



**HAL**  
open science

# Adsorption de gaz modulée en température par des éléments thermoélectriques à effet Peltier

Marc Bonnissel

► **To cite this version:**

Marc Bonnissel. Adsorption de gaz modulée en température par des éléments thermoélectriques à effet Peltier. Chimie. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1997. Français. NNT : 1997INPL095N . tel-01750933

**HAL Id: tel-01750933**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750933>**

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



## 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. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

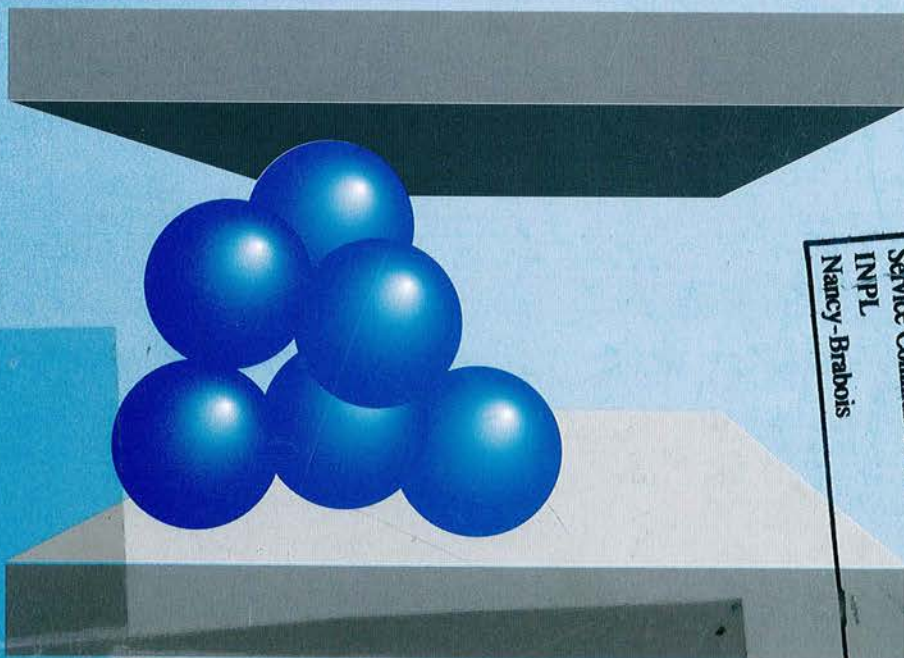
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

97INPL095N

# Adsorption de gaz modulée en température par des éléments thermoélectriques à effet Peltier



Service Commun de la Documentation  
INPL  
Nancy - Brabois

  
D 136 003307 7

Marc Bonnissel

INPL • 1997



136003307 7

97 INPL OSSN

[M]1997 BONNISSEL, M.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES  
INDUSTRIES CHIMIQUES

LABORATOIRE DES SCIENCES DU GENIE  
CHIMIQUE

THESE

présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE  
LORRAINE

pour l'obtention du titre de  
Docteur de l'INPL

Spécialité : GENIE DES PROCEDES

par

Marc BONNISSEL

Ingénieur ENSIC

Sujet :

ADSORPTION DE GAZ MODULEE EN  
TEMPERATURE PAR DES ELEMENTS  
THERMOELECTRIQUES À EFFET PELTIER

Soutenue le 1<sup>er</sup> Octobre 1997

Jury

Président

D. TONDEUR

Rapporteurs

G. BARON

B. SPINNER

Examineurs

R. LEBEC

L. LUO

L.M. SUN

Service Commun de la Documentation  
INPL  
Nancy-Brabois

## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer à mes directeur et co - directeur de thèse D. Tondeur et L. Lingai toute ma gratitude pour l'encadrement et les conseils qu'ils n'ont pas cessés de me prodiguer tout au long de ma thèse et de la confiance qu'ils m'ont témoigné dans cette entreprise.

Je remercie le Professeur G. V. Baron de l'Université Libre de Bruxelles et le Professeur B. Spinner de IMP de Perpignan de s'être intéressés aux résultats de cette étude et d'avoir accepté la charge de rapporteur.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Messieurs R. Lebec du Groupement de Recherche de Lacq et L.M. Sun de la société Air Liquide de nous faire l'honneur de participer au jury de thèse et d'avoir bien voulu porter leur attention sur ce travail.

En ce qui concerne la conception du montage expérimental je remercie les Professeurs H. Scherrer et S. Scherrer de l'Ecole des Mines de Nancy ainsi que le Professeur A. Degiovanni du LEMTA (Nancy) pour leurs conseils pour l'utilisation des modules thermoélectriques.

En ce qui concerne le composite adsorbant je remercie le Professeur B. Spinner pour nous avoir conseillé l'emploi du graphite expansé pour réaliser un composite adsorbant à forte conductivité thermique ainsi que Mr S. Stemmelin et Mme I. Philippi du LEMTA pour nous avoir permis de réaliser les mesures de perméabilité et de diffusivité thermique sur des échantillons de graphite. Je remercie aussi Mr B. Robert pour avoir réalisé les échantillons de graphite. Je remercie également Mr M. Bouroukba du LTCA qui a réalisé des mesures de capacité calorifique sur des échantillons de graphite ainsi que Mr J.F. Remy pour l'étude de la porosité du graphite.

Pour la réalisation du montage expérimental, je remercie Mr L.M. Vincent ainsi que Mr C. Tondeur pour avoir conçu et réalisé le système d'acquisition de données. Je remercie également Mr C. Grandjean pour avoir réalisé les alimentations électriques utilisées dans le montage ainsi que pour m'avoir permis d'emprunter ses outils pour modifier le montage expérimental. Je remercie également toute l'équipe de l'atelier du LSGC pour avoir réalisé la colonne d'adsorption ainsi que pour leur accueil.

Mes derniers remerciements vont à Mme Chanel, à Mr Bailly, à Mr Grevillot, ainsi qu'à tous mes collègues de laboratoire qui m'ont épaulés pendant la réalisation de ce travail.

## AVANT PROPOS

Le travail présenté ici a été réalisé au sein du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC), dans le groupe Génie des Séparations en Milieux Poreux (GSMP), sous la direction de L. Luo et D. Tondeur.

La thèse est consacrée à la réalisation et à la modélisation de cycles rapides d'adsorption modulée en température (RTSA)<sup>1</sup>.

L'objectif de cette étude est de réaliser, par intensification des transferts thermiques, des cycles d'adsorption/désorption modulées en température en lit fixe de quelques dizaines de minutes. Dans les systèmes classiques de tels cycles durent plusieurs heures. Les systèmes de cycles rapides permettent, par une utilisation plus efficace du matériau actif de réduire significativement l'inventaire d'adsorbant.

Actuellement les procédés d'adsorption modulée en température sont réservés, du fait de leur grande taille à des applications industrielles de purification ou de séparation de gaz. Des procédés compacts d'adsorption modulée en température permettraient d'élargir le champ d'applications de ce type de procédé à des systèmes mobiles, embarqués ou portables.

La réalisation de tels procédés impose des modifications des systèmes classiques tant sur le plan des matériaux adsorbants que sur les systèmes d'apport et de prélèvement de chaleur. En effet, la plupart des procédés classiques utilisent des matériaux adsorbants granulaires qui présentent, sous forme de lit, une faible conductivité thermique et des systèmes de chauffage et de refroidissement basés sur le passage d'un gaz chaud ou froid.

Dans cette étude, nous utilisons de modules thermoélectriques pour chauffer et refroidir le lit d'adsorbant. Les modules thermoélectriques, pompes à chaleur sans pièces mobiles, sont actuellement utilisés pour réaliser des systèmes réfrigérés portables de petites dimensions, ainsi que des instruments de mesures précis destinés au laboratoire. Leur utilisation dans le génie de procédés et en particulier à l'adsorption de gaz est une nouveauté.

Cependant, l'emploi de modules thermoélectriques ne suffit pas à réaliser l'intensification des transferts thermiques, il est aussi nécessaire d'augmenter la conductivité thermique des lits de particules d'adsorbant. De nombreuses études sont réalisées dans le monde pour essayer d'augmenter la conductivité thermique des milieux poreux sans trop modifier par ailleurs les propriétés de perméabilité et de capacité d'adsorption ou de réaction chimique. Nous présentons dans cette étude un nouveau composite adsorbant développé au laboratoire.

L'étude porte sur plusieurs sujets : le comportement thermique des modules thermoélectriques, la réalisation et la caractérisation d'un nouveau composite adsorbant présentant une grande conductivité thermique, la combinaison de ces deux dispositifs en vue de réaliser des opérations d'adsorption.

Cette étude se sépare donc en huit chapitres :

- Chapitre 1 : Présentation des procédés d'adsorption et en particulier des procédés d'adsorption modulée en température. Ce chapitre comprend de plus un dimensionnement rapide de la colonne d'adsorption à réaliser.

---

1. Rapid Thermal Swing Adsorption, ces termes seront expliqués dans le Chapitre 1.

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS .....	3
AVANT PROPOS .....	5
TABLE DES MATIÈRES .....	7
Liste des figures .....	II
Liste des tableaux .....	I7

### Chapitre 1

#### Adsorption Modulée en Température

1.1 Adsorption .....	19
1.1.1 Procédés d'adsorption .....	20
1.1.2 TSA .....	20
1.2 Objectifs de l'étude .....	22
1.2.1 Puissance des sources de chaleur .....	22
1.2.2 Conductivité thermique du milieu poreux .....	24
1.3 Conclusion .....	25

### Chapitre 2

#### Thermoélectricité et Modules Thermoélectriques

2.1 Thermoélectricité .....	29
2.1.1 Historique .....	29
2.2 Modules Thermoélectriques .....	33
2.2.1 Modules commerciaux .....	34
2.2.2 Influence de la résistance de transfert .....	37
2.3 Utilisations .....	39
2.4 Conclusion .....	40

### Chapitre 3

#### Composite adsorbant

3.1 Conductivité thermique des milieux poreux .....	43
3.1.1 Cas des milieux poreux adsorbants .....	44
3.2 Amélioration des propriétés thermiques .....	45
3.2.1 Principe de fabrication .....	48
3.2.2 Plaques de graphite .....	48
3.3 Graphite expansé .....	48
3.3.1 Compression de matériaux granulaires .....	49
3.3.2 Cas du graphite expansé .....	49
3.3.3 Résultats expérimentaux .....	57
3.3.4 Conclusion .....	65



3.4 Composite .....	65
3.5 Conclusion .....	70

## Chapitre 4

### Montage expérimental

4.1 Montage expérimental .....	79
4.1.1 Montage global .....	79
4.2 Charbon actif .....	82
4.3 Système thermique et électrique .....	84
4.3.1 Modules thermoélectriques .....	85
4.3.2 Echangeurs thermiques .....	85
4.3.3 Alimentations électriques .....	86
4.4 Système d'acquisition et de régulation .....	86
4.5 Mode Opérateur .....	90
4.6 Conclusion .....	91

## Chapitre 5

### Modélisation

5.1 Etude préliminaire .....	93
5.2 Equations du modèle .....	98
5.2.1 Bilans de masse .....	98
5.2.2 Bilan de quantité de mouvement .....	99
5.2.3 Bilans d'énergie interne .....	100
5.3 Forme adimensionnelle .....	102
5.3.1 Grandeurs adimensionnelles .....	102
5.3.2 Bilans de masse adimensionnel .....	103
5.3.3 Equation d'Ergun adimensionnelle .....	104
5.3.4 Bilans d'énergie interne adimensionnel .....	104
5.4 Simplifications et modèle final .....	108
5.4.1 Rapport de conductivités thermiques .....	108
5.4.2 Système d'équations complet .....	108
5.5 Zones de distribution .....	110
5.6 Modules thermoélectriques .....	110
5.6.1 Description et modèle simplifié .....	110
5.6.2 Mise en équations .....	112
5.7 Estimation des paramètres du modèle .....	115
5.7.1 Coefficient de dispersion axiale .....	115
5.7.2 Coefficients de transfert thermique .....	116
5.8 Modèles existants .....	118
5.8.1 Transferts de chaleur en milieux poreux .....	118
5.8.2 Modules thermoélectriques .....	119
5.8.3 Phénomènes d'adsorption .....	121

5.9 Conclusion .....	121
----------------------	-----

## Chapitre 6

### Résultats expérimentaux et simulations

6.1 Programme de simulation .....	127
6.2 Détermination du coefficient de transfert de matière .....	129
6.2.1 Courbes de percée élution .....	129
6.3 Comportement thermique de la colonne .....	133
6.3.1 Evolutions des températures .....	133
6.4 Comportement électrique .....	136
6.5 Cycles d'adsorption-désorption .....	138
6.6 Critère de séparation .....	142
6.6.1 Influence relative des périodes d'adsorption et de désorption. ....	146
6.6.2 Influence de la durée des cycles d'adsorption - désorption .....	148
6.6.3 Conclusion .....	149
6.7 Limites du modèle .....	150
6.7.1 Propriétés thermiques .....	150
6.7.2 Perte de charge .....	151
6.7.3 Transferts thermiques .....	151
6.7.4 Température du liquide de refroidissement .....	154
6.7.5 Enveloppe de la colonne d'adsorption .....	156
6.8 Conclusion .....	156

## Chapitre 7

### Etude énergétique

7.1 Système Thermique .....	159
7.2 Consommation énergétique .....	168
7.2.1 Consommation électrique et température utile .....	169
7.3 Conclusion .....	174

## Chapitre 8

### Perspectives, Applications

8.1 Améliorations du procédé actuel .....	177
8.1.1 Modules thermoélectriques .....	177
8.1.2 Composite adsorbant .....	177
8.1.3 Charbon actif .....	178
8.1.4 Système de contrôle et de régulation .....	179
8.1.5 Direction d'écoulement .....	179
8.1.6 Système modulaire .....	179
8.2 Adsorption cyclique en zone .....	180
8.2.1 Introduction .....	180
8.2.2 Réalisation possible .....	183

8.2.3 Conclusion .....	185
<b>8.3 Applications .....</b>	<b>186</b>
<b>8.4 Conclusion .....</b>	<b>187</b>
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE .....</b>	<b>191</b>

## **Annexe I**

### **Thermodynamique irréversible**

<b>I.1 Bilans .....</b>	<b>195</b>
I.1.1 Forme générale du bilan différentiel d'une grandeur extensive.....	195
I.1.2 Bilan de masse .....	196
I.1.3 Bilan de quantité de mouvement.....	196
I.1.4 Bilan d'énergie .....	197
I.1.5 Bilans particuliers .....	198
<b>I.2 Energie Interne .....</b>	<b>199</b>
I.2.1 Equations phénoménologiques .....	200
<b>I.3 Cas d'une phase adsorbée .....</b>	<b>203</b>
I.3.1 Bilan de masse .....	203
I.3.2 Thermodynamique de la phase adsorbée .....	203
<b>I.4 Cas de la thermoélectricité .....</b>	<b>205</b>
I.4.1 Relations phénoménologiques .....	205
I.4.2 Chaleur de Thomson .....	206

## **Annexe II**

### **Programme de simulation**

<b>II.1 Fichier donnees.dat .....</b>	<b>211</b>
<b>II.2 Fichier simul2.ini .....</b>	<b>212</b>
<b>II.3 Utilisation du programme .....</b>	<b>214</b>
II.3.1 Utilisation .....	215
II.3.2 Résultats .....	215
<b>INDEX .....</b>	<b>219</b>
<b>INDEX DES AUTEURS .....</b>	<b>221</b>
<b>GLOSSAIRE .....</b>	<b>225</b>
<b>RÉSUMÉ .....</b>	<b>229</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>231</b>

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre 1

#### Adsorption Modulée en Température

- Figure 1.1 : Isothermes monoconstituant.  $T_1 < T_2$  ..... 20  
Figure 1.2 : Représentation simplifiée de la colonne d'adsorption et d'un module thermoélectrique. .... 24

### Chapitre 2

#### Thermoélectricité et Modules Thermoélectriques

- Figure 2.1 : Effet Seebeck, apparition d'une force électromotrice dans une boucle formée de deux conducteurs différents dont les jonctions sont à des températures différentes. .... 30  
Figure 2.2 : Effet Peltier, les deux conducteurs sont de nature différente. .... 30  
Figure 2.3 : Effet Thomson. Il concerne un conducteur unique soumis simultanément à un courant électrique et un gradient de température. .... 31  
Figure 2.4 : Couple thermoélectrique. Les deux bras du couple constitués de matériaux semi-conducteurs sont réunis par un pont métallique (cuivre). La céramique assure à la fois l'isolation électrique et l'assemblage métallique. La chaleur absorbée est inférieure à la chaleur rejetée. .... 33  
Figure 2.5 : Module thermoélectrique. Les plaques de céramique isolent et rigidifient le module thermoélectrique. .... 34  
Figure 2.6 : Puissance pompée (trait continu) et rejetée (trait pointillé) en fonction de la différence de température  $T_c - T_f$  pour différentes valeurs de courant électrique (4 ; 6 ; 8 ; 10 ; 12 et 14 A).  $T_c = 25^\circ\text{C}$ . .... 35  
Figure 2.7 : Influence du coefficient d'échange thermique sur la température froide points expérimentaux et calculs théoriques. Valeurs de  $h$  croissantes, 500 ; 1000 ; 2000 ; 5000 et 10000  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ . Modules MELCOR CP 2-127-06L, Température source chaude  $23^\circ\text{C}$ . .... 38  
Figure 2.8 : Assemblage commercialisé par la firme TETechnology Inc.. Les modules thermoélectriques sont entourés sur une face par un échangeur à eau et sur l'autre face par un échangeur à air. .... 39

