R_{pg}T \frac{\partial C}{\partial t} + R_{pg}C \frac{\partial T}{\partial t} = R_{pg}T \sum_k \frac{\partial c_k}{\partial t} + R_{pg}C \frac{\partial T}{\partial t} \quad (9)$$

Le membre de gauche de l'équation (1) se réécrit donc :

$$\frac{\partial((\rho C)_{tot}T)}{\partial t} - \varepsilon_{ext} \frac{\partial P}{\partial t} = T \frac{\partial(\rho C)_{tot}}{\partial t} + (\rho C)_{tot} \frac{\partial T}{\partial t} - \varepsilon_{ext} (R_{pg}T \sum_k \frac{\partial c_k}{\partial t} + R_{pg}C \frac{\partial T}{\partial t}) \quad (10)$$

Compte tenu de ces éléments, (1) prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} & T \varepsilon_{ext} C_{pg} \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \tau_{PCM})\rho_{ADS}T \left(C_{pg} \sum_k \frac{\partial q_k}{\partial t} \right) + \left(\varepsilon_{ext}\rho_g C_{pg} + \rho_{lit}C_{ps_{base}} + (1 - \tau_{PCM})\rho_{ADS} \sum_k q_k C_{pg} \right) \frac{\partial T}{\partial t} \\ & - \varepsilon_{ext} (R_{pg}T \sum_k \frac{\partial c_k}{\partial t} + R_{pg}C \frac{\partial T}{\partial t}) \\ & = -(\nabla \cdot (\rho_g C_{pg} u T) - \nabla \cdot (\lambda \nabla T)) + (1 - \tau_{PCM})\rho_{ADS} \sum_k |\Delta H_k| \frac{\bar{q}_k}{\partial t} + \frac{2h_w}{R_{lit}} (T_w - T) \\ & - \tau_{PCM}(1 - \varepsilon_{ext})\rho_{PCM} \Delta H_{PCM} f(T) \frac{\partial T}{\partial t} \end{aligned} \quad (11)$$

Que l'on peut réécrire :

$$\left[\rho_{lit} \left(C_{ps_{bsae}} + \Delta H_{PCM}^* f(T) \right) + (1 - \tau_{PCM}) \rho_{ADS} \sum_k q_k C_{pg} + \varepsilon_{ext} C (C_{pg} - R_{pg}) \right] \frac{\partial T}{\partial t}$$

$$= -(\nabla \cdot (\rho_g C_{pg} \mathbf{u} T) - \nabla \cdot (\lambda \nabla T)) + (1 - \tau_{PCM}) \rho_{ADS} \sum_k |\Delta H_k| \frac{\partial \bar{q}_k}{\partial t} + \frac{2h_w}{R_{lit}} (T_w - T) \quad (12)$$

$$- (T \varepsilon_{ext} C_{pg} \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \tau_{PCM}) \rho_{ADS} T C_{pg} \sum_k \frac{\partial q_k}{\partial t} - \varepsilon_{ext} R_{pg} T \sum_k \frac{\partial c_k}{\partial t})$$

On définit alors une capacité calorifique équivalente qui modélise le comportement du PCM dans la colonne. Cette capacité est artificielle et n'a pas de sens physique.

$$C_{ps_{TOT}}(T) = C_{ps_{bsae}} + \Delta H_{PCM}^* f(T) \quad (13)$$

Annexe B : Procédure de validation des écritures des modèles PCM dans Simbad

• Validation de la température d'équilibre dans Simbad

On cherche ici à évaluer analytiquement la température du front de chaleur, température que l'on appellera par la suite T_p pour « température de plateau », également nommée température d'équilibre. On note u_{th} et u_{FM} les vitesses respectives des fronts chaleur et de matière. On distingue 4 cas :

- Le cas où le front de chaleur progresse beaucoup plus rapidement que le front de matière ($u_{th} \gg u_{FM}$)
- Le cas où le front de matière progresse beaucoup plus rapidement que le front de chaleur ($u_{th} \ll u_{FM}$)
- Le cas où le front de matière est plus rapide que le front de chaleur ($u_{th} < u_{FM}$)
- Le cas où le front de matière est plus lent que le front de chaleur ($u_{th} > u_{FM}$)

Seuls les 2 premiers cas possèdent une solution analytique.