### Chapitre 3

#### Composite adsorbant

- Figure 3.1 : Transferts thermiques dans un milieu poreux granulaire (a) à travers le gaz, (b) à travers le solide, (c) à travers plusieurs grains en contact, (d) à travers des grains et du gaz. .... 44  
Figure 3.2 : Structure feuilletée du composite actif développé. Les deux flèches grises correspondent aux deux directions possibles d'écoulement de gaz. .... 48  
Figure 3.3 : Différentes étapes de compression. Evolution de la masse volumique locale au cours de la compression. .... 51  
Figure 3.4 : Profils de masse volumique locale en fonction de la position  $x$  pour

	différentes masses volumiques moyennes. ....	52
Figure 3.5 :	Schéma de pore de section circulaire. Pour des raisons de simplicité la tortuosité du pore n'a pas été représentée. ....	55
Figure 3.6 :	déformation $d$ en fonction de la pression, la zone a ( $\rho < 50 \text{ kg.m}^{-3}$ ) est linéaire et correspond à la compaction par arrangement des particules. La zone b correspond à la déformation des particules elles mêmes. ....	57
Figure 3.7 :	Evolution de la masse volumique moyenne du graphite en fonction de la pression exercée, points expérimentaux et corrélations empiriques. Les courbes correspondent à des masses volumiques $\rho_0$ initiales différentes (2,7 ; 4,7 ; 6,7 et 10,7 $\text{kg.m}^{-3}$ ) ....	58
Figure 3.8 :	Perméabilité des blocs de graphites mesurée parallèlement à l'axe de compression. Points expérimentaux et modèle développé (équation (3-18)) intégrée selon (3-20). ....	60
Figure 3.9 :	Diffusivité thermique mesurée perpendiculairement aux feuilles de graphite. Points expérimentaux et modèle développé. Equations (3-3) et (3-6) et intégrées selon (3-20). ....	61
Figure 3.10 :	Diffusivité thermique mesurée parallèlement aux feuilles de graphite. Points expérimentaux et modèle développé. Equations (3-3) et (3-5) et intégrées selon (3-19). ....	62
Figure 3.11 :	Conductivité thermique parallèle du graphite, points expérimentaux et modèle développé. Equation (3-5) intégrée selon (3-19). ....	63
Figure 3.12 :	Conductivité thermique perpendiculaire du graphite, points expérimentaux et modèle développé. Equation (3-6) intégrée selon (3-20). ....	64
Figure 3.13 :	Comparaison des conductivité perpendiculaires et parallèles pour des masses volumiques de graphites inférieures à 200 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Points expérimentaux et courbes moyennes. ....	64
Figure 3.14 :	Géométrie du composite adsorbant. Le flux de chaleur entrant à gauche est réparti en trois flux différents en raison des différences de propriétés thermiques des deux milieux. (a) conduction dans le graphite, (b) conduction dans le milieu poreux, (c) transfert thermique entre les deux milieux. ....	65
Figure 3.15 :	Temps caractéristiques du charbon actif et du composite final en fonction de la proportion de milieu adsorbant dans le composite final. ....	67
Figure 3.16 :	Evolution de la durée de période en secondes en fonction de la proportion de charbon actif dans le mélange et du degré de compression du graphite. Les zones grises correspondent à des durées supérieures à 2 min. ....	68
Figure 3.17 :	Evolution de la diffusivité thermique du composite en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ en fonction de la proportion de charbon actif dans le mélange et du degré de compression du graphite. Les zones grises correspondent à des durées supérieures à 2 min. ....	69
Figure 3.18 :	Evolution de la conductivité thermique en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ en fonction de la proportion de charbon actif dans le mélange et du degré de compression du graphite. Les zones grises correspondent à des durées supérieures à 2 min. ....	70
Figure 3.19 :	Brique unitaire de composite adsorbant, les transferts de matière et de chaleur peuvent se faire parallèlement aux plans de graphite. Arrangement en parallèle pour débits importants. Arrangement en série pour séparations	

poussées. ....	71
Figure 3.20 : Structure cylindrique concentrique ou radiale. ....	72
Figure 3.21 : Particule de mousse de graphite avant compression. Grossissement 150. Microscope électronique à balayage. ....	72
Figure 3.22 : Surface d'un échantillon de masse volumique $148 \text{ kg.m}^{-3}$ . Une particule de mousse de graphite est visible juste au dessus de la barre d'échelle. ....	73
Figure 3.23 : Entrée de pore. Masse volumique $148 \text{ kg.m}^{-3}$ . ....	73
Figure 3.24 : Arrangement de feuilles de graphite pour un échantillon de masse volumique $1520 \text{ kg.m}^{-3}$ . ....	74
Figure 3.25 : Surface d'un échantillon de masse volumique $1520 \text{ kg.m}^{-3}$ . Les stries sont dues à l'usinage du piston métallique. ....	74
Figure 3.26 : Arrangement de feuilles de graphite pour un échantillon de masse volumique $352 \text{ kg.m}^{-3}$ Les feuilles de graphites sont constituées de 30 à 40 plans élémentaires d'atomes de carbone. ....	75

## Chapitre 4

### Montage expérimental

Figure 4.1 : Montage expérimental; C : colonne d'adsorption, DM : débitmètre massique, M : manomètre, RD : régulateur de débit, T : thermocouples, TE : modules thermoélectriques. Le système d'acquisition de données, le circuit d'eau et le circuit électrique alimentant les modules thermoélectriques ne sont pas représentés dans cette figure. ....	80
Figure 4.2 : Colonne d'adsorption . Distribution et circulation de gaz. ....	81
Figure 4.3 : Répartition du charbon actif et des zones de distribution du gaz. ....	82
Figure 4.4 : isothermes d'adsorption ce $\text{CO}_2$ sur charbon actif ROX 0,8. Les isothermes à $-25^\circ\text{C}$ et $80^\circ\text{C}$ sont extrapolées. ....	84
Figure 4.5 : Structure de l'échangeur thermique et dispositif d'assemblage des modules thermoélectriques. ....	85
Figure 4.6 : Position des thermocouples dans le milieu poreux et zone de mesure de température. ....	87
Figure 4.7 : Interface d'acquisition de données réalisée à l'aide du logiciel Testpoint. ....	88
Figure 4.8 : Grandeurs imposées et mesurées sur la colonne en fonction du temps. ....	89

## Chapitre 5

### Modélisation 93

Figure 5.1 : Système global. Flux de chaleur (blanc), flux de matière (gris). ....	94
Figure 5.2 : Phases, flux de chaleur et de matière. Flux (3), (4) et (5) identiques à la Figure 5-1. ....	96
Figure 5.3 : Module thermoélectrique système de refroidissement par échangeur à eau. Modèle simplifié par trois milieux différents. ....	111
Figure 5.4 : Interface de deux milieux de composition et de discrétisation spatiale différente ....	113
Figure 5.5 : Système thermique étudié. Colonne d'adsorption élémentaire entre plaques de graphite ....	116
Figure 5.6 : Quadripole électrique équivalent à une couche de matériau d'épaisseur $e$ . ....	120

## Chapitre 6

### Résultats expérimentaux et simulations

- Figure 6.1 : Fonctionnement schématique du programme de simulation. . . . . 128
- Figure 6.2 : Courbes de percée classiques et détermination du temps stœchiométrique. Les aires grisées sont égales.  $t_p$  : temps de percée,  $t_{stoe}$  : temps stœchiométrique,  $t_{sat}$  : temps de saturation. . . . . 130
- Figure 6.3 : Variation de la longueur des colonnes en fonction de leur numéro. . . 131
- Figure 6.4 : Courbes de percée et élution, simulation colonne réelle (moyenne), colonne virtuelle de longueur 3,5 cm et 8,5 cm et résultats expérimentaux. Débit total 40 ml.s<sup>-1</sup> Température 23°C. . . . . 132
- Figure 6.5 : Courbes de température expérimentales et calculées. Température eau 25°C ; adsorption 10 min consigne -10°C ; désorption 5 min consigne 60°C ; moyenne calculée et mesurée ; température de graphite et de gaz calculée et température de gaz mesurée. . . . . 134
- Figure 6.6 : Profils de températures au sein de la colonne le long de l'écoulement 5 min après le début du refroidissement. Température eau 25°C ; adsorption : 10 min consigne -10°C ; désorption : 5 min consigne 60°C. . . . . 135
- Figure 6.7 : Evolution de la température du gaz et du graphite Résultats expérimentaux. Température eau 25°C ; adsorption : 20 min consigne -10°C ; désorption : 7,5 min consigne 60°C, la dernière partie correspond au refroidissement de la colonne sans utilisation des modules thermoélectriques. . . . . 136
- Figure 6.8 : Intensité fournie aux modules thermoélectriques, intensité positive : adsorption, intensité négative : désorption. Simulation et expérience. . 137
- Figure 6.9 : Tensions aux bornes des modules thermoélectriques. Simulation et expérience . . . . . 138
- Figure 6.10 : Cycles d'adsorption - désorption . Débit total 30 ml.s<sup>-1</sup>, 17 % CO<sub>2</sub>, durée adsorption 15 min, durée désorption 7,5 min, Consignes -10°C et 60°C. Résultats expérimentaux ; résultats de simulation, colonne réelle et virtuelle. . . . . 139
- Figure 6.11 : Influence de la concentration sur le comportement de la colonne, courbes expérimentales.  $x_{CO_2} = 17$  ; 35 et 52% ; débit 30 ml.s<sup>-1</sup>. . . . . 140
- Figure 6.12 : Influence du débit. Fraction molaire 20% débit 30 ; 60 et 90 ml.s<sup>-1</sup>. . 141
- Figure 6.13 : Influence des temps d'adsorption, Fraction molaire 20%, débit 30 ml.s<sup>-1</sup>, durée d'adsorption 5 ; 10 et 15 min. . . . . 141
- Figure 6.14 : Cycle de séparation schématisé. Les zones grisées sont inutiles et nuisent à la séparation. . . . . 142
- Figure 6.15 : Système fermé isobare contenant du charbon actif et un mélange hélium CO<sub>2</sub>. Le nombre de moles de CO<sub>2</sub> du système reste constant lorsque l'on fait varier la température du système. . . . . 143
- Figure 6.16 : Evolution de la fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans la phase gaz pour le système fermé isobare. . . . . 144
- Figure 6.17 : Comparaison des facteurs de séparation mesurés expérimentalement et calculés par simulation. Les points noirs représentent les résultats obtenus dans le cas de la colonne virtuelle. . . . . 145
- Figure 6.18 : Evolution du critère de séparation en fonction du rapport de durée des périodes d'adsorption et de désorption. Débits 15 ; 30 et 60 ml.s<sup>-1</sup>, fraction

	molaire 20% et critère de séparation limite. ....	146
Figure 6.19 :	Evolution du critère de séparation en fonction du rapport de durée de périodes d'adsorption et de désorption. Débit $20 \text{ ml.s}^{-1}$ , fractions molaires 10 ; 20 et 40%. ....	148
Figure 6.20 :	Evolution du facteur de séparation en fonction du rapport du temps d'adsorption sur le temps de saturation de la colonne à $-10^\circ\text{C}$ . La durée de la désorption est égale à la moitié de la durée d'adsorption. Fraction volumique de polluant 20%. Débit total : 15 ; 30 et $60 \text{ ml.s}^{-1}$ . ....	149
Figure 6.21 :	Influence de l'utilisation de grandeurs moyennes (•••) et variables (-) sur la température froide en fonction du courant électrique. Valeurs de h croissantes, 500 ; 1000 et $2000 \text{ W.m}^{-2}\text{.K}^{-1}$ . ....	151
Figure 6.22 :	Modèle développé et modifications possibles. Les flèches représentent les transferts thermiques avec résistance. ....	152
Figure 6.23 :	Différentes configurations d'écoulement Cas de plaques chaudes. (1) écoulement horizontal, plaques verticales (2) écoulement horizontal, plaques horizontales (3) écoulement vertical, plaques verticales. ....	154
Figure 6.24 :	Evolution de la température de l'eau. Température mesurée en amont et en aval du dispositif d'adsorption. ....	155

## Chapitre 7

### Etude énergétique 159

Figure 7.1 :	Système thermique simple. ....	160
Figure 7.2 :	Profils de température en refroidissement. Intensité 10 A. ....	161
Figure 7.3 :	Puissance électrique utilisée pour le refroidissement. Intensité 10 A. ..	162
Figure 7.4 :	COP basés sur la puissance pompée (COP froid) et sur la puissance rejetée (COP chaud). Cas du refroidissement du solide. ....	163
Figure 7.5 :	Profils de température en chauffage. Intensité 3 A. ....	164
Figure 7.6 :	Puissance électrique consommée pour le chauffage. Intensité 3 A. ....	164
Figure 7.7 :	COP basés sur la puissance pompée (COP froid) et sur la puissance rejetée (COP chaud). Cas du chauffage du solide. ....	165
Figure 7.8 :	Système thermique simple comportant une colonne d'adsorption sur chacune des faces du module thermoélectrique. ....	166
Figure 7.9 :	Evolutions des températures dans le cas d'un système de deux solides. Intensité électrique 10 A. ....	167
Figure 7.10 :	Puissance moyenne consommée pendant un cycle pour une température de désorption de $60^\circ\text{C}$ . ....	170
Figure 7.11 :	Puissance moyenne consommée pendant un cycle pour une température d'adsorption de $-10^\circ\text{C}$ . ....	171
Figure 7.12 :	Critères de séparation $\alpha$ et d'épuration $\sigma$ réduits en fonction de la puissance électrique moyenne consommée. ....	172
Figure 7.13 :	Evolution de la puissance massique thermique (trait continu) et électrique en fonction de la durée totale de cycle (adsorption et désorption) pour différentes valeurs de la température d'adsorption. Température de l'eau $25^\circ\text{C}$ . Différence de température adsorption/désorption 65 K ; débit $30 \text{ ml.s}^{-1}$ ; 20% $\text{CO}_2$ ....	173



## Chapitre 8

### Perspectives, Applications

- Figure 8.1 : Isothermes d'adsorption (a) utilisée dans cette étude, (b). Cas d'une séparation ..... 178
- Figure 8.2 : Association en série ou en parallèle de plusieurs modules d'adsorption. 180
- Figure 8.3 : Adsorption cyclique en zone. Principe de propagation de zones alternativement froides et chaudes. La distribution des températures est représentée à trois instants successifs, correspondant à trois phases du cycle. .... 181
- Figure 8.4 : Adsorption cyclique en zone, résultats de simulation débit  $30 \text{ ml.s}^{-1}$ , 20%  $\text{CO}_2$ , refroidissement 30 min, chauffage 10 min. Les zones grises sont des périodes de chauffage. .... 184
- Figure 8.5 : Comparaison énergétique d'une colonne d'adsorption formée de trois modules d'adsorption avec adsorption cyclique en zone à gauche et méthode classique à droite. F froid, C chaud, V vierge, ZT zone de transfert, S saturée. .... 185

## Annexe I

### Thermodynamique irréversible

- Figure I.1 : Système thermodynamique considéré : une masse  $m$  de matière occupant le volume  $V$  et de surface  $\Sigma$ . Ce système est soumis à un flux d'une grandeur extensive  $A$  et contient une source de cette grandeur. .... 195

## Annexe II

### Programme de simulation

## LISTE DES TABLEAUX

### Chapitre 1

#### Adsorption Modulée en Température

Tableau 1.1 : Procédé d'adsorption modulée en température .....	23
---	----

### Chapitre 2

#### Thermoélectricité et Modules Thermoélectriques

Tableau 2.1 : Propriétés de quelques conducteurs thermoélectriques. ....	32
--	----

### Chapitre 3

#### Composite adsorbant

Tableau 3.1 : Milieu poreux de référence .....	45
Tableau 3.2 : Amélioration des transferts thermiques dans les milieux poreux adsorbants, facteurs multiplicatifs pour la conductivité thermique et la perméabilité. Fractions massique et volumique. Corps ajouté et composant actif. ....	47
Tableau 3.3 : Evolution de l'anisotropie des échantillons de graphite expansé en fonction de la masse volumique locale. ....	52
Tableau 3.4 : Caractéristiques des particules non comprimées de graphite expansé. La masse volumique réelle est obtenue par pycnométrie à hélium. ....	59

### Chapitre 4

#### Montage expérimental

Tableau 4.1 : Caractéristiques du charbon actif ROX 0,8. Données fournies par le fabricant. ....	83
Tableau 4.2 : Caractéristiques des modules thermoélectriques utilisés. (Melcor CP 2-127-06L) .....	85

### Chapitre 5

#### Modélisation

Tableau 5.1 : Grandeurs calculées et relations utilisées. ....	97
Tableau 5.2 : Conductivités et conductivités réduites des matériaux et fluides intervenants dans la colonne d'adsorption .....	108

### Chapitre 6

#### Résultats expérimentaux et simulations

Tableau 6.1 : Distribution des longueurs des minicolonnes. ....	132
Tableau 6.2 : Modes de transferts thermiques calculés pour deux longueurs	

	caractéristiques du montage expérimental. Débit total $30 \text{ ml.s}^{-1}$ , différence de température 10 K. ....	153
Tableau 6.3 :	Caractéristiques thermiques et géométriques du matériau de construction de la colonne d'adsorption (polypropylène) .....	156

## Chapitre 7

### Etude énergétique

## Chapitre 8

### Perspectives, Applications

Tableau 8.1 :	Séparations cycliques en zone d'après "Handbook of Heat Transfer" (Grevillot 1986) .....	182
Tableau 8.2 :	Avantages et désavantages du module d'adsorption développé. ....	186

## Annexe I

### Thermodynamique irréversible

Tableau I.1 :	Coefficients de diffusion et de thermodiffusion pour les liquides et pour les gaz. ....	201
---------------	---	-----

## Annexe II

### Programme de simulation

Tableau II.1 :	Caractères utilisés dans la désignation des fichiers de résultats. ....	215
----------------	---	-----

- Chapitre 2 : Présentation des effets thermoélectriques et de leurs applications.
- Chapitre 3 : Présentation des différentes méthodes d'améliorations des propriétés thermiques des milieux poreux granulaires et présentation du composite adsorbant réalisé.
- Chapitre 4 : Présentation du montage expérimental comprenant les modules thermoélectriques et le nouveau composite adsorbant.
- Chapitre 5 : Présentation du modèle de simulation développé. Ce modèle prend en compte simultanément le comportement thermique des modules thermoélectriques et de la colonne d'adsorption.
- Chapitre 6 : Présentation des résultats expérimentaux et de simulations. Ce chapitre présente en outre une étude d'efficacité de séparation du système développé.
- Chapitre 7 : Ce chapitre présente une étude énergétique du système développé.
- Chapitre 8 : Ce chapitre regroupe les possibilités de modifications que l'on peut apporter au système et des perspectives de développements et d'applications.



# Chapitre 1

## Adsorption Modulée en Température

**P**ARMI les procédés de séparation et de purification de gaz, notamment par cryogénie, absorption et membranes, les procédés d'adsorption sont répandus, complémentaires et parfois concurrents. Il en existe deux grandes classes : les procédés d'adsorption modulée en pression qui se sont développés pour la production d'oxygène et d'azote à partir de l'air et ont donné lieu à plusieurs centaines de brevets, et les procédés d'adsorption modulée en température qui sont utilisés pour le séchage de gaz, la décarbonatation, la désulfuration, tandis que de nouveaux développements se font jour en traitement de l'air, désodorisation, récupération de vapeurs et de solvants.

---

### 1.1 Adsorption

Tout solide présentant une structure microporeuse, possède des propriétés adsorbantes et peut être utilisé dans les procédés de séparation de gaz par adsorption. Un tel solide crée un champ de force de sorte que lorsqu'il est placé au sein d'un fluide, les molécules viennent se fixer à sa surface. C'est le phénomène d'adsorption. En fonction du type de forces mises en jeu, on distingue deux catégories d'adsorption : l'adsorption chimique ou chimisorption, où les molécules forment une véritable liaison chimique avec certains atomes de l'adsorbant et l'adsorption physique ou physisorption, où le couple adsorbat - adsorbant est lié par des forces beaucoup plus faibles de type intermoléculaires (Van Der Waals, électrostatiques...). Les matériaux qui impliquent le premier type de forces sont généralement dits catalytiques. Dans la plupart des procédés de séparation par adsorption, l'interaction adsorbat-adsorbant est faible et sera de type physisorption.

La quantité d'adsorbat augmente avec la pression partielle du composé et diminue avec la température. La Figure 1-1 présente les isothermes classiques d'un seul constituant. La quantité adsorbée est grande lorsque la température est basse  $T_1$  et la pression partielle du composé importante (point A). Inversement, à haute température  $T_2$  et basse pression, celle-ci est faible (point B).

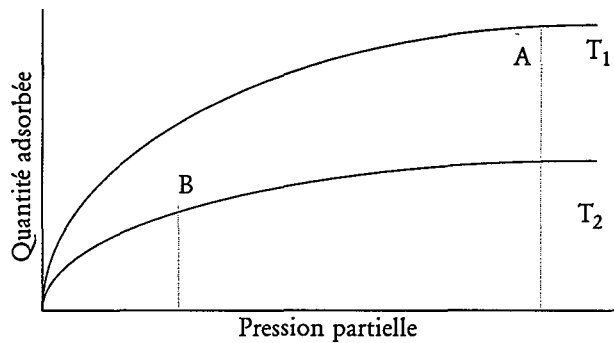


Figure 1-1 : Isothermes monoconstituant.  $T_1 < T_2$

### 1.1.1 Procédés d'adsorption

Les méthodes de séparation préparative par adsorption sont généralement conduites en lit fixe, de manière cyclique, et comportent alors deux étapes principales : la saturation et la régénération. Le but et la nécessité de la régénération sont de déplacer l'équilibre de la saturation de manière à ramener le lit d'adsorbant dans une forme convenable à une nouvelle saturation. L'énergie nécessaire à cette conversion qui est également l'énergie nécessaire à la séparation peut provenir de différentes sources :

- Thermique : modification de la température du milieu adsorbant. Ce procédé est appelé adsorption modulée en température (Thermal Swing Adsorption ou Temperature Swing Adsorption, TSA)
- Mécanique : modification de la pression partielle du produit adsorbé. Ce procédé est appelé adsorption modulée en pression (Pressure Swing Adsorption, PSA)
- Chimique : ajout ou retrait d'un produit qui s'adsorbe compétitivement et donc limite la capacité d'adsorption du matériau adsorbant vis-à-vis du composé à adsorber. Ce procédé est appelé régénération par déplacement (Displacement Purge Adsorption, DPA).

Nous nous intéressons dans ce travail à la régénération thermique.

### 1.1.2 TSA

L'adsorption modulée en température (Thermal Swing Adsorption TSA) est utilisée depuis longtemps dans l'industrie. Contrairement aux procédés modulés en pression, les procédés de TSA ont peu évolué, ils restent très long (de deux heures à plusieurs jours) et entraînent souvent de grandes pertes d'énergie.

Considérons un procédé de TSA classique composé d'un temps d'adsorption, un temps de chauffage (régénération) et un temps de refroidissement ; pendant l'adsorption, la charge entre dans la colonne à température ambiante. Lors de la

régénération, un flux de gaz chaud ou de vapeur d'eau est envoyé à contre courant. Pour la phase de refroidissement, on utilise soit du gaz purifié froid, soit la charge elle-même sachant que la partie de la colonne proche de l'entrée sera saturée et donc perdue pour la phase d'adsorption qui suivra. Pour un procédé visant à éliminer un corps dans un mélange, seule la phase d'adsorption sera la phase utile.

Afin d'obtenir un procédé continu, deux colonnes seront utilisées l'une travaillant en adsorption l'autre en régénération. Ce type de procédé implique donc que le temps d'adsorption soit égal à la somme des temps de régénération et de refroidissement.

$$t_{\text{ads}} = t_{\text{reg}} + t_{\text{ref}} \quad (1-1)$$

La période utile de fonctionnement est, soit l'adsorption pour un procédé de purification, soit la désorption pour un procédé d'enrichissement. Une amélioration des cycles de TSA peut être faite en réduisant la période de refroidissement. Cette diminution des durées suppose de bons transferts thermiques au sein du milieu poreux.

Les matériaux adsorbants apparaissent en général sous forme de grains. Les milieux poreux ainsi formés ont donc une conductivité thermique très faible qui implique des temps de chauffage et de refroidissement importants, les transferts de chaleur ne se faisant pratiquement que par convection.

Le respect de l'équation (1-1) nécessite donc un grand inventaire d'adsorbant afin de réaliser la séparation pendant la régénération et le refroidissement. Les colonnes sont donc de grande taille, ce qui rend d'autant plus difficile les étapes de chauffage et de refroidissement.

En outre, les phénomènes d'adsorption étant exothermiques, la température de la colonne s'élève pendant l'adsorption ce qui la défavorise. Il y a donc une perte de capacité due à cet échauffement.

L'amélioration et le raccourcissement des cycles de TSA passe, outre les optimisations sur le diamètre de colonne et de particule (Chen et Wankat 1991), par l'amélioration des propriétés thermiques (conductivité) des milieux poreux adsorbants.

## Chauffage - Refroidissement

Différents modes de chauffage sont utilisés pour régénérer les colonnes d'adsorbant.

- utilisation de vapeur d'eau (Börger 1986, Carter 1975, Germerdonk et al 1993 a,b, Minelli-Figueira et al 1986)
- utilisation de gaz chaud ou froid (Basmadjian 1975 a,b, Eiden et al 1992, Friday et al 1985)

Le point commun des ces deux procédés est que l'énergie de désorption est apportée par un fluide caloporteur. Ces deux méthodes présentent un inconvénient lié à la qualité des produits désorbés. En effet, la régénération du charbon actif à l'aide de vapeur d'eau impose une étape de séparation de l'eau et du polluant. Afin de s'affranchir des inconvénients liés au retraitement des effluents après désorption,



d'autres procédés de régénération ont été développés :

- échange thermique avec un fluide caloporteur à la paroi ou dans un serpentin au sein du lit adsorbant.
- chauffage par effet Joule (Petkovska et col 1991, Duquenne et al 1991 a,b, Duquenne et al 1993, Fabre et al 1993, Mocho et al 1993, Duquenne et al 1994, Mocho 1994, Lordgooei et al 1996)
- utilisation de modules thermoélectriques.

L'utilisation de gaz comme moyen d'apport de chaleur ou de froid est fortement pénalisée par la faible quantité de chaleur transportée par celui-ci et par les phénomènes de dilution entraînés par l'ajout de gaz inerte pendant la désorption. Par contre, l'utilisation de fluide caloporteur (liquide) pour chauffer et refroidir le milieu poreux est beaucoup plus efficace. L'utilisation de l'effet Joule ne permet que le chauffage du milieu poreux, le refroidissement doit être réalisé par une des méthodes citées ci-dessus. L'utilisation de modules thermoélectriques permet à la fois de chauffer et de refroidir avec le même système électrique.

De plus, réaliser des cycles de température rapides avec un système de fluides circulant à travers des échangeurs est assez malaisé, et suppose l'existence de systèmes de chauffage et de refroidissement externe. Les modules thermoélectriques réalisent ces changements par simple inversion du sens de passage du courant électrique. Ils permettent également de refroidir facilement à des températures sub-ambiantes (-20°C).

---

## 1.2 Objectifs de l'étude

L'objectif principal de cette étude est de réaliser des cycles d'adsorption de quelques minutes. Un tel procédé nécessite de fournir et de prélever rapidement de la chaleur à la colonne d'adsorbant. En outre cette chaleur doit être rapidement et uniformément répartie dans toute la colonne. Il est donc nécessaire d'utiliser des sources de chaleur et de froid ainsi qu'un milieu poreux présentant une grande conductivité thermique.

### 1.2.1 Puissance des sources de chaleur

Les propriétés thermiques du milieu poreux adsorbant sont regroupées dans le Tableau 1-1. Celles-ci permettent de calculer la puissance thermique à fournir au système pour élever la température d'un kilogramme de charbon actif de 60 K pendant une durée fixée. Cette puissance est évaluée par la relation suivante :

$$Q_{\text{massique}} = \frac{c_p \Delta T}{t_{\text{ads}}} \quad (1-2)$$

Tableau 1-1: Procédé d'adsorption modulée en température

Grandeur		Unité
Masse volumique apparente	400	kg.m <sup>-1</sup>
Chaleur spécifique massique	1000	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Conductivité thermique	0,065	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Différence de température adsorption - désorption	60	K
Durée d'adsorption	2	min

La puissance thermique rapportée à la masse de charbon actif à fournir pendant chacune des périodes d'adsorption ou de désorption est de 50 W.kg<sup>-1</sup>, valeur à laquelle il faut ajouter la puissance fournie pour compenser la chaleur d'adsorption et les pertes thermiques. En supposant que 2 moles de polluant seront adsorbées par kilogramme de charbon pendant la durée de l'opération et que la chaleur isostérique d'adsorption est de 25 kJ.mol<sup>-1</sup>, il nous faut ajouter 416 W.kg<sup>-1</sup> à la consommation énergétique du système considéré comme adiabatique.

En résumé, il nous faut pouvoir fournir ou prélever environ 1 kW.kg<sup>-1</sup> au système pour réaliser l'étape envisagée en deux minutes (soit environ 2 kW.kg<sup>-1</sup> pour un cycle complet adsorption - désorption - refroidissement). Pour mémoire, réaliser la même variation de température en trois heures (durée classique de régénération) nécessite une puissance de 10 W.kg<sup>-1</sup>. Dans ce cas la puissance thermique échangée est beaucoup plus faible que dans le cas développé.

Les modules thermoélectriques, dont nous détaillerons le principe de fonctionnement dans le Chapitre 2, sont utilisés pour réaliser ces flux de chaleur. Leur puissance moyenne<sup>1</sup> de pompage de chaleur est de 50 W ce qui permet de déterminer la masse totale de charbon actif en contact avec un module. Nous avons donc :

$$m_m = \frac{Q_{\text{thermoelec}}}{Q_{\text{massique}}} = \frac{50}{1000} = 0,05\text{kg} \quad (1-3)$$

Chaque module thermoélectrique doit donc être en contact avec 50 g de charbon actif, ce qui représente, en utilisant la masse volumique du milieu poreux (Tableau 1-1), un volume de 125 ml.

1. Comme nous le verrons au chapitre suivant la puissance échangée par un module thermoélectrique est liée à la différence de température entre ses faces.

### Remarque

Il est intéressant de noter que la contribution de l'adsorption dans la consommation énergétique est de pratiquement 50 %. Nous nous sommes placés dans le cas où la colonne est alimentée par un flux important de polluant ce qui entraîne un fort dégagement de chaleur pendant l'adsorption. Pour des flux de polluants plus faibles, la consommation énergétique sera plus faible et il sera possible d'utiliser une plus grande quantité de charbon actif avec un module thermoélectrique.

Cependant fournir ou prélever rapidement de la chaleur au charbon n'est pas suffisant pour réaliser l'opération. En effet il est aussi nécessaire que les transferts thermiques au sein de la colonne d'adsorption soient importants afin de chauffer rapidement et uniformément celle-ci.

### 1.2.2 Conductivité thermique du milieu poreux

La conductivité thermique d'un lit granulaire de charbon actif est très faible (Tableau 1-1). La Figure 1-2 montre schématiquement la colonne d'adsorption et un module thermoélectrique. Les dimensions de la colonne peuvent être évaluées à l'aide du temps caractéristique thermique du charbon dans la direction  $L$  et du volume total de la colonne calculé précédemment.

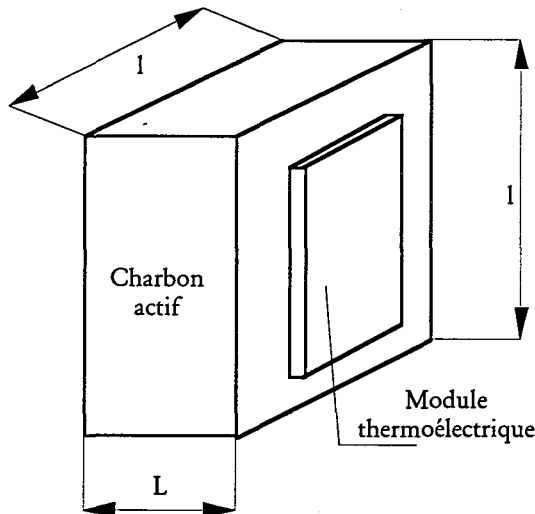


Figure 1-2: Représentation simplifiée de la colonne d'adsorption et d'un module thermoélectrique.

Le temps caractéristique thermique d'un corps est proportionnel au temps d'établissement de profils thermiques au sein de ce corps. Nous avons :

$$\tau = \frac{\rho c_p L^2}{\lambda} \quad (1-4)$$

Dans notre cas, le temps caractéristique de la colonne doit être inférieur à 120 s, ce qui nous donne une longueur L inférieure à 4,4 mm. A l'aide du volume de colonne nous calculons une longueur l de 16,8 cm. La longueur L est très faible et de l'ordre de grandeur des grains de charbon actifs (2 à 3 mm).

Les dimensions obtenues montrent qu'il est nécessaire d'augmenter la conductivité thermique du milieu poreux. Comme nous pouvons le voir sur la formule (1-4) pour un temps caractéristique constant, multiplier la longueur L par 10 nécessite de multiplier la conductivité thermique du lit adsorbant par 100. Une telle augmentation est difficile à réaliser et différents moyens seront exposés dans le Chapitre 3. Une telle augmentation de conductivité du milieu permet d'avoir une colonne d'une dizaine de centimètre entre deux modules thermoélectriques.

---

### 1.3 Conclusion

Comme nous l'avons vu précédemment, chaque module thermoélectrique peut contrôler la température d'une masse de 50 g de charbon actif sous réserve que l'on puisse multiplier la conductivité du lit d'adsorbant d'un facteur cent au moins.

Notre étude porte donc sur plusieurs sujets :

- L'étude et la réalisation d'un composite adsorbant de grande conductivité thermique (Chapitre 3)
- L'utilisation de modules thermoélectriques pour le chauffage et le refroidissement de la colonne d'adsorption. (Chapitres 2, 4 et 6)
- Le développement d'un outil de simulation permettant d'étudier les phénomènes hydrodynamiques et thermiques résultant du couplage des modules thermoélectriques et du composite adsorbant. (Chapitres 5 et 6)
- Le développement d'une méthode simple permettant de calculer les durées optimales relatives d'adsorption et de désorption. (Chapitre 6).

---

### Références

- Basmadjian D., Dan H.K. "Nonisothermal desorption by gas purge of single solutes in fixed-bed adsorbers. I. Equilibrium theory." *Industrial and Engineering Chemistry : Process Design Development*, 1975, Vol 14, pp 328-340.
- Basmadjian D., Dan H.K., Proulx D. P. "Nonisothermal desorption by gas purge of single solutes in fixed-bed adsorbers. II. Experimental verification of equilibrium theory." *Industrial and Engineering Chemistry*, 1975, Vol 3, pp 340-347.