➤ Cas où $u_{th} \gg u_{FM}$

On considère une colonne d'adsorbant à un instant t inférieur au temps de percée.

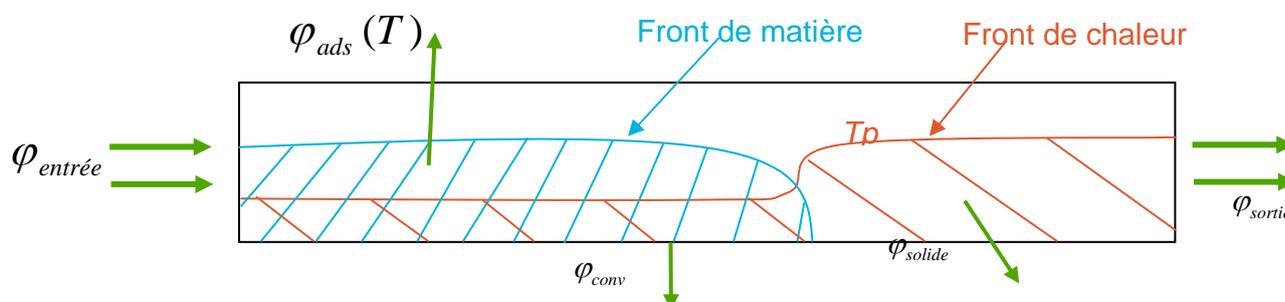


Figure 28 : schéma des fronts de matière et de chaleur dans la colonne à l'instant t

Le bilan d'énergie global dans la colonne est donné par l'équation suivante avec la prise en compte de la convection, de l'échauffement du gaz, de l'adsorption et de l'échauffement du corps solide. On néglige la conduction.

$$\varphi_{sortie} + \varphi_{conv} + \varphi_{solide} = \varphi_{entrée} + \varphi_{ads}$$

$$\text{Avec } \begin{cases} \varphi_{sortie} - \varphi_{entrée} = C_{Pg} t \frac{D}{V_m} ((1-Y)T_p - T_e) \\ \varphi_{conv} = -2\pi R t h_w ((T_{ext} - T_e)x - (T_{ext} - T_p)(L-x)) \\ \varphi_{solide} = \pi R^2 (L-x) \rho_{ads} C_{Ps} (T_p - T_e) \\ \varphi_{ads} = \Delta H Q_{ads}(T_e) \pi R^2 x \rho_{ads} \end{cases}$$

Où :

C_{Pg}	$J/mol/K$	Capacité calorifique du gaz
t	s	Temps
D	Nl/min	Débit d'entrée
T_p	K	Température de plateau
T_e	K	Température d'entrée
T_{ext}	K	Température extérieure
R	m	Rayon de la colonne
L	m	Longueur de la colonne
x	m	Position du front de matière
ΔH	J/mol	Enthalpie d'adsorption
$Q_{ads}(T_e)$	mol/g	Quantité adsorbée à l'équilibre
ρ_{ads}	kg/m^3	Masse volumique de l'adsorbant
M_{ads}	g	Masse d'adsorbant dans la colonne
C_{Ps}	$J/kg/K$	Capacité calorifique du lit
Y		Teneur en impureté
V_m	l/mol	Volume molaire
h_w	$W/m^2/K$	Coefficient de convection

A partir du bilan précédent, on peut trouver une formule explicite pour la température d'équilibre puisque la quantité adsorbée s'exprime en fonction de T_e :

$$T_{eq}(x(t), t) = \frac{\Delta H Q_{ads}(T_e) \rho_{ads} \pi R^2 x + 2\pi R h_w (T_{ext} L - T_e x) t + C_{Pg} \frac{D}{V_m} T_e t + C_{Ps} \rho_{ads} \pi R^2 (L - x) T_e}{2\pi R h_w (L - x) t + C_{Ps} \rho_{ads} \pi R^2 (L - x) + C_{Pg} \frac{D}{V_m} (1 - Y) t}$$