- Börger G.G., Jonas A. "Bessere Abluftreinigung in Aktivkohle-Adsorbern durch weniger Wasser", *Chemie Ingenieur Technik*, 1987, Vol 58, pp 610-611.
- Carter J.W. "On the regeneration of Fixed Adsorber Beds", *AIChE Journal*, 1975, Vol 21, pp 380-382.
- Chen A.Q., Wankat P.C., "Scaling rules and intensification of thermal swing adsorption", *AIChE Journal*, 1991, Vol 37, N° 5, pp 785-789.
- Duquenne P. "Application du chauffage par induction électromagnétique aux milieux granulaires", Thèse de doctorat, INPT, 1992.
- Duquenne P., Deltour A., Lacoste G. "Application of inductive heating to granular media : modeling of electrical phenomena", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1994, Vol 72, pp 975-981.
- Duquenne P., Deltour A., Lacoste G. "Application of inductive heating to granular media : temperature distribution in a granular bed" *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1993, Vol 36, pp 2473-2478.
- Duquenne P., Deltour A., Lacoste G. "Application du chauffage par induction électromagnétique à des milieux dispersés et modélisation des phénomènes électriques" *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 1991, Vol 14, pp 201-206.
- Duquenne P., Deltour A., Lacoste G. "Modélisation du chauffage par induction électromagnétique appliquée à des milieux dispersés" *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 1991, Vol 12, pp 79-84.
- Eiden U., Schlünder E.U., "Inert gas desorption of single organic vapours from activated carbon", *Chemical Engineering and Processing*, 1992, Vol 31, pp 63-75.
- Fabre F., Lacoste G., Deltour A. "Régénération de lits de charbon actif par méthode inductive", *Congrès GFGP à Grenoble*, 1993, Vol 26.
- Friday D. K., Le Van M.D. "Hot purge gas regeneration of adsorption beds with solute condensation : experimental studies", *AIChE Journal*, 1985, Vol 31, pp 1322-1328.
- Germerdonk R., Wang A. "Pollutant adsorption during activated carbon and steam regeneration in technical columns (experiments, modeling) part 1", *Chemical Engineering and Processing*, 1993 , a, Vol 32, pp 359-367
- Germerdonk R., Wang A. "Pollutant adsorption during activated carbon and steam regeneration in technical columns (experiments, modeling) part 2", *Chemical Engineering and Processing*, 1993 , b, Vol 32, pp 369-377
- Lordgooei M., Carmichael K.R., Kelly T.W., Rood M.J. and Larson S.M.,

"Activated carbon cloth adsorption-cryogenic system to recover toxic volatile organic compounds", *Gas. Sep. Purif.* 1996, Vol 10, N° 2, pp 123-130.

Minelli-Figueira de Greco M.E., Germerdonk R. "Versuche zum Regenerieren von Aktivkohle mit Dampf zum Entfernen besonders gefährlicher BZW. belästigender Stoffe aus Abluft", *Chemie Ingenieur Technik*, 1986, Vol 58, pp 336-337.

Mocho P. "Adsorption de composés organiques volatils sur charbon actif - régénération in situ du charbon par chauffage par induction électromagnétique" thèse de l'université de Pau et des pays de l'Adour, Alès, 1994.

Mocho P., Le Cloirec P., "Regeneration of granular activated carbon by inductive heating - Application in the elimination and recycling of air-born solvents" in Vignerot, Hermia, Chaouki (editors). *Characterization and Control of Odours and VOC in the Process Industries*, Elsevier Science, 1994, pp 251-259.

Petkovska M., Tondeur D., Grevillot G., Granger J., Mitrovic M., "Temperature-swing gas separation with electrothermal desorption step", *Sep. Sci. Technol.* 1991, Vol 26, N° 3, pp 425-444.

---

## Nomenclature

### *Grandeurs dimensionnelles*

$c_p$	chaleur spécifique massique	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
$L, l$	longueur	m
$m$	masse	kg
$Q$	puissance thermique	W
$Q$	puissance thermique massique	$W.kg^{-1}$
$t$	temps	s

### *Symboles grecs*

$\lambda$	conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
$\rho$	masse volumique	$kg.m^{-3}$
$\tau$	temps caractéristique	s

### *Indices*

ads	adsorption
M	maximal
massique	massique

ref	refroidissement
reg	régénération
thermoélec	module thermoélectrique

-o0o-

# Chapitre 2

## Thermoélectricité et Modules Thermoélectriques

**C**E CHAPITRE présente brièvement les effets thermoélectriques et leur application dans les modules thermoélectriques. L'importance des transferts thermiques entre le module thermoélectrique et les corps en contact avec celui-ci est étudiée.

---

### 2.1 Thermoélectricité

Le passage du courant électrique dans les conducteurs s'accompagne de phénomènes thermiques. De façon plus générale, on rencontre toujours simultanément, dans les conducteurs ou aux jonctions des conducteurs, des phénomènes thermiques et des phénomènes électriques. Certains d'entre eux ne dépendent pas du sens du passage du courant (il y a toujours dégagement de chaleur par effet Joule, jamais absorption) ; d'autres, au contraire, en dépendent. Les phénomènes dits thermoélectriques sont de ceux - ci. Ils présentent en outre un caractère de réciprocité : à l'effet Peltier, qui relie l'échange de chaleur provoqué à une jonction de deux conducteurs au passage du courant, correspond l'effet Seebeck qui détermine la naissance d'un courant électrique dans un couple de conducteurs dont les températures sont différentes.

#### 2.1.1 Historique

L'histoire de la thermoélectricité commence avec la découverte de Thomas Seebeck (Seebeck 1822) concernant la force électromotrice produite en chauffant une jonction entre deux métaux. En effet, il apparaît une force électromotrice dans un circuit ouvert constitué de deux conducteurs différents, lorsque les jonctions sont à des températures différentes :



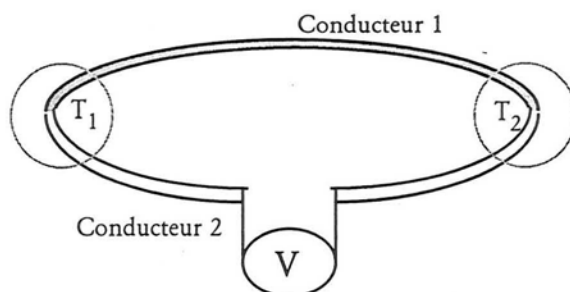


Figure 2-1: Effet Seebeck, apparition d'une force électromotrice dans une boucle formée de deux conducteurs différents dont les jonctions sont à des températures différentes.

$$dV = \alpha_{12}dT \quad (2-1)$$

le coefficient  $\alpha_{12}$  est appelé le pouvoir thermoélectrique existant entre les conducteurs 1 et 2.

L'effet Seebeck est à la base des thermocouples où l'une des jonctions est maintenue à température constante, et l'autre sert de point de mesure.

Le deuxième effet thermoélectrique a été découvert par Jean C.A. Peltier en 1834 (Peltier 1834) : lors du passage d'un courant électrique à travers deux métaux différents consécutifs, il apparaît une différence de température entre deux jonctions consécutives couplée à un flux de chaleur de l'une à l'autre. La soudure chaude rejette de la chaleur tandis que la soudure froide en absorbe.

$$dQ = \pi_{12}dI \quad (2-2)$$

Un changement de sens de parcours du courant transforme un dégagement de chaleur en absorption de chaleur ; c'est le principe de la réfrigération par effet Peltier.

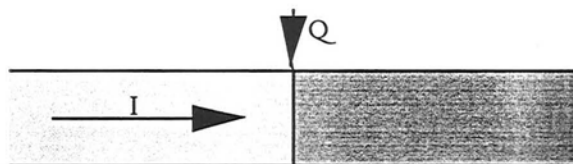
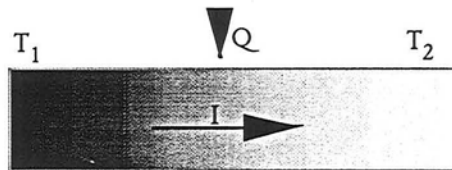


Figure 2-2: Effet Peltier, les deux conducteurs sont de nature différente.

En 1851 Lord Kelvin (William Thomson) (Thomson 1857) trouve la relation entre les découvertes de Seebeck et de Peltier. Il prédit l'existence d'un troisième phénomène thermoélectrique qu'il observe expérimentalement. L'effet Thomson est l'absorption de chaleur dans un conducteur homogène en présence d'un courant électrique et d'un gradient de température.

$$dQ = \tau I \frac{\partial T}{\partial x} dx \quad (2-3)$$

où  $\tau$  est dit coefficient de Thomson du conducteur.



*Figure 2-3: Effet Thomson. Il concerne un conducteur unique soumis simultanément à un courant électrique et un gradient de température.*

L'effet Seebeck est utilisé depuis sa découverte dans les thermocouples pour mesurer des températures. L'effet Seebeck en ce qui concerne la génération de courant électrique et l'effet Peltier n'ont pas été développés pendant un siècle jusqu'aux travaux d'Abraham Ioffe et de son équipe à la fin des années cinquante (Ioffe 1957). En effet, la recherche en matière de semi-conducteurs pour les transistors a conduit à l'élaboration de matériaux présentant des propriétés thermoélectriques importantes et a permis le développement de générateurs et de modules thermoélectriques.

### Liens entre les effets thermoélectriques

Des relations existent entre  $\alpha$ ,  $\pi$  et  $\tau$  ; elles peuvent être établies d'après les lois de la thermodynamique des processus irréversibles (Annexe I). La relation de Kelvin est :

$$\pi = \alpha T \quad (2-4)$$

où  $T$  désigne la température absolue. On a également :

$$\alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2 \quad (2-5)$$

Le pouvoir thermoélectrique relatif existant entre deux conducteurs est égal à la différence des pouvoirs thermoélectriques absolus de chacun des conducteurs.

Tableau 2-1: Propriétés de quelques conducteurs thermoélectriques.

Nature du conducteur	Pouvoir thermoélectrique ( $10^{-6} \text{ V.K}^{-1}$ )	Usage thermoélectrique
plomb	0	
cuivre	+2,7	fil thermocouple associé au constantan
nickel		
constantan (40% Ni 60% Cu)	-19 -38	fil thermocouple associé au cuivre ou au fer
tellurure de bismuth	$\pm 200$	construction de réfrigérateurs à effet Peltier construction des générateurs prélevant la chaleur à moins de $300^{\circ}\text{C}$
tellurure de plomb	$\pm 150$	construction des générateurs prélevant la chaleur à moins de $500^{\circ}\text{C}$
alliage germanium-silicium	$\pm 100$	construction des générateurs prélevant la chaleur à moins de $1000^{\circ}\text{C}$

Des mesures directes ou indirectes de coefficient thermoélectrique à partir de l'effet Hall ont été faites. Elles ont permis de constater que  $\alpha$  est nul pour le plomb et l'étain. Des mesures relatives permettent ensuite de classer tous les conducteurs que l'on désire (Tableau 2-1). Il est à noter que la valeur du pouvoir thermoélectrique dépend beaucoup de l'état et de la pureté des matériaux.

Nous avons de plus :

$$\alpha_1 = \int_0^T \frac{\tau_1}{T} dT \quad (2-6)$$

Les principales applications des effets thermoélectriques sont les thermocouples et les modules thermoélectriques utilisés, soit en pompes à chaleur, soit en générateurs thermoélectriques. Les modules thermoélectriques sont basés sur l'effet Peltier et sont constitués de couples thermoélectriques élémentaires (Figure 2-4).

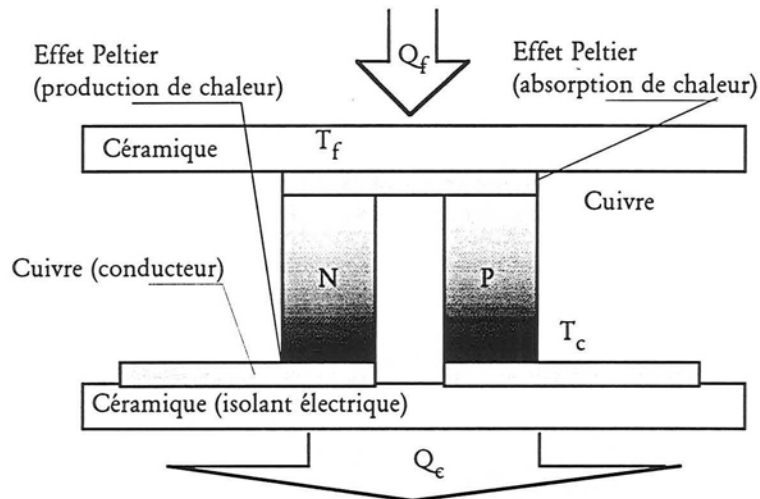


Figure 2-4: Couple thermoélectrique. Les deux bras du couple constitués de matériaux semi-conducteurs sont réunis par un pont métallique (cuivre). La céramique assure à la fois l'isolation électrique et l'assemblage métallique. La chaleur absorbée est inférieure à la chaleur rejetée.

Lors du passage d'un courant électrique, la jonction entre les conducteurs N et P absorbe de la chaleur. Dans le même temps, la jonction entre les conducteurs P et N en rejette. Globalement un flux de chaleur traverse le couple thermoélectrique. Dans le cas où la jonction rejetant de la chaleur est maintenue à température constante, la température de l'autre jonction diminue, le système se comporte comme un système réfrigérant.

Lorsque l'on inverse le sens du courant électrique, les jonctions chaudes et froides sont inversées ainsi que le flux de chaleur. L'effet Peltier étant renversable, un tel dispositif soumis à un flux de chaleur fournit un courant électrique. De tels dispositifs associés à des piles atomiques servant de sources de chaleur sont utilisés dans les sondes spatiales comme source d'électricité. Le rendement de ces dispositifs est d'environ 10%.

Nous nous intéressons dans ce qui suit aux modules thermoélectriques utilisés en tant que pompes à chaleur. Ils sont constitués de plusieurs couples thermoélectriques assemblés en parallèle thermique et en série électrique.

## 2.2 Modules Thermoélectriques

Les modules thermoélectriques sont des dispositifs électriques permettant d'obtenir une différence de température entre deux points. Ils sont constitués de couples semi-

conducteur maintenus solidaires par deux plaques de céramique qui assurent l'isolation électrique de l'ensemble tout en garantissant de bons transferts thermiques (Figure 2-4 et Figure 2-5). Lors de leur fonctionnement, les modules thermoélectriques absorbent de la chaleur sur une des faces et en rejettent de l'autre.



Figure 2-5: Module thermoélectrique. Les plaques de céramique isolent et rigidifient le module thermoélectrique.

### 2.2.1 Modules commerciaux

Les modules thermoélectriques existent en une grande variété de forme et de capacité de refroidissement. Ils sont utilisés dans des applications mettant en jeu des puissances de refroidissement inférieures à 100 W. Les modules thermoélectriques résistent à de fortes pressions en compression (50 MPa) mais le moindre cisaillement peut les détruire (Stockholm 1990).

#### Comportement thermique

La puissance pompée coté froid est proportionnelle au courant électrique qui traverse le module et au nombre  $N$  de couples élémentaires :

$$Q_f = 2N \left[ \alpha_{12} T_f I - \rho I^2 \frac{l}{S} - 2\kappa (T_c - T_f) \frac{S}{l} \right] \quad (2-7)$$

Le premier terme représente la puissance de refroidissement par effet Peltier, unique terme participant au refroidissement. Le deuxième représente l'effet Joule provoqué par le passage du courant à travers les semi-conducteurs. Enfin, le troisième correspond au terme de conduction thermique à travers le module thermoélectrique.

Le module thermoélectrique pompe de la chaleur sur la face froide mais,

simultanément, rejette de la chaleur sur l'autre face la face chaude. La quantité de chaleur rejetée est :

$$Q_c = 2N \left[ \alpha_{12} T_c I + \rho I^2 \frac{l}{S} - 2\kappa(T_c - T_f) \frac{S}{l} \right] \quad (2-8)$$

Nous pouvons remarquer que ces deux puissances dépendent des températures des deux faces. L'équation (2-7) montre également que la puissance pompée en fonction de l'intensité électrique suit un profil parabolique. Cette quantité admet un maximum, qui correspond à la puissance maximale pompée par le module thermoélectrique pour des températures de faces fixées. Deux cas limites sont à considérer.

- la différence de température entre les faces est nulle, donc la puissance de pompage est maximale pour un module thermoélectrique donné. On définit ainsi un courant électrique maximal, au delà duquel l'effet Joule devient prépondérant. L'intensité électrique imposée au module thermoélectrique devra donc être inférieure à cette valeur.
- la puissance pompée est nulle, en alimentant le module avec le courant maximal. La relation (2-7) nous donne alors une valeur de différence de température. Cette différence est la différence de température maximale que l'on peut atteindre avec un thermoélément (environ 65°C).

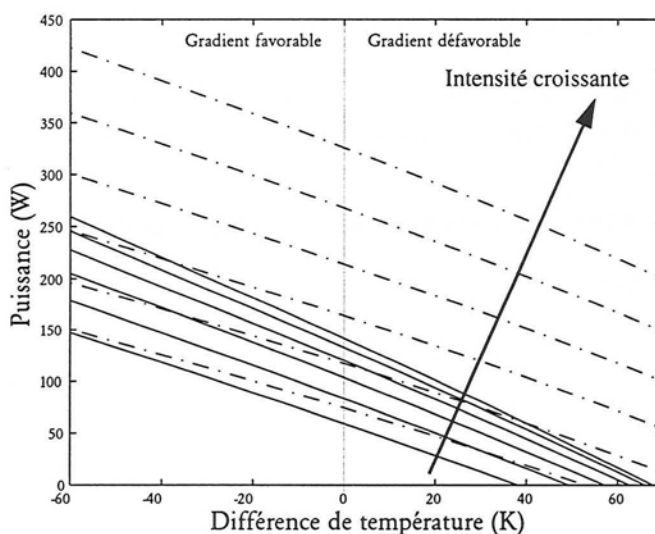


Figure 2-6: Puissance pompée (trait continu) et rejetée (trait pointillé) en fonction de la différence de température  $T_c - T_f$  pour différentes valeurs de courant électrique (4 ; 6 ; 8 ; 10 ; 12 et 14 A).  $T_c = 25^\circ\text{C}$ .