Le temps de percée moyen se calcule par la formule suivante :

$$t_p = \frac{Q_{ads}(T_e) M_{ads}}{DY}$$

Ce qui nous permet de connaître la vitesse de propagation du front de matière u_{FM} :

$$u_{FM} = \frac{L}{t_p}$$

Et donc la localisation de ce front à l'instant t :

$$x(t) = u_{FM} t$$

La quantité adsorbée est calculée à partir du modèle de Langmuir.

Les résultats de simulation Simbad sont directement comparés à ces solutions analytiques.

➤ Cas où $u_{th} \ll u_{FM}$

On se place dans le cas où le front de matière progresse beaucoup plus rapidement que le front de chaleur. Ce cas est obtenu par exemple lorsque la capacité calorifique du gaz est faible devant

la capacité calorifique du solide.

On considère une colonne d'adsorbant au temps de percée t_p (Figure 29).

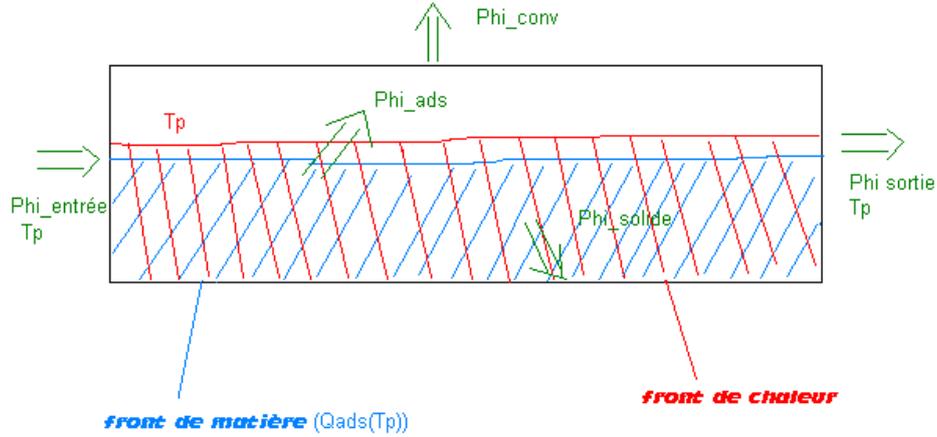


Figure 29 : progression des fronts de matière et de chaleur dans la colonne au temps de percée

Le bilan d'énergie global dans la colonne est donné par l'équation suivante avec la prise en compte de la convection, de l'échauffement du gaz, de l'adsorption et de l'échauffement du corps solide. On néglige la conduction.

$$\varphi_{\text{sortie}} + \varphi_{\text{conv}} + \varphi_{\text{solide}} = \varphi_{\text{entrée}} + \varphi_{\text{ads}}$$

Avec

$$\begin{cases} \varphi_{\text{sortie}} - \varphi_{\text{entrée}} = -C_{Pg} t_p \frac{D}{V_m} Y T_p \\ \varphi_{\text{conv}} = -2\pi R t_p h_w (T_{\text{ext}} - T_p) L \\ \varphi_{\text{solide}} = M_{\text{ads}} C_{Ps} (T_p - T_e) \\ \varphi_{\text{ads}} = \Delta H Q_{\text{ads}} (T_p) M_{\text{ads}} \end{cases}$$

Où :