La Figure 2-5 montre l'évolution de la puissance pompée (trait continu) et de la

puissance rejetée (trait pointillé) en fonction de la différence de température entre les faces pour différentes valeurs d'intensité électrique. Le gradient de température entre les faces peut être positif dans le cas où la chaleur est pompée à une température basse et rejetée à une température haute (gradient défavorable), ou négatif dans le cas où la chaleur est pompée à une température haute et rejetée à une température basse (gradient favorable). Ainsi, en alimentant un module thermoélectrique avec un courant électrique de 10 A, il est possible de pomper en maintenant une des face à 25°C, environ 220 W avec une température de 85°C, 120 W avec 25°C et 0 W avec -38°C sur l'autre face. La puissance rejetée dans ces conditions est de 300 W avec 85°C, 240 W avec 25°C et 100 W avec -38°C. Il est aussi intéressant de noter qu'il est impossible de refroidir un corps en dessous d'une certaine température avec un courant électrique donné. La température la plus basse que l'on puisse atteindre est donc fonction de l'intensité du courant électrique et de la température de l'autre face du module. Cette température basse est atteinte lorsque la puissance pompée devient nulle.

L'écriture des conditions d'équilibre permet de trouver la relation entre la température froide  $T_f$  qui peut être atteinte, en fonction de  $Q_f$ , quantité de chaleur pompée au milieu extérieur par les soudures froides, lorsque la température chaude  $T_c$  est maintenue constante :

$$T_f = \frac{Q_f + \frac{\rho I^2 l}{S} + \kappa T_c \frac{S}{l}}{2\left(\alpha I + \kappa \frac{S}{l}\right)} \quad (2-9)$$

Contrairement à la différence de température maximale, la puissance pompée maximale n'est pas théoriquement limitée, il suffit d'augmenter le nombre de couples de semi-conducteurs.

## Problèmes liés à la construction de dispositifs thermoélectriques

### *Réfrigération*

Un problème de réfrigération est d'abord défini par deux grandeurs : la température à atteindre et la puissance thermique à évacuer. L'équation (2-7) donne la puissance pompée pour un couple thermoélectrique. Rien ne s'oppose, au moins théoriquement, à ce que de grandes puissances thermiques soient évacuées à condition d'augmenter le nombre de couples  $N$ .

En revanche, même avec  $N$  infiniment grand, la valeur de  $\Delta T$  reste limitée. C'est donc en fin de compte, la température qui représente la donnée la plus importante.

L'abaissement maximal de température n'est plus fonction de la taille du réfrigérateur, mais du courant d'alimentation. Pour obtenir des tensions d'alimentation raisonnables (quelques volts), des courants d'alimentation faciles à produire (quelques ampères), il est intéressant de grouper plusieurs dizaines de couples et de constituer ainsi un module thermoélectrique. Ces couples seront montés en série électrique et en parallèle thermique.

### *Taille*

L'augmentation du nombre de couples est théoriquement illimitée. Cependant des limitations d'ordre mécanique limitent la taille des modules thermoélectriques et donc le nombre des couples. En effet les thermoéléments sont constitués de deux plaques de céramique parallèles. Lors du fonctionnement, l'une est chauffée et l'autre refroidie. La différence de température entre les deux peut atteindre 70°C. Les contraintes mécaniques induites limitent la taille du dispositif à quelques centimètres. Les modules thermoélectriques les plus grands commercialisés mesurent 6,2 cm de côté. Cette petite taille explique la puissance de refroidissement relativement faible des modules thermoélectriques (environ 100 W).

### *Dispositifs à plusieurs étages*

Il est intéressant d'utiliser les dispositifs à plusieurs étages afin d'augmenter le  $\Delta T$  maximal et le rendement. Les étages sont montés en série thermique, chacun évacuant la somme de la puissance pompée et de la puissance électrique fournie à l'étage précédent. Le nombre  $N$  de couples doit croître rapidement d'un étage à l'autre. En pratique, le nombre d'étages est limité à trois.

### **2.2.2 Influence de la résistance de transfert**

Les équations (2-7) et (2-8) définissent le flux de chaleur traversant le module thermoélectrique dans le cas idéal où les résistances thermiques entre le module thermoélectrique et les sources chaudes et froides sont nulles. De plus, la température froide  $T_f$  que l'on peut atteindre dépend de la température chaude  $T_c$ , qui dépend elle-même de la quantité de chaleur rejetée du côté chaud. Ainsi, si le puits de chaleur situé sur la face chaude du module thermoélectrique n'a pas une capacité infinie, sa température augmentera entraînant une augmentation de la température du côté froid.

Dans ce qui va suivre, nous allons nous intéresser à la présence d'une résistance thermique entre la face chaude du module thermoélectrique et le puits de chaleur servant à maintenir la température de la face chaude constante.

La résistance de transfert est caractérisée par un coefficient de transfert thermique  $h$ . Les quantités de chaleur pompées et rejetées restent les mêmes que (2-7) et (2-8), nous avons de plus :

$$Q_c = hS(T_{cext} - T_c) \quad (2-10)$$

La température la plus froide qu'il est possible d'atteindre est obtenue en prenant  $Q_f = 0$  dans l'équation (2-9). Il est donc possible de tracer (Figure 2-7) la température froide minimale que l'on peut atteindre en fonction de l'intensité électrique  $I$  pour différentes valeurs du coefficient d'échange  $h$ .

On peut remarquer que lorsque  $h$  diminue, la température minimale  $T_{fmin}$  que l'on peut atteindre a une valeur de plus en plus élevée et l'intensité pour atteindre cette valeur minimale est de plus en plus faible. Ainsi pour un coefficient d'échange de



$500 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ , il est impossible d'atteindre des températures négatives avec une température de source chaude de  $25^\circ\text{C}$ . Lors du montage et de l'utilisation de modules thermoélectriques il est très important de minimiser les résistances thermiques entre le module et son environnement. Cela peut être réalisé en utilisant des surfaces de contact planes et de la graisse thermique.

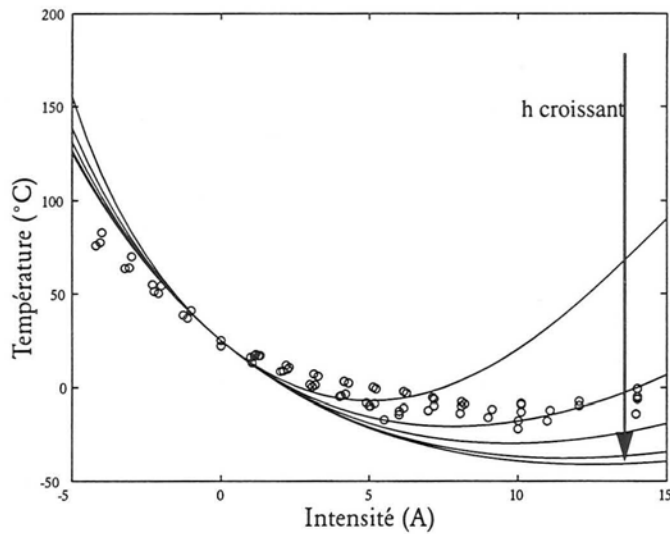
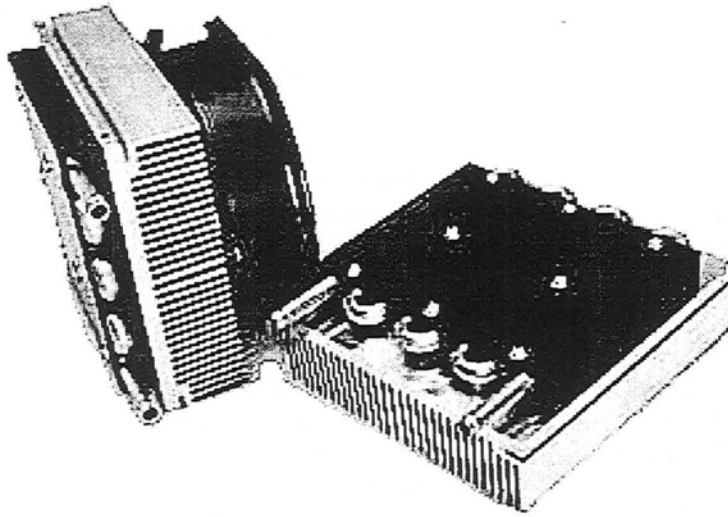


Figure 2-7 : Influence du coefficient d'échange thermique sur la température froide points expérimentaux et calculs théoriques. Valeurs de  $h$  croissantes, 500 ; 1000 ; 2000 ; 5000 et  $10000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ . Modules MELCOR CP 2-127-06L, Température source chaude  $23^\circ\text{C}$ .

Afin de simplifier la mise en oeuvre des modules thermoélectriques, certaines firmes vendent des systèmes déjà montés comprenant un module thermoélectrique avec sur chacune des faces un échangeur thermique à eau ou à air (Figure 2-8).



*Figure 2-8: Assemblage commercialisé par la firme TETechnology Inc. Les modules thermoélectriques sont entourés sur une face par un échangeur à eau et sur l'autre face par un échangeur à air.*

---

## 2.3 Utilisations

Lorsque la puissance de refroidissement recherchée est inférieure à 100 W, les modules thermoélectriques sont couramment utilisés. Il existe de nombreuses applications du refroidissement thermoélectrique comme le refroidissement de composants électroniques, la mesure de point de rosée, des analyseurs de sang, des photomultiplieurs, des systèmes de régulation de température, de mesures de radiation...

### *Glacières réfrigérées*

Ces systèmes fonctionnent au moyen d'une batterie d'automobile de 12 V et produisent environ 20 W de froid. La production mondiale de tels systèmes est estimée à 250000 unités pour 1987. Leur capacité est de 34 litres, leur poids de 7,7 kg. La température à l'intérieur de la glacière est de 26°C inférieure à celle de l'extérieur. La consommation électrique est de 48 W lorsque la puissance de refroidissement est de 30 W. (Koolatron, Brantford, Ontario, Canada. Electrolux, Luxembourg. Supercool Göteborg, Sweden. Yam's, Hong Kong. Commander Highclass Electrical Corporation, Taichung-Hsien, Taiwan)

### *Réfrigérateurs*

Les locomotives américaines et canadiennes sont équipées de réfrigérateurs à l'usage du personnel roulant. Différents modèles existent selon l'encombrement permis. Ces unités ont un volume utile de 46 l et fonctionnent avec un courant continu de 74 V (tension standard dans les locomotives) et peuvent refroidir de 30°C en dessous de la température ambiante. (Hilian, Kalamazoo, Michigan, USA)

### *Réfrigérateur militaire de transport*

Il s'agit d'un système militaire réfrigéré de transport de sang, vaccins et de drogues. Il ne possède pas de parties mobiles et la température interne est réglée à 4°C ±1°C avec une température extérieure ne dépassant pas 49°C. Le volume interne est de 57 l et le poids de 35 kg. (Thermopol, Chicago, USA. Electrolux, Vianden Luxembourg)

### *Déshumidificateur pour analyseur de gaz*

Ce système permet de condenser l'humidité des gaz analysés. Le débit gazeux traité est de 60 l.s<sup>-1</sup> et le point de rosée de 1°C pour une température d'alimentation de 40°C. Le poids de l'ensemble est de 8 kg. Le système fonctionne sur des réseaux électriques standards et la puissance maximale consommée est de 140 W (Komatsu Electronics Inc., Minato-ku, Tokyo, Japan).

### *Bains thermostatés*

Plusieurs types de bains thermostatés existent, certains rejettent la chaleur dans un circuit d'eau et d'autres directement dans l'air ambiant. La consommation électrique est de 130 W et la température est réglée entre -8°C et 70°C avec une précision de 0,15°C (Komatsu Electronics Inc., Minato-ku, Tokyo, Japan).

### *Petits refroidisseurs à air*

Les refroidisseurs à air sont généralement utilisés pour refroidir des composants électroniques, la chaleur est en général rejetée dans l'air ambiant mais peut aussi être rejetée dans un circuit d'eau. La puissance de refroidissement est de 25 W pour une température de 30°C (Supercool, Göteborg, Sweden).

---

## 2.4 Conclusion

L'utilisation des modules thermoélectriques comme moyen de réfrigération nécessite l'évacuation de la chaleur rejetée sur la face chaude, ce qui peut être réalisé par l'intermédiaire d'un circuit d'eau ou d'un radiateur pour composant électronique. De plus, il ne doit pas exister de résistance de transfert de chaleur entre le thermoélément et le dispositif de dissipation de chaleur sous peine d'avoir une très forte diminution des performances des modules thermoélectriques.

---

## Références

- Buist R.J., "Design and Engineering of Thermoelectric Cooling Devices", *The 10th International Thermoelectric Energy Conversion*, 1991, pp 84-95
- Chen K., Gwilliam E., Entezam B., "Heat transfer analysis and optimization of thermoelectric cooling systems", *The 12th International Conference on Thermoelectrics*, 1993, pp 395-403
- Encyclopædia Universalis, 1989, T 22, pp 570-572.
- Ioffe A.F., "Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling", 1957, Infosearch London.
- Lee Y.N., "Performance of thermoelectric air to air cooler impact of heat exchanger characteristics", *The 12th International Conference on Thermoelectrics*, 1993, pp 407-411
- Matsuura K., "Large Scale Thermoelectric Generation of low grade Heat, the future", *The 12th International Conference on Thermoelectrics*, 1993, pp 439-445
- Peltier J.C.A. "Nouvelles Expériences sur la Caloricité des Courants Electriques", 1834, *Annales de chimie et physique*, n° 42, pp 371-387.
- Seebeck T.J., "Magnetische Polarisation des Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz", *Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 1822, pp 265-273.
- Stockholm J.G., Schlickling P.M. "Industrial thermoelectric cooling and electricity generation between 200K and 500K", *The first European Conference on Thermoelectrics*, 1990, Vol 7, pp 235-263.
- Thomson W., *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, 1857, Trans. 21, Part I, p 123
- Melcor, formulaire technique, <http://www.melcor.com>
- <http://www.its.org> International Thermoelectric Society.
- <http://www.zts.com/ztlinks> Page regroupant des liens relatifs à la thermo-électricité.

## Notations

### *Grandeurs dimensionnelles*

h	coefficient d'échange thermique	$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
I	Intensité électrique	A
l	longueur du semiconducteur	m
N	nombre de couples thermoélectriques	-
Q	puissance thermique	W
S	surface du semiconducteur	$\text{m}^2$
T	Température absolue	K
V	potentiel électrique	V
x	abscisse	m

### *Symboles grecs*

$\alpha$	coefficient Seebeck	$\text{V.K}^{-1}$
$\pi$	coefficient Peltier	V
$\tau$	coefficient Thomson	$\text{V.K}^{-1}$
$\rho$	resistivité électrique	$\Omega\text{m}$
$\kappa$	conductivité thermique	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

### *Indices*

1,2	conducteur 1 et 2
c	coté chaud
f	coté froid
t	total
max	maximal
ext	exterieur

# Chapitre 3

## Composite adsorbant

LA CONDUCTION de la chaleur à travers des milieux poreux saturés, comme la conductivité thermique des composés hétérogènes, dépend de la structure de la matrice et des conductivités thermiques de chaque phase. Un des aspects les plus difficiles de l'analyse de la conduction de la chaleur à travers un milieu poreux est la modélisation de la structure de celui-ci. Comme la conductivité thermique de la phase solide est en général plus importante que celle de la phase fluide, la structure du solide influe sur la conductivité thermique apparente. L'étude des propriétés thermiques des milieux poreux repose sur des propriétés locales moyennes comme la conductivité thermique effective  $\lambda_e$ , la capacité calorifique  $\rho c_p$  et les propriétés d'émission et d'absorption des matériaux. La valeur moyenne de la capacité calorifique est calculée par simple moyenne sur le volume. La conductivité thermique équivalente dépend quant à elle de plusieurs facteurs tels que :

- La conductivité thermique des différentes phases.
- La structure de la matrice solide, en particulier son degré de continuité.
- Les résistances de contact entre les particules non consolidées.

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes méthodes utilisées pour augmenter les propriétés thermiques des milieux poreux.

---

### 3.1 Conductivité thermique des milieux poreux

La conduction de la chaleur à travers un milieu poreux saturé peut se décomposer en quatre modes de conduction différents comme le montre la Figure 3-1.

- la conduction thermique à travers le gaz seul (a)
- la conduction thermique à travers le solide seul (b)
- la conduction thermique à travers plusieurs particules de solides en contact (c)
- la conduction thermique à travers le solide et le gaz (d)

Nous ne considérons alors que les phénomènes de conduction. Les transferts thermiques dus au rayonnement et à la convection naturelle ne sont pas pris en compte.

La conductivité thermique apparente du milieu poreux dépend des proportions relatives des différents modes de conduction décrits ci dessus. L'importance relative de ces différents modes dépend de plusieurs facteurs tels que la nature des matériaux, la forme et le type de contact entre les particules...

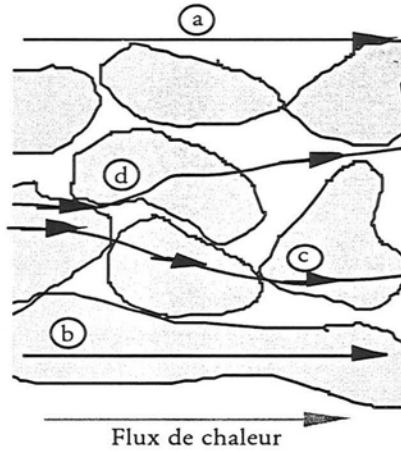


Figure 3-1 : Transferts thermiques dans un milieu poreux granulaire (a) à travers le gaz, (b) à travers le solide, (c) à travers plusieurs grains en contact, (d) à travers des grains et du gaz.

### 3.1.1 Cas des milieux poreux adsorbants

Les milieux poreux adsorbants sont constitués dans la majorité des cas de particules sphériques ou cylindriques de quelques millimètres de diamètre. Nous allons considérer dans la suite de cette étude un lit de grains de charbon actif de diamètre 2 mm, baignant dans un gaz sous une pression de 1 bar. Les conductivités thermiques des grains et du gaz sont respectivement  $0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $0,02 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (air à  $25^\circ\text{C}$ ). La corrélation de Zehner et Schlünder (1970) permet de calculer la conductivité thermique équivalente  $\lambda_e$  d'un milieu poreux connaissant la conductivité thermique du fluide  $\lambda_f$  et celle du solide  $\lambda_s$ .