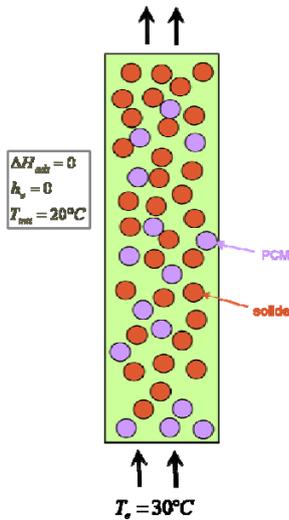
C_{Pg}	$J/mol/K$	Capacité calorifique du gaz
t_p	s	Temps de percée
D	Nl/min	Débit d'entrée
T_p	K	Température de plateau
T_e	K	Température d'entrée
T_{ext}	K	Température extérieure
R	m	Rayon de la colonne
L	m	Longueur de la colonne
ΔH	J/mol	Enthalpie d'adsorption
$Q_{\text{ads}} (T_p)$	mol/g	Quantité adsorbée à l'équilibre
M_{ads}	g	Masse d'adsorbant dans la colonne
C_{Ps}	$J/kg/K$	Capacité calorifique du lit
Y		Teneur en impureté
V_m	l/mol	Volume molaire
h_w	$W/m^2/K$	Coefficient de convection

Q_{ads} est calculé avec la même équation que dans le cas précédent, mais à la température T_p .

Contrairement au cas précédent, la résolution du bilan d'énergie n'est pas explicite. On utilisera le solveur d'Excel afin de déterminer le T_p qui permet le bilan d'énergie.

Les résultats de simulation Simbad sont directement comparés à ces solutions analytiques.

• **Validation de l'énergie stockée lors du changement de phase**



On cherche ici à évaluer l'énergie emmagasinée lors de l'utilisation de matériaux à changement de phase. Pour cela, on considère une colonne adiabatique (pas d'échange de chaleur avec l'extérieur) constituée de PCM et d'un solide qui ne possède pas de propriété d'adsorption. Sa température est initialement de 20°C. On fait circuler un gaz dont la température d'entrée est 30°C.

Calcul théorique

Un bilan d'énergie effectué sur la colonne en négligeant l'échauffement du gaz (hypothèse vérifiée) nous donne :

$$\Delta E = \Delta H_{PCM} M_{PCM} + M_{ads} C_{P_s} (T_e - T_{init}) + M_{PCM} C_{P_{PCM}} (T_e - T_{init})$$

Figure 30 : colonne d'adsorption

Avec

ΔE	Energie stockée lors du changement de phase	J
ΔH_{PCM}	Chaleur latente de changement de phase	J/kg
M_{PCM}	Masse de PCM	kg
M_{ads}	Masse de solide	kg
C_{P_s}	Capacité calorifique du solide	$J/kg/K$
$C_{P_{PCM}}$	Capacité calorifique du PCM	$J/kg/K$
T_e	Température d'entrée	K
T_{init}	Température initiale de la colonne	K

Simulation

Du côté de la simulation numérique, Simbad fournit comme résultat à chaque pas de temps la température à l'entrée et à la sortie de la colonne.

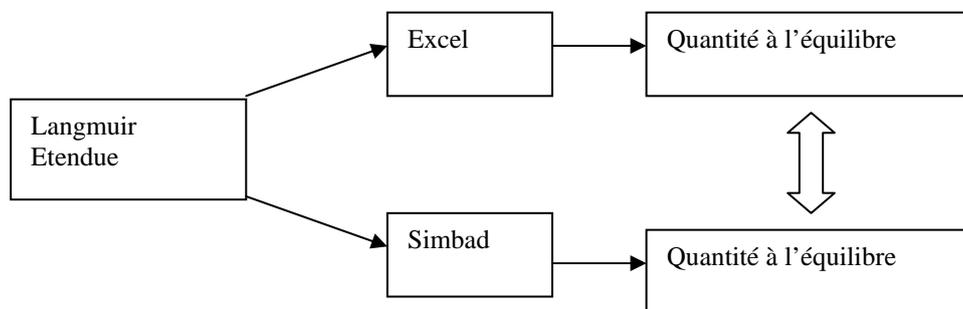
Le débit du gaz est supposé constant. La colonne étant adiabatique, son bilan thermique s'écrit :

$$\Delta E = \frac{D}{V_m} C_{P_g} \int_0^{t_f} (T_{entrée}(t) - T_{sortie}(t)) dt$$

ΔE	Energie stockée lors du changement de phase	J
C_{pg}	Capacité calorifique du gaz	$J/mol/K$
$T_{entrée}$	Température d'entrée	K
T_{init}	Température initiale de la colonne	K
V_m	Volume molaire	l/mol
D	Débit d'entrée	Nl/min

- **Validation des quantités adsorbées en prenant en compte les PCM**

On vérifie que la quantité adsorbée calculée par Simbad via le modèle de Langmuir Etendue est bien écrit dans le code lorsque l'on prend l'on ajoute des PCM. Pour cela, le modèle des quantités adsorbées est programmé dans une feuille Excel et comparé au calcul Simbad.