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_g} = \frac{2}{1 - \frac{\lambda_g B}{\lambda_s}} \left[ \frac{\left(1 - \frac{\lambda_g}{\lambda_s}\right) B}{\left(1 - \frac{\lambda_g B}{\lambda_s}\right)^2} \ln \left( \frac{\lambda_s}{B \lambda_g} - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{1 - \frac{\lambda_g B}{\lambda_s}} \right) \right] \quad (3-1)$$

avec

$$B = C \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)^{10/9}$$

et C = 1,25 pour des sphères ;  
 = 1,4 pour des particules non régulières ;  
 = 2,5 pour des cylindres ou des anneaux Rashig.

Cette équation nous donne une conductivité thermique équivalente de  $0,064 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour une porosité de  $\varepsilon = 0,4$ . La perméabilité de ce milieu est

calculée avec la formule de Kozeny :

$$K = 180 \frac{\varepsilon^2 d_p^2}{(1 - \varepsilon)^2} \quad (3-2)$$

soit une perméabilité de  $3,95 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$  (Midoux 1992). Ce milieu poreux est pris comme référence pour comparer les différentes méthodes d'augmentation de conductivité thermique.

Tableau 3-1: Milieu poreux de référence

Grandeur	Valeur	Unités
Diamètre de particule	$2 \cdot 10^{-3}$	m
Conductivité thermique grain	0,5	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Porosité	0,4	-
Conductivité thermique lit	0,064	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Perméabilité	$3,95 \cdot 10^{-9}$	$\text{m}^2$

Dans un tel milieu granulaire, le mode de conduction (b) n'existe pas du fait de la petite taille des grains devant la taille du lit. L'augmentation de la conductivité thermique se fera donc en modifiant les trois autres types de transfert ou en faisant apparaître le mode (b).

## 3.2 Amélioration des propriétés thermiques

Dans le milieu poreux étudié, la conductivité thermique du solide est supérieure à celle du fluide. L'augmentation de la conductivité thermique doit donc se faire en diminuant la proportion de chaleur traversant le gaz par rapport à celle traversant le solide. Le Tableau 3-2 reporte les différentes méthodes utilisées dans la littérature pour augmenter la conductivité thermique.

La première méthode d'amélioration consiste à diminuer la porosité du milieu par l'adjonction de particules de petites tailles (mélange bi ou multimodal). L'augmentation des propriétés thermiques obtenue est faible. En effet, la conduction thermique se fait dans ce cas essentiellement par le mode (c) dans lequel les résistances de contact entre les grains jouent un rôle important.

Une autre méthode consiste à modifier le milieu poreux afin de faire apparaître le mode de conduction (b). Ceci peut se faire, soit en utilisant le matériau sous forme de fibres et non de grains, soit par compaction afin de former avec le solide une phase continue (poudre compactée, monolithe). Les tampons fibreux présentent en



général des porosités très élevées ( $\epsilon = 0,8$ ), c'est pourquoi l'augmentation de conductivité est très faible. La compaction donne des résultats beaucoup plus intéressants du point de vue thermique mais cette augmentation de conductivité thermique de moins d'un ordre de grandeur se fait au détriment de la perméabilité qui décroît de trois ordres de grandeur.

Les méthodes présentées jusqu'à présent ne reposent que sur la modification du matériau adsorbant et ne font intervenir aucun agent extérieur pouvant modifier la conduction thermique. Dans tous les cas, la conductivité thermique apparente du milieu poreux ne peut dépasser celle du grain qui est dans le cas des milieux adsorbants très faible.

Afin d'obtenir des milieux poreux adsorbants présentant une forte conductivité thermique, il est nécessaire d'adjoindre à celui-ci un autre milieu qui peut être inerte du point de vue de l'adsorption mais présentant de bonnes propriétés thermiques. Ces matériaux ajoutés sont donc, des métaux tels que le cuivre ou le nickel, ou du graphite. La proportion volumique de ces matériaux dans le mélange réalisé doit être suffisamment élevée pour modifier notablement la conductivité thermique de celui-ci mais suffisamment faible pour ne pas diminuer trop fortement la capacité d'adsorption et la perméabilité du milieu adsorbant.

La première méthode consiste à utiliser une mousse métallique dont la porosité est occupée par le milieu adsorbant. Un tel milieu présente de fortes résistances thermiques entre la structure métallique et le milieu adsorbant. La conductivité thermique du lit est pratiquement doublée mais reste encore très faible.

Par compression du mélange obtenu précédemment, l'augmentation de conductivité thermique devient importante, elle est multipliée par 17 pour le nickel et par 80 pour le cuivre. Cette différence d'augmentation est due à l'écart de conductivité thermique entre les deux matériaux. La diminution de perméabilité est très forte, de l'ordre de 4 décades.

L'utilisation de graphite naturel expansé permet une augmentation spectaculaire d'un facteur 100 mais la perméabilité des milieux fabriqués reste très faible.

La dernière méthode consiste à utiliser des ailettes entre lesquelles se trouve réparti le milieu adsorbant. L'espacement de celles-ci est calculé de manière à avoir une répartition de température uniforme sur une section droite. Du fait de la structure feuilletée de tels systèmes, l'écoulement des gaz au travers du milieu parallèlement aux ailettes n'est pas ou très peu modifié par celles-ci. La perméabilité d'un tel milieu est donc identique au milieu granulaire de référence.

Le matériau utilisé peut être un métal comme le cuivre ou des plaques de graphite expansé recomprimé (papiex ou graphoil). L'avantage d'utiliser du graphite est, comme nous le verrons dans la suite, une plus grande diffusivité thermique, un usinage, une mise en œuvre plus simple et une faible réactivité chimique. L'emploi du graphite expansé nous a été suggéré par le Professeur Spinner qui est le pionnier dans l'utilisation et la conception de matériaux actifs à base de graphite expansé. Nous le remercions chaleureusement pour ses conseils sans lesquels la réalisation du composite adsorbant aurait été impossible.

Tableau 3-2: Amélioration des transferts thermiques dans les milieux poreux adsorbants, facteurs multiplicatifs pour la conductivité thermique et la perméabilité. Fractions massique et volumique. Corps ajouté et composant actif.

Méthode	$\lambda$	K	% m	% v	Ajout	Actif	Références
Taille particule			-	-	aucun		
Mélange multimodal	1,35		-	-	aucun	Charbon actif	Guilleminot 1993
	1,22					Zéolithe	Guilleminot 1993
Fibres	1-5		-	-	aucun	Métal	Bauer 1993
Poudre consolidée	4		-	-	aucun		Guilleminot 1993
Monolithe	5	$10^3$	-	-	aucun		Guilleminot 1993
Mousse métal non consolidée	1,85				Cuivre	Zéolithe	Guilleminot 1993
Mousse métal consolidée	17	$10^4$	35		Nickel	Zéolithe	Guilleminot 1993
	80	$10^4$	35		Cuivre	Zéolithe	Guilleminot 1993
Graphite expansé	100	$10^2-10^4$	30		Graphite expansé	Zéolithe	Brevet CECA
	100	$10^2-10^4$		Charbon actif		Brevet SNEA LCL 1991	
Ailettes métalliques	600	1			Cuivre		Douss 1988 Guilleminot 1989
Composite	1000	1	48	20	Graphite expansé	Charbon actif	Notre étude Stelf 1996
	600					Zéolithe	

La dernière méthode a été retenue dans notre cas.

### 3.2.1 Principe de fabrication

Le composite adsorbant développé est constitué d'une structure de plaques parallèles et régulièrement espacées de graphite expansé recomprimé. Les intervalles entre ces plaques sont occupés par le milieu adsorbant qui peut être du charbon actif, une zéolithe, un gel de silice ou tout autre composé actif. Ce matériau actif peut se présenter sous les formes classiques de grains ou de poudre, ou sous forme de fibres tissées, agglomérées ou de monolithe.

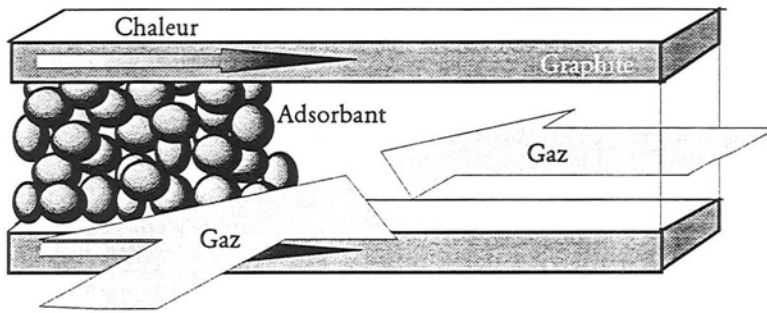


Figure 3-2: Structure feuilletée du composite actif développé. Les deux flèches grises correspondent aux deux directions possibles d'écoulement de gaz.

### 3.2.2 Plaques de graphite

Les plaques de graphite expansé sont obtenues par compression de feuilles de "papiex", produit commercialisé par Le Carbone Lorraine. Le "papiex" se présente sous forme de feuilles de graphite de 1 mm d'épaisseur. Ce matériau est utilisé comme joint d'étanchéité dans l'industrie.

La compression des feuilles de "papiex" permet d'obtenir des plaques de 0,6 mm d'épaisseur et de masse volumique d'environ  $1500 \text{ kg.m}^{-3}$ . Cette compression permet en outre d'augmenter la conductivité thermique des plaques. Nous détaillerons ceci dans le paragraphe suivant. La compression est réalisée à l'aide d'une presse à vis fabriquée au laboratoire.

## 3.3 Graphite expansé

La compression de graphite naturel expansé permet d'obtenir un matériau présentant une grande anisotropie de structure. Nous proposons dans cette partie un modèle simple de structure pour les blocs de graphite obtenus par compression unidirectionnelle. Ce modèle repose sur des observations microscopiques et des mesures de propriétés de transferts de matière et de chaleur.

### 3.3.1 Compression de matériaux granulaires

La compression de matériaux formés de particules permet notamment de modifier les propriétés de transfert thermique et de transfert de matière.

Plusieurs étapes de compression peuvent être distinguées lors de la compaction (Stanley-Wood, 1983. Heckel, 1961):

- réarrangement des particules
- formation d'arcs et de voûtes pouvant supporter la pression appliquée
- déformation des particules, soudure à froid, fragmentation et percolation
- compression du matériau lui même

L'importance relative de ces différentes étapes dépend des propriétés du matériau et de la méthode de compression.

Le réarrangement des particules dépend essentiellement de leur géométrie ; il est plus important pour des flocons ou fibres que pour des sphères.

La deuxième étape se caractérise par une réduction de la déformation en fonction de la pression. Des arrangements de particules forment des voûtes permettant de supporter la compression. La limite de cette zone de compression est donnée par la résistance de ces structures. Elle dépend des propriétés mécaniques du matériau.

Pour des poudres à base de céramiques, la troisième étape de compression consiste essentiellement dans la fragmentation des particules alors que pour des poudres métalliques, la déformation est le phénomène principal de cette étape. Dans tous les cas, une forte augmentation de densité est observée lors de cette étape.

### 3.3.2 Cas du graphite expansé

Le graphite naturel expansé, obtenu par exfoliation, se présente sous forme de particules fines. Ces particules ont la forme de cylindres de 0,25  $\mu\text{m}$  de diamètre et de quelques millimètres de long. Ces cylindres sont spiralés et leur forme évoque des copeaux de bois. Le lit de particule formé présente une très faible masse volumique apparente ( $\rho_o \approx 1,7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Son agglomération en vue de former des blocs solides, est réalisée par compression uniaxiale. Le matériau ainsi formé présente des propriétés de transfert de matière et de chaleur dépendant fortement de sa masse volumique apparente. De plus, l'anisotropie cristalline du graphite se retrouve dans le matériau obtenu, des facteurs d'anisotropie de deux ordres de grandeur sont observés pour la conductivité thermique.

#### Compression

Les échantillons de différentes masses volumiques ont été fabriqués par compression uniaxiale à l'aide d'un système à vis. Ce dispositif simple permet d'obtenir des échantillons de petite taille (14 x 6 cm pour des épaisseurs variables). Une première observation visuelle permet de remarquer une évolution de l'aspect de l'échantillon au cours de la compression. Plusieurs étapes différentes peuvent être distinguées :

- Pour les masses volumiques inférieures à  $20 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , les échantillons présentent une certaine cohésion mais ne peuvent pas être manipulés. Tout contact

entraîne une déformation du bloc. Les particules de départ sont visibles à la surface du bloc.

- Pour des masses volumiques comprises entre 20 et 800 kg.m<sup>-3</sup>, la solidité des blocs va croissante. A partir d'une masse volumique de 600 kg.m<sup>-3</sup> il est même possible de plier les blocs obtenus sans les briser. Pour une masse volumique de 800 kg.m<sup>-3</sup>, il n'est plus possible de distinguer les particules de départ à la surface de l'échantillon.
- Pour des masses volumiques supérieures à 800 kg.m<sup>-3</sup>, la surface de l'échantillon paraît lisse et acquiert un aspect métallique brillant vers 1400 kg.m<sup>-3</sup>.

L'observation de la tranche des échantillons montre que les déformations de particules ne se font pas de manière homogène au sein de l'échantillon. Les zones proches des parois du piston sont très déformées alors que la partie centrale reste peu comprimée. Les valeurs de masse volumique données précédemment correspondent donc à des masses volumiques moyennes. Afin de permettre l'interprétation des mesures faites sur les échantillons, un modèle empirique simple a été développé.

## Modèle

Le modèle développé repose sur l'existence d'un gradient de masse volumique au sein de l'échantillon fabriqué par compression uniaxiale. La masse volumique moyenne ou apparente est la seule accessible par des mesures de masse et de volume de l'échantillon. La masse volumique locale dépend de la position le long de l'axe de compression.

Le modèle est constitué de trois parties. La première s'attache à décrire précisément l'évolution de la masse volumique locale en fonction de la position le long de l'axe de compression. Dans la deuxième les propriétés telles que la conductivité thermique et la perméabilité locale sont décrites en fonction de la masse volumique locale. La dernière partie donnera les relations permettant de calculer les grandeurs moyennes mesurées sur l'échantillon.

### *Masse volumique locale*

L'évolution de la structure des échantillons au cours de la compression est supposée suivre deux étapes différentes : la compression isotrope et la compression globale.  $h$  représente la demi épaisseur de l'échantillon, et diminue au cours de la compression.  $\rho_m$  représente la masse volumique moyenne de l'échantillon, elle est mesurée à partir de la géométrie du système et de sa masse.

Le calcul de la masse volumique locale se fait à partir de la connaissance de la masse volumique moyenne et des valeurs de celle-ci aux extrémités.

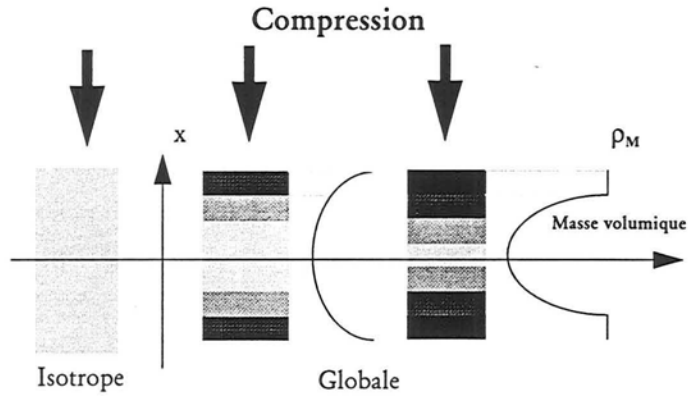


Figure 3-3: Différentes étapes de compression. Evolution de la masse volumique locale au cours de la compression.

### Compression isotrope

Pour les faibles masses volumiques, la compression se fait de manière isotrope. Les pressions exercées pour comprimer le système sont trop faibles pour déformer les particules. Cette phase correspond au réarrangement sans déformation des particules. Dans ce cas, la masse volumique locale est égale à la masse volumique moyenne. Toute compression du matériau entraîne une variation homogène de la masse volumique de l'échantillon.

### Compression globale

A partir d'une certaine pression et donc d'une certaine masse volumique apparente, les particules commencent à se déformer à la paroi du piston. Le centre de l'échantillon est supposé ne pas se déformer, sa masse volumique reste constante. Le modèle développé est basé sur un profil de masse volumique le long de l'axe de compression. Ce profil est tel que la masse volumique au centre de l'échantillon ( $x = 1$ ) reste constante et égale à  $\rho_1$ , tandis que la masse volumique en surface ( $x = 0$ ) tend rapidement vers la masse volumique limite  $\rho_M$ . Nous supposons donc que la masse volumique locale suit un profil empirique suivant :

$$\rho = \rho_M(1-x)^{\frac{\rho_M}{\rho_m - \rho_1} - 1} + \rho_1 \quad (3-3)$$

où  $\rho_M$  est la masse volumique du graphite non poreux correspondant à une compression maximale.  $\rho_m$  représente la masse volumique moyenne apparente de l'échantillon celle-ci étant déterminée expérimentalement.  $\rho_1$  est la masse volumique limite obtenue en fin de compression isotrope. Nous avons dans notre cas,  $\rho_M = 2200 \text{ kg.m}^{-3}$  et  $\rho_1 = 50 \text{ kg.m}^{-3}$ .  $x$  est l'abscisse réduite valant 1 au centre de l'échantillon et 0 contre le piston.