La durée de chaque essai était conditionnée par l'obtention de l'équilibre :

- Teneur sortie = Teneur entrée
- T°C à chaque maille du lit = T°C entrée

Dans la version de Simbad utilisée, la masse totale est entrée (ads + PCM). On accède ensuite à la masse d'adsorbant à l'aide de la formule suivante :

$$M_{ads} = \frac{(1 - \tau_{PCM}) \rho_{ads} M_{TOT}}{(1 - \tau_{PCM}) \rho_{ads} + (1 - \varepsilon_{ext}) \rho_{PCM} \tau_{PCM}}$$

- **Vérification du remplissage des volumes morts en présence de PCM**

On vérifie dans cette partie que le remplissage des volumes morts de la colonne liés aux différentes porosités s'effectue correctement lorsqu'on est en présence de PCM. Pour cela, on réalise une percée d'un gaz comprenant des impuretés en CO2 dans une colonne adiabatique composée de solide et de PCM. Il n'y a pas de propriétés d'adsorption.

Calcul théorique

Théoriquement, on connaît la porosité totale de la colonne ainsi que son volume total. La

teneur en impuretés étant fixée, le volume de CO₂ dans la colonne une fois la percée réalisée est donc connu :

$$V_{CO_2} = V_{TOT} \varepsilon_{TOT} Y_{CO_2}$$

ε_{TOT} représente les volumes vides de la colonne. Il est défini par :

$$\varepsilon_{TOT} = \varepsilon_{ext} + (1 - \varepsilon_{ext}) \varepsilon_{pore} (1 - \tau_{PCM}) + (1 - \varepsilon_{ext}) \varepsilon_{pore_PCM} \tau_{PCM}$$

V_{CO_2}	Volume de CO ₂ dans la colonne	cm^3
V_{TOT}	Volume total de la colonne	cm^3
P	Pression	bar
P_{ref}	Pression de référence	bar
T_{ref}	Température de référence	K
T	Température d'entrée	K
Y_{CO_2}	Frac. Mol. de impureté	
ε_{TOT}	Porosité totale	
ε_{ext}	Porosité extragranulaire	
ε_{pore}	Porosité macropore dans le solide	
ε_{pore_PCM}	Porosité macropore dans le PCM	
τ_{PCM}	Taux de PCM dans la colonne	

Simulation

Simbad fournit comme résultat la fraction molaire de CO₂ à toutes les mailles et à chaque pas de temps.

On supposera que le débit du gaz est constant le long de la colonne. Ainsi, le volume de CO₂ dans la colonne à la fin de la percée est :

$$V_{CO_2} = D \int_0^{t_f} (Y_s(t) - Y_e(t)) dt$$

V_{CO_2}	Volume de CO ₂ dans la colonne	cm^3
D	Débit en entrée	Ncc/s
$Y_s(t)$	Frac. Mol. de l'impureté en sortie de colonne	
$Y_e(t)$	Frac. Mol. de l'impureté en entrée de colonne	

Annexe C : Critère de convergence

- **Critère de tolérance**

Au cycle k , un calcul est considéré comme convergé lorsque l'écart relatif entre la moyenne sur plusieurs cycles (M_k) et la valeur instantanée (u_k) d'une variable est inférieur à un critère de tolérance (ε) donné pendant 100 cycles consécutifs.