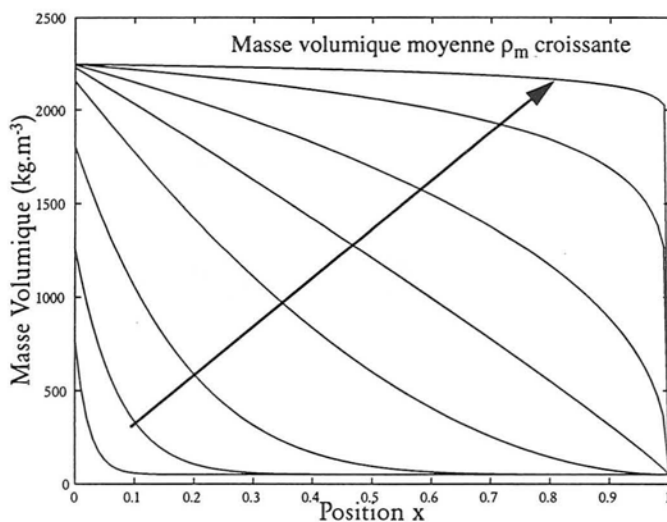


Figure 3-4: Profils de masse volumique locale en fonction de la position  $x$  pour différentes masses volumiques moyennes.

Tableau 3-3: Evolution de l'anisotropie des échantillons de graphite expansé en fonction de la masse volumique locale.

Grandeur	Masse volumique		
	$< \rho_1$	$< \rho_2$	$< \rho_M$
Masse volumique locale	$< \rho_1$	$< \rho_2$	$< \rho_M$
Compression	isotrope	anisotrope	anisotrope
Particules	non déformées	déformées	déformées
Feuilles de graphite	non orientées	non orientées	orientées
Conductivité thermique locale	isotrope	isotrope	anisotrope
Conductivité thermique globale	isotrope	anisotrope	anisotrope

En raison de la structure feuilletée des particules de graphite expansé, un phénomène d'orientation de feuilles de graphite s'ajoute aux phénomènes précédents (Spinner et al, 1993). Initialement, les feuilles de graphites n'ont pas d'orientation particulière mais, à partir d'une certaine masse volumique locale  $\rho_2$ , les particules de graphite ne

peuvent plus se déformer pour occuper les espaces vides. Le gain de compacité se fait donc par orientation des feuilles de graphite perpendiculairement à l'axe de compression. La conductivité thermique, qui dépend fortement de l'orientation des feuilles de graphite, sera donc la même dans les deux directions (parallèle et perpendiculaire à l'axe de compression) pour des masses volumiques locales inférieures à  $\rho_2$ . Le Tableau 3-3 présente l'évolution des différentes grandeurs locales et de l'échantillon au cours de la compression.

Les valeurs de masse volumique locale  $\rho_1$  et  $\rho_2$  sont déterminées en fonction des propriétés physiques mesurées sur les échantillons.

## Grandeurs locales

### *Conductivité thermique*

La conductivité thermique locale de l'échantillon dépend comme pour tout milieu poreux de la porosité et de la structure de celui-ci. Il existe dans la littérature (Kaviany, 1991) de nombreuses corrélations permettant de relier la conductivité thermique apparente à celle des différentes phases et à la porosité. Nous utilisons le modèle proposé par Hashin et Shtrikman aussi appelé Maxwell borne supérieure.

La conductivité thermique apparente est donc de la forme :

$$\lambda_e = \lambda_s \left[ 1 + \frac{3\varepsilon \left( 1 - \frac{\lambda_s}{\lambda_f} \right)}{1 - \varepsilon + \frac{\lambda_s}{\lambda_f} (2 + \varepsilon)} \right] \quad (3-4)$$

Dans notre cas, la conductivité thermique du solide  $\lambda_s$  dépend de l'orientation des feuilles de graphite. Nous supposons donc que les conductivités thermiques parallèles et perpendiculaires aux feuilles de graphite suivent des lois de la forme suivante :

$$\lambda_{\parallel} = [\lambda_{M\parallel} f(\Theta) + \lambda_{M\perp} (1 - f(\Theta))] \frac{\rho}{\rho_M} \quad (3-5)$$

$$\lambda_{\perp} = [\lambda_{M\parallel} (1 - f(\Theta)) + \lambda_{M\perp} f(\Theta)] \frac{\rho}{\rho_M} \quad (3-6)$$

avec

$$f(\Theta) = \frac{1}{2} \left[ \cos \left( \frac{\rho_M - \rho}{\rho_M - \rho_2} \pi \right) + 1 \right] \quad (3-7)$$

La fonction  $f$  est définie de manière à ce que les conductivités thermiques parallèles et perpendiculaires soient égales lorsque la masse volumique locale est égale à  $\rho_2$ .  $\Theta$  représente l'angle moyen fait par les feuillettes élémentaires de graphite avec la perpendiculaire à l'axe de compression. Ainsi pour des masses volumiques



inférieures à  $p_2$ , le solide est isotrope, l'angle moyen est donc de  $45^\circ$  et  $f(\Theta)$  vaut 0,5.

### Perméabilité

Le modèle utilisé s'inspire du modèle de Kozeny-Carman. Le milieu poreux est assimilé à un ensemble de capillaires de longueur effective  $L_c > L$ , dont la section est à priori très compliquée mais présente une moyenne spatiale constante. La relation de Hagen-Poiseuille (Midoux, 1988) fournit par ailleurs la relation qui existe entre la vitesse de passage du fluide dans les pores (vitesse interstitielle) et le gradient de pression que l'on généralise sous la forme explicite suivante, pour un fluide incompressible :

$$\frac{\Delta P_f}{L_c} = \frac{32k_0\mu_f u_c}{d_c^2} \quad (3-8)$$

$k_0$  est un coefficient de forme qui rend compte de la non circularité de la section des pores. Pour un pore circulaire  $k_0 = 1$ .

La loi phénoménologique de Darcy relie la vitesse de filtration à travers le milieu poreux au gradient de perte de pression :

$$u = \frac{K \Delta P_f}{\mu_f L} \quad (3-9)$$

avec  $K$  est la perméabilité du milieu poreux et  $u$  la vitesse de filtration.

La vitesse interstitielle  $u_f$ , la vitesse moyenne dans les pores  $u_c$ , et la vitesse de filtration  $u$  sont reliées par les égalités :

$$u_c = \frac{u L_c}{\varepsilon L} = u_f \frac{L_c}{L} \quad (3-10)$$

L'utilisation de la vitesse interstitielle permet de rendre compte de l'accélération due au rétrécissement de la section d'écoulement (hypothèse de Dupuit - Forchheimer), tandis que la multiplication par le coefficient de tortuosité  $T = L_c/L$  est due à Carman. Il rend compte du fait qu'un fluide hypothétique s'écoulant à la vitesse  $u_f$  parcourrait la distance  $L$  pendant le temps que mettrait le fluide réel à parcourir la distance  $L_c$  à la vitesse  $u_c$ .

La perméabilité  $K$  du milieu poreux peut être reliée à la porosité et à la géométrie des pores par la loi de Hagen-Poiseuille :

$$K = \frac{\varepsilon d_c^2}{32k_0 T^2} \quad (3-11)$$

Dans le cas du graphite expansé nous supposons les pores de section circulaire ( $k_0 = 1$ ). La porosité du matériau peut être reliée à sa masse volumique par la relation:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho}{\rho_M} \quad (3-12)$$

où  $\rho_M$  est la masse volumique du graphite pur (à compression maximale).

L'expression qui en résulte pour K est :

$$K = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_M}\right) \frac{1}{32} \left(\frac{d_c}{T}\right)^2 \quad (3-13)$$

Considérons un volume de graphite entourant un pore, au cours de la compression, le volume total change mais celui occupé par la matière reste constant (Figure 3-5).

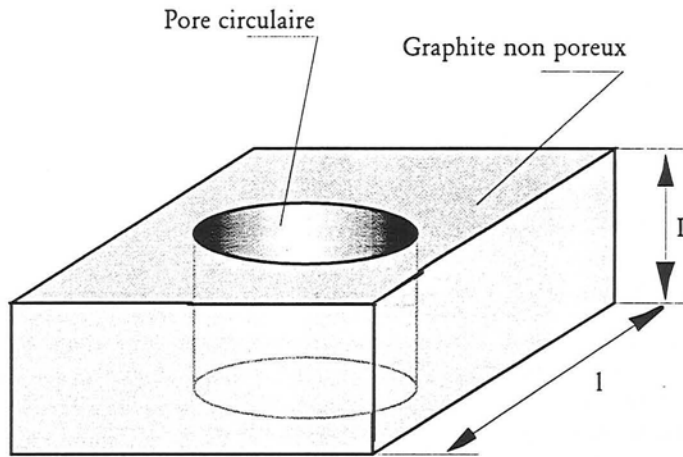


Figure 3-5 : Schéma de pore de section circulaire. Pour des raisons de simplicité la tortuosité du pore n'a pas été représentée.

La déformation se fait en modifiant le diamètre et la longueur des pores. Le volume occupé par la matière est :

$$V_{gr} = Ll^2 - \pi \frac{d_c^2}{4} L_c = Ll^2 \left(1 - \frac{\pi d_c^2 T}{4l^2}\right) \quad (3-14)$$

Ce volume peut être calculé pour la masse volumique du graphite sans porosité :

$$V_{gr} = L_M l^2 \quad (3-15)$$

En combinant les équations (3-14) et (3-15) et en faisant apparaître la masse volumique correspondante à la place de la longueur L sachant que la masse totale et

la longueur  $l$  de l'échantillon restent constantes, nous avons :

$$\frac{\rho}{\rho_M} = 1 - \frac{\pi d_c^2 T}{4l^2} \quad (3-16)$$

Cette relation nous donne une expression du diamètre de pore en fonction de la masse volumique et de la tortuosité. L'équation (3-13) devient donc :

$$K = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_M}\right)^2 \frac{l^2}{8\pi T^3} \quad (3-17)$$

La perméabilité augmente avec le carré de la porosité et diminue avec le cube de la tortuosité. L'évolution de celle-ci en fonction de la masse volumique n'est pas connue. Nous supposons dans ce qui suivra une évolution linéaire de la tortuosité en fonction de la masse volumique locale. La perméabilité locale devient donc :

$$K = \frac{l^2}{32\pi} \frac{\left(1 - \frac{\rho}{\rho_M}\right)^2}{\left(c \frac{\rho}{\rho_M} + d\right)^3} \quad (3-18)$$

où  $c$  et  $d$  sont des constantes empiriques à déterminer.

### Grandeurs globales

La perméabilité et la conductivité thermique moyenne d'un échantillon sont calculées en prenant une valeur moyenne sur le volume. En raison de l'anisotropie de la répartition des masses volumiques locales, il est possible de calculer deux grandeurs distinctes, l'une parallèlement à l'axe de compression, et l'autre perpendiculairement.

Les formules générales sont donc, pour la grandeur locale  $X$  : dans le cas d'une grandeur moyenne parallèle aux plans de graphite (perpendiculaire à la compression)

$$\bar{X}_{\parallel} = \frac{1}{h} \int_0^h X_{\parallel} dx \quad (3-19)$$

dans le cas d'une grandeur moyenne parallèle à la compression

$$\bar{X}_{\perp} = \frac{h}{\int_0^h \frac{1}{X_{\parallel}} dx} \quad (3-20)$$

### 3.3.3 Résultats expérimentaux

Afin d'étudier l'évolution des propriétés de transfert du graphite recomprimé, des échantillons de masse volumiques différentes ont été réalisés à l'aide d'une presse à vis réalisée au laboratoire. Les mesures de masse volumiques ont été faites par pesée initiale de la poudre et par mesure de l'épaisseur de l'échantillon grâce à un pied à coulisse. Pour les faibles pressions, un système de poids a été utilisé pour effectuer la compression. Pour les fortes pressions, le couple exercé sur la vis a été mesuré avec une clé dynamométrique.

Afin de caractériser la porosité des échantillons obtenus, un porosimètre à mercure et un microscope électronique à balayage ont été utilisés. Des mesures de perméabilité et de diffusivité thermique ont été réalisées au Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée.

#### Evolution de la masse volumique en fonction de la pression

L'étude au microscope électronique de la surface des échantillons de graphite ne fait pas apparaître de fragmentation des particules. Les particules de graphite se déforment et se soudent sous l'effet de la pression.

La déformation  $\delta$  est fonction de la pression.

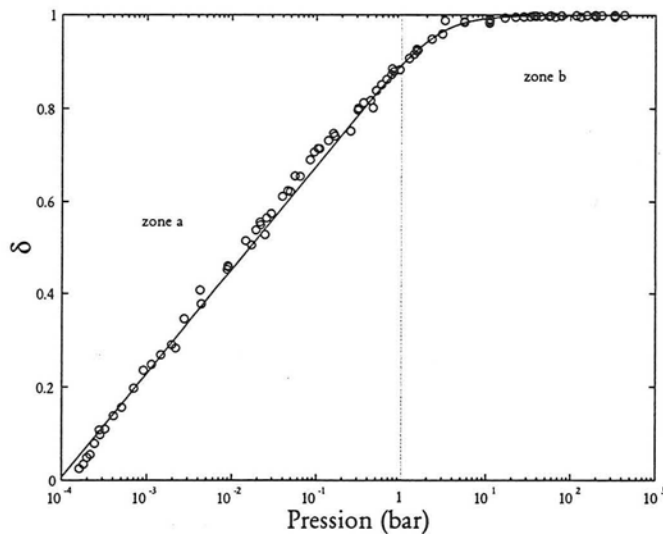


Figure 3-6: déformation  $\delta$  en fonction de la pression, la zone a ( $\rho < 50 \text{ kg.m}^{-3}$ ) est linéaire et correspond à la compaction par arrangement des particules. La zone b correspond à la déformation des particules elles-mêmes.

Le pourcentage de déformation  $\delta$  en fonction de la pression est exprimé par :

$$\delta = 1 - \frac{h}{h_0} = 1 - \frac{\rho_0}{\rho_m} \quad (3-21)$$

La Figure 3-6 fait apparaître deux zones distinctes de compression :

- une zone a correspondant aux faibles masses volumiques ( $\rho < 50 \text{ kg.m}^{-3}$ ) et correspond à la compression isotrope.
- une zone b pour les fortes masses volumiques ( $\rho > 200 \text{ kg.m}^{-3}$ ) qui correspond à la compression globale.

$\delta$  suit la relation empirique suivante :

$$\delta = \left[ (a \ln(P) + b)^n + \left( 1 + \frac{\rho_0}{\rho_M} \right)^{n-1} \right]^{1/n} \quad (3-22)$$

avec  $a = 0,097$  ;  $b = 0,90$  ;  $n = -17$  ;  $\rho_0 = 1,7 \text{ kg.m}^{-3}$  et  $\rho_M = 2200 \text{ kg.m}^{-3}$

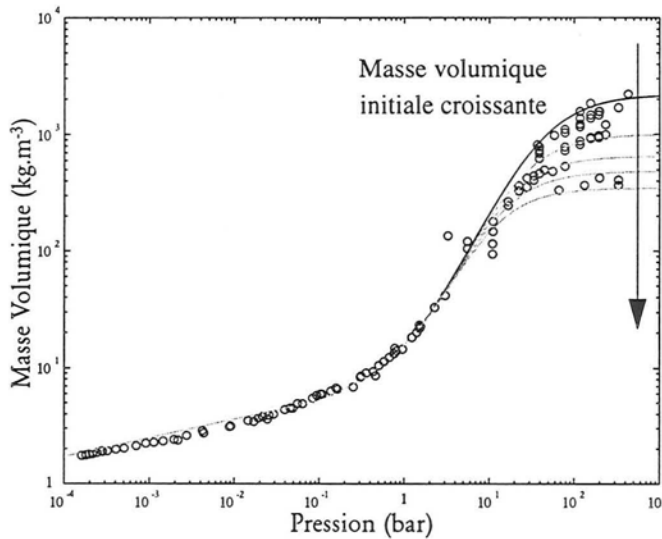


Figure 3-7: Evolution de la masse volumique moyenne du graphite en fonction de la pression exercée, points expérimentaux et corrélations empiriques. Les courbes correspondent à des masses volumiques  $\rho_0$  initiales différentes (2,7 ; 4,7 ; 6,7 et 10,7  $\text{kg.m}^{-3}$ )

Cette relation permet de calculer la masse volumique apparente de bloc de graphite formé en connaissant la pression exercée sur celui-ci.

$$\rho_m = \frac{\rho_0}{1 - \left[ (a \ln(P) + b)^n + \left( 1 + \frac{\rho_0}{\rho_M} \right)^{n-1} \right]^{1/n}} \quad (3-23)$$

La Figure 3-7 illustre cette évolution.

### Observations au microscope électronique

Le microscope à balayage est du type JEOL JSMT 330 A. L'échantillon est préparé par un dépôt d'une couche mince d'or-palladium à sa surface. Plusieurs échantillons à différents degrés de compression ont été étudiés : mousse sans compression et matériaux de masse volumique  $148 \text{ kg.m}^{-3}$  ;  $352 \text{ kg.m}^{-3}$  et  $1520 \text{ kg.m}^{-3}$ . La mousse avant compression se présente sous forme de particules cylindriques formées par extrusion. Ces particules sont constituées de feuilles de graphite plus ou moins parallèles orientées perpendiculairement à l'axe du cylindre (Figure 3-21)<sup>1</sup>. Chacune de ces feuilles est constituée de plusieurs dizaines de plans élémentaires de carbone (Spinner, 1996 communication personnelle).

L'observation au microscope à balayage de la surface des blocs compressés révèle des pores de grande dimension (Figure 3-23) dont la taille diminue au cours de la compression jusqu'à disparaître complètement (Figure 3-25) pour des masses volumiques de  $1500 \text{ kg.m}^{-3}$ . La structure interne des blocs, fait apparaître des feuilles de graphite s'organisant plus ou moins perpendiculairement à l'axe de compression. Cette organisation augmente avec la compression. (Figure 3-26 et Figure 3-24).

La limite de compression est donnée par la masse volumique réelle du matériau déterminée par pycnométrie à l'hélium. Cette valeur est très proche des valeurs du graphite artificiel  $\rho = 2250 \text{ kg.m}^{-3}$  et naturel  $\rho = 2320 \text{ kg.m}^{-3}$  (Pascal, 1968).