$$\frac{|M_k - u_k|}{M_k} \leq \varepsilon$$

- **Moyennes pondérées**

Si $k = 1$,

$$M_1 = u_1$$

Si $2 \leq k < 100$,

$$M_k = \frac{(k-1)M_{k-1} + u_k}{k}$$

Si $k \geq 100$,

$$M_k = \frac{99M_{k-1} + u_k}{100}$$

- **Moyennes glissantes**

! Pendant les 100 premiers cycles, on sauvegarde les valeurs dans un tableau (phase d'initialisation)

Si $1 \leq k < 100$

$$savvaleur(k) = u_k$$

! Lorsque le tableau est rempli de 100 valeurs, on calcul la moyenne

Pour $k = 100$

$$M_k = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^{100} savvaleur(i)$$

! Lorsque l'initialisation est réalisée, on remplace la première valeur du tableau par la nouvelle, et on recalcule la moyenne. On recommence au cycle suivant avec la seconde valeur, etc...

Si $k > 100$

$$pointeur = \text{mod}(k, 100)$$

! colonne du vecteur où la valeur est affectée

$$valeur = M_{k-1} - \frac{savvaleur(pointeur)}{100}$$

! on sort la valeur de la moyenne

$$savvaleur(pointeur) = u_k$$

! on remplace l'ancienne valeur par la nouvelle

$$M_k = valeur + \frac{u_k}{100}$$

! on calcule la nouvelle moyenne

Annexe D : Principe de la régulation PID dans Simbad

Un régulateur PID corrige une variable afin de se rapprocher le plus rapidement et le plus précisément d'une consigne. Le système est régulé à l'aide de 3 actions : une correction Proportionnelle, une correction Intégrale et une correction Dérivée.

- **Correction PID et formules numériques**

Dans le cas qui nous intéresse, on cherche à atteindre une teneur ciblée en sortie de colonne. Pour cela, on varie le débit du gaz d'alimentation.

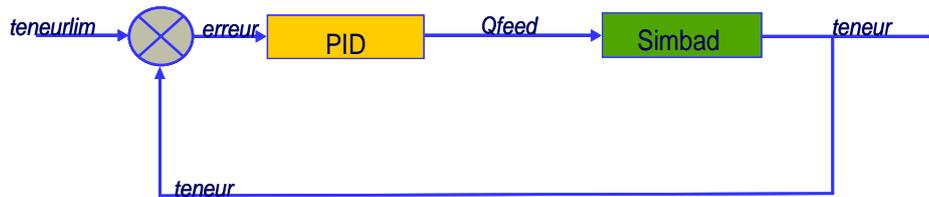


Figure 31: boucle de régulation PID

L'erreur considérée (ε) est donc l'erreur relative de la teneur au cycle i par rapport à la teneur ciblée ($teneur_{lim}$). La teneur au cycle i ($teneur_i$) peut-être soit la teneur en sortie de colonne au cycle précédent, soit la moyenne de la teneur en fin d'étape sur plusieurs cycles.

La correction PID va s'appliquer au débit du gaz d'alimentation ($Qfeed$). Elle s'écrit :

$$correction = C_{prop} * \varepsilon + C_{int} * \int \varepsilon dt + C_{der} * \frac{d\varepsilon}{dt}$$

On écrit alors pour le cycle i :

$$\begin{cases} \varepsilon_i = \frac{teneur_i - teneur_{lim}}{teneur_{lim}} \\ correction_i = C_{prop} * \varepsilon_i + C_{int} * \sum_i \varepsilon_i + C_{der} * (\varepsilon_i - \varepsilon_{i-1}) \\ Qfeed_i = Qfeed_{i-1} (1 - correction_i) \end{cases}$$

On remarque que la correction intégrale somme toutes les erreurs précédentes.

- **Explication de chacun des termes et de leurs actions prédominantes**

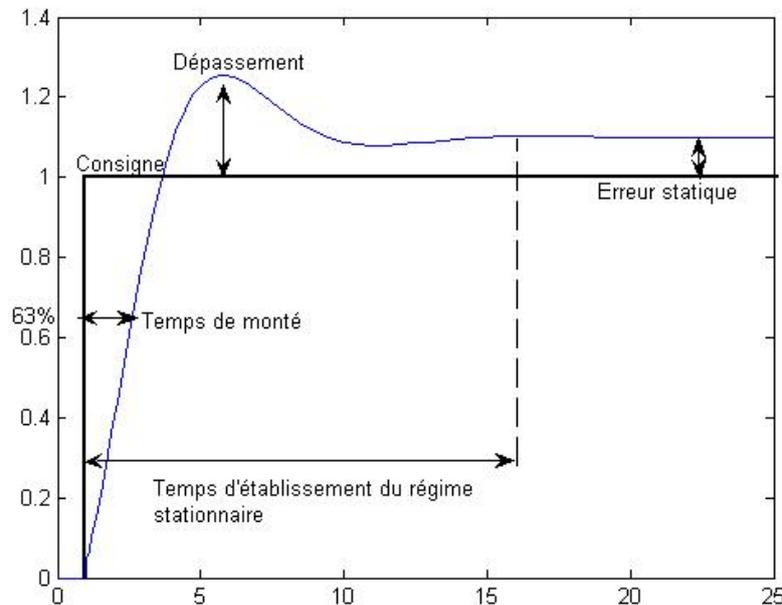


Figure 32 - Principe d'un régulateur PID

La correction Proportionnelle permet d'arriver rapidement à la consigne. Elle diminue donc le temps de montée. Cependant, le dépassement est important.

$$correction = C_{prop} * \varepsilon$$

La correction Intégrale annule l'erreur statique, mais le dépassement est important et l'établissement du régime stationnaire est allongé.

$$correction = C_{int} * \int \varepsilon dt$$

La correction Dérivée diminue le temps d'établissement du régime stationnaire et le dépassement.

$$correction = C_{der} * \frac{d\varepsilon}{dt}$$

Annexe E : Méthodes d'intégration numérique

- **Méthode des rectangles décentrés à droite**

On cherche à évaluer l'intégrale d'une fonction f sur un intervalle $[a,b]$: $\int_a^b f(t)dt$. En discrétisant ce segment en N intervalles, on a : $\int_a^b f(t)dt = \sum_{k=1}^N \int_{t_{k-1}}^{t_k} f(t)dt$.

Dans la méthode des rectangles décentrés à droite, on approxime l'intégrale par $\int_{t_{k-1}}^{t_k} f(t)dt \approx (t_k - t_{k-1})f(t_k)$.

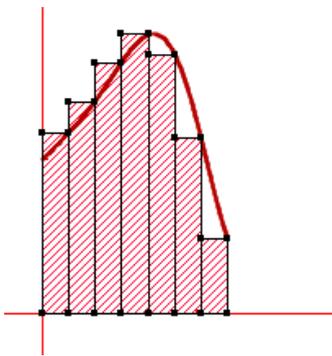


Figure 33 : méthode des rectangles décentrés à droite

Ce qui nous donne :

$$\int_a^b f(t)dt \approx \sum_{k=1}^N (t_k - t_{k-1})f(t_k)$$

Géométriquement, cela signifie que l'on approche l'intégrale de f par l'aire hachurée en rouge sur le graphe ci-contre (Figure 33).

- **Méthode des trapèzes**

Dans la méthode des trapèzes, on approxime l'intégrale par $\int_{t_{k-1}}^{t_k} f(t)dt \approx (t_k - t_{k-1}) \frac{f(t_k) + f(t_{k-1})}{2}$.

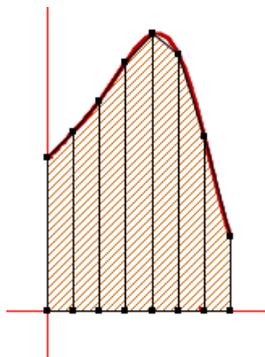


Figure 34 : méthode des trapèzes

Ce qui nous donne :

$$\int_a^b f(t)dt \approx \sum_{k=1}^N (t_k - t_{k-1}) \frac{f(t_k) + f(t_{k-1})}{2}$$

Géométriquement, cela signifie que l'on approche l'intégrale de f par l'aire hachurée en orange sur le graphe ci-contre (Figure 34).