Tableau 3-4: Caractéristiques des particules non comprimées de graphite expansé. La masse volumique réelle est obtenue par pycnométrie à hélium.

Grandeur		Unité
Longueur	1-10	mm
Diamètre	0,25	mm
Epaisseur feuilles	0,1	$\mu\text{m}$
Masse volumique réelle	2200	$\text{kg.m}^{-3}$

1. Les photographies réalisées grâce au microscope électronique sont rassemblées en fin de chapitre.

## Caractérisation

### Porosité

Des mesures de porosité ont été réalisées au laboratoire avec un porosimètre à mercure. Le porosimètre utilisé est un Macropores Unit 120, et Macropore 2000 de Carlo Erba Strumentazione. Le diamètre de pore maximal mesuré est de  $10\ \mu\text{m}$ . Les mesures obtenues donnent un volume poreux de 16 % pour des diamètres de pores inférieur à  $10\ \mu\text{m}$  pour une masse volumique de  $400\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . De plus, le mercure une fois entré dans le matériau ne peut plus en sortir. Cette étude semble indiquer la présence de pores de type "ink bottle", c'est-à-dire des pores présentant une entrée de diamètre inférieur au diamètre moyen.

Le volume poreux du matériau est constitué de macropores de diamètre supérieur à  $10\ \mu\text{m}$ .

### Perméabilité

Des mesures de perméabilité de gaz ont été réalisées avec de l'air. La perméabilité du milieu décroît fortement avec la compression. Au delà d'une masse volumique de  $400\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  le graphite peut être considéré comme imperméable.

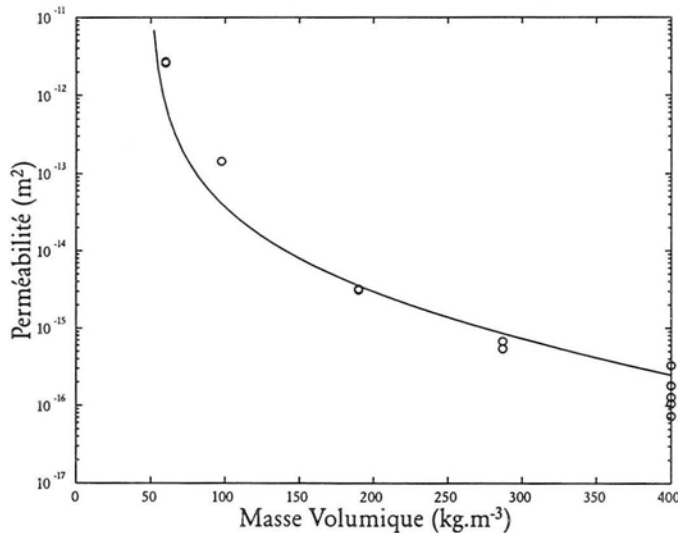


Figure 3-8: Perméabilité des blocs de graphites mesurée parallèlement à l'axe de compression. Points expérimentaux et modèle développé (équation (3-18)) intégrée selon (3-20).

La relation de Hagen-Poiseuille permet de calculer un diamètre de pore  $d$  en

supposant le milieu constitué de tubes parallèles et de diamètre  $d$ . Les diamètres de pore ainsi calculés sont compris entre  $10 \mu\text{m}$  pour la plus faible masse volumique et  $0,05 \mu\text{m}$  pour la plus forte. Les différences avec les valeurs trouvées par porosimétrie peuvent avoir deux origines ; des pores interconnectés par des conduits de faible diamètre ou bien de tortuosité importante.

En supposant que la tortuosité des pores évolue linéairement avec la perméabilité (équation (3-18)), nous obtenons les valeurs suivantes de constantes empiriques de cette équation :  $c = 485,3$  et  $d = -2,61.10^4$

### Propriétés thermiques

Les blocs de graphites obtenus par compression présentent une structure anisotrope à partir d'une masse volumique de  $50 \text{ kg.m}^{-3}$ .

Des mesures de diffusivités thermiques ont été réalisées dans deux directions par la méthode flash (Parker et al, 1961) sur des échantillons (disques de 5 mm d'épaisseur et de 29 mm de diamètre). Les diffusivités semblent tendre chacune vers une valeur limite lorsque l'on augmente la masse volumique des échantillons.

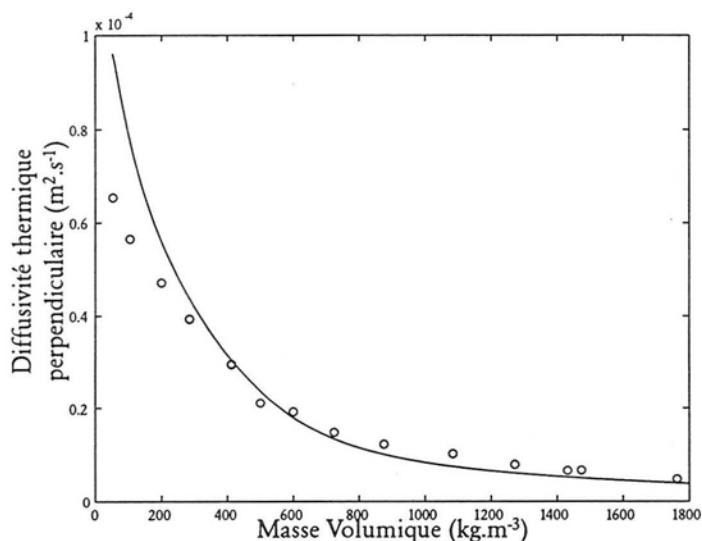


Figure 3-9: Diffusivité thermique mesurée perpendiculairement aux feuilles de graphite. Points expérimentaux et modèle développé. Equations (3-3) et (3-6) et intégrées selon (3-20).

Rappelons que la diffusivité thermique d'un corps est :



$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (3-24)$$

La diffusivité thermique parallèle aux feuilles de graphite est supérieure à celle des métaux tels que le cuivre ( $\alpha = 1,14 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ;  $\alpha = 3,31 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $\rho = 1300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ). Le facteur d'anisotropie défini comme le rapport des diffusivités parallèle et perpendiculaire prises pour une même masse volumique augmente avec celle-ci et atteint la valeur de 80.

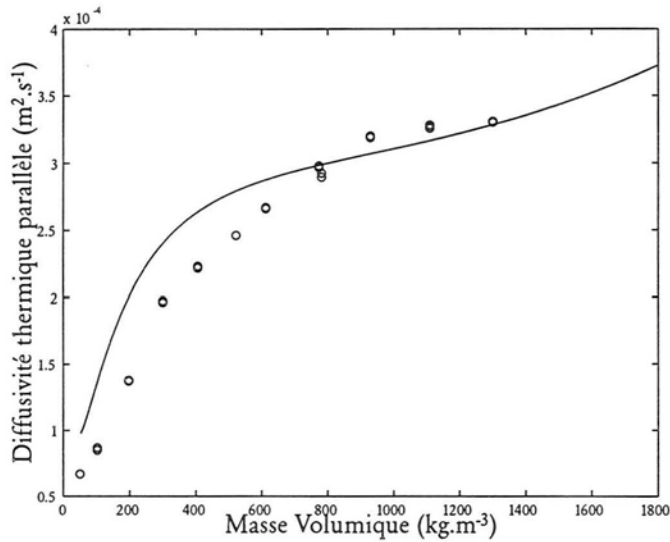


Figure 3-10: Diffusivité thermique mesurée parallèlement aux feuilles de graphite. Points expérimentaux et modèle développé. Equations (3-3) et (3-5) et intégrées selon (3-19).

Afin de calculer la conductivité thermique, des mesures de capacité calorifique ont été faites.

La capacité calorifique du matériau a été déterminée à l'aide d'un calorimètre différentiel. Celle-ci varie faiblement en fonction de la masse volumique. Une valeur moyenne de  $850 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  est prise pour le calcul des conductivités thermiques. Les Figure 3-11 et Figure 3-12 présentent les mesures de conductivité thermique effectuées parallèlement et perpendiculairement à l'axe de compression.

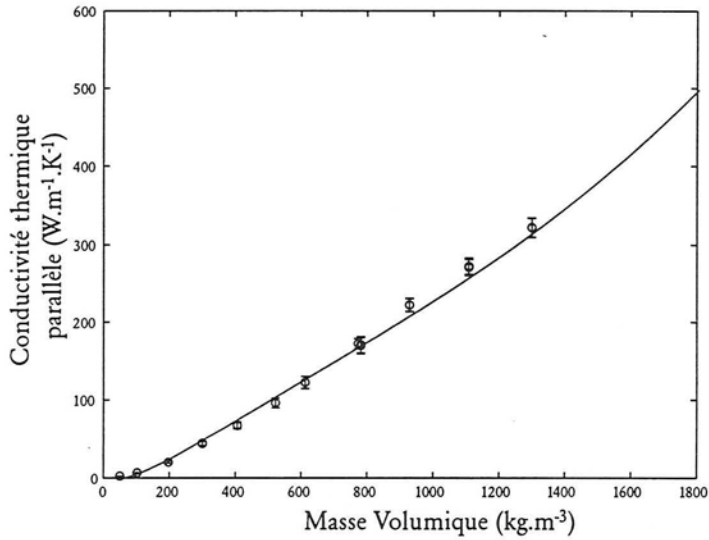


Figure 3-11: Conductivité thermique parallèle du graphite, points expérimentaux et modèle développé. Equation (3-5) intégrée selon (3-19).

La conductivité thermique parallèle augmente régulièrement avec la masse volumique, par contre la conductivité thermique perpendiculaire présente une évolution plus particulière. Une première partie, pour les masses volumiques inférieures à  $500 \text{ kg.m}^{-3}$  correspond à l'augmentation de la conductivité due au rapprochement de particules de mousse de graphite. La deuxième partie correspond à l'orientation des feuilles de graphite perpendiculairement à l'axe de compression qui entraîne une diminution de la conductivité thermique en dépit de leur rapprochement par compression.

Les valeurs des conductivités thermiques maximales parallèles et perpendiculaires apparaissant dans les relations (3-5) et (3-6) ont pour valeur respectivement  $750$  et  $4,7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Ces valeurs sont proches des valeurs de conductivité thermique du graphite pyrolitique pour la conductivité perpendiculaire aux plaques.

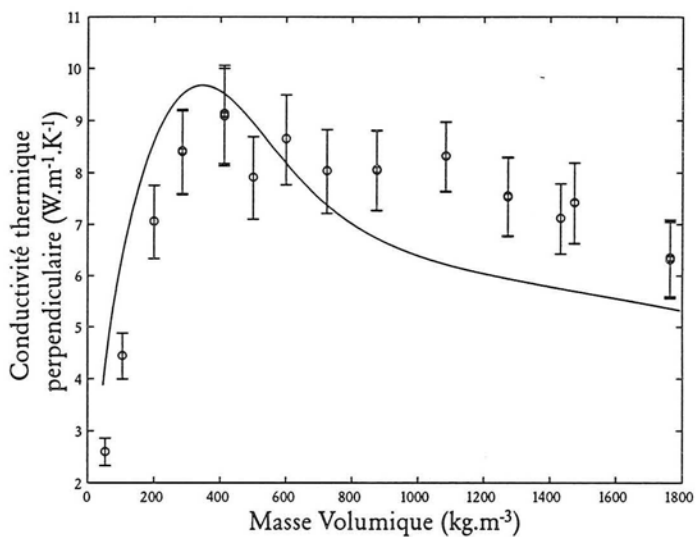


Figure 3-12: Conductivité thermique perpendiculaire du graphite, points expérimentaux et modèle développé. Equation (3-6) intégrée selon (3-20).

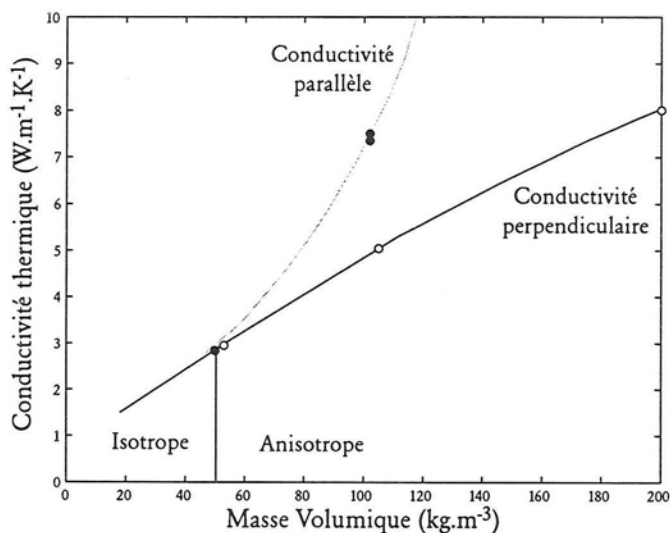


Figure 3-13: Comparaison des conductivité perpendiculaires et parallèles pour des masses volumiques de graphites inférieures à  $200 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Points expérimentaux et courbes moyennes.

Lorsque nous nous intéressons aux valeurs des conductivités thermiques pour des masses volumiques inférieures à  $200 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (Figure 3-13), nous pouvons noter une égalité des conductivités thermiques parallèles et perpendiculaires pour des masses volumiques de  $50 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . En revanche pour des masses volumiques supérieures, les conductivités sont différentes. L'apparition de l'anisotropie des propriétés thermiques du graphite apparaît donc pour des masses volumiques supérieures à  $50 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

### 3.3.4 Conclusion

Le modèle développé décrit relativement bien l'anisotropie observée au sein des échantillons de graphite. Il permet de tenir compte à la fois de l'orientation des feuilles de graphite et de l'anisotropie induite par la compression.

## 3.4 Composite

Le composite adsorbant fabriqué présente des propriétés adaptables selon les besoins. Le paramètre géométrique sur lequel nous pouvons jouer pour le modifier est la distance entre les plaques de graphite. Cette distance doit être suffisamment faible pour avoir une répartition de température uniforme dans le milieu poreux et suffisamment importante pour que la proportion de matériau adsorbant dans le mélange soit importante. Le système considéré est décrit dans la Figure 3-14.

Supposons que le système, initialement à température uniforme, soit soumis à un flux de chaleur constant à l'instant  $t$ . En raison de la très grande différence de conductivité thermique entre les deux matériaux, le profil de température s'établira plus rapidement dans le graphite que dans le milieu poreux, ce qui entraîne la naissance d'un flux de chaleur (c) perpendiculaire au premier.

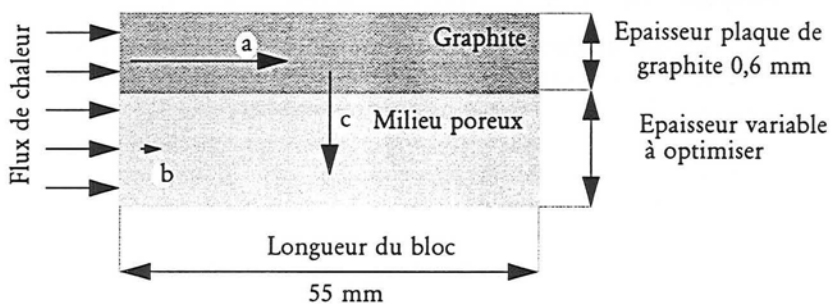


Figure 3-14: Géométrie du composite adsorbant. Le flux de chaleur entrant à gauche est réparti en trois flux différents en raison des différences de propriétés thermiques des deux milieux. (a) conduction dans le graphite, (b) conduction dans le milieu poreux, (c) transfert thermique entre les deux milieux.

Afin de minimiser le temps d'établissement du profil de température en régime permanent, il est nécessaire de dimensionner le système de façon à avoir des temps de mise en régime les plus proches possibles pour les différents matériaux.

Les temps caractéristiques thermiques des différents matériaux sont définis par la relation suivante.

$$\tau = \frac{\rho c_p L^2}{\lambda} \quad (3-25)$$

où L est la longueur caractéristique du matériau considéré dans la direction du transfert de chaleur.

Dans notre cas nous avons deux temps caractéristiques différents :

- Le temps caractéristique  $\tau_1$  du composite global considéré comme milieu homogène. La longueur caractéristique est dans ce cas de 55 mm. Toutes les grandeurs (masse volumique, conductivité thermique<sup>2</sup> et capacité calorifique) sont calculées par prise de moyenne sur le volume.
- Le temps caractéristique  $\tau_2$  du milieu poreux dans la direction transversale. La longueur caractéristique est dans ce cas la variable à optimiser.

La Figure 3-15 reporte les deux temps caractéristiques en fonction de la proportion<sup>3</sup> de milieu poreux dans le composite adsorbant. Le phénomène impliquant le plus grand temps caractéristique est limitant. Ce qui est le cas pour des proportions de graphite inférieures à 10%.

La zone optimale correspond à la gamme 70-85% de milieu poreux en volume. En effet, dans cette gamme, la proportion volumique de milieu adsorbant est importante mais n'entraîne pas des temps caractéristiques très longs. Ils restent dans tous les cas inférieurs à 100 s ce qui correspond à notre objectif pour réaliser des cycles de quelques minutes. Cette zone correspond à des épaisseurs de couches comprises entre 1 et 4 mm pour une épaisseur de couche de graphite de 0,6 mm. Nous avons pris dans notre cas une épaisseur de charbon actif de 2 mm ce qui correspond à une proportion volumique de charbon actif de 80 %.

Cette méthode de dimensionnement permet d'obtenir différentes épaisseurs de milieu poreux en fonction de la nature et de la structure de ce dernier. Les calculs ont été réalisés avec le milieu poreux de référence défini au Tableau 3-1. Dans le cas d'un milieu poreux plus conducteur comme un monolithe par exemple, la proportion de graphite peut être diminuée tout en conservant des propriétés thermiques de composite similaires.

- 
2. La structure de couches parallèles du composite permet de calculer la conductivité thermique équivalente par prise de moyenne sur le volume.
  3. Fraction volumique.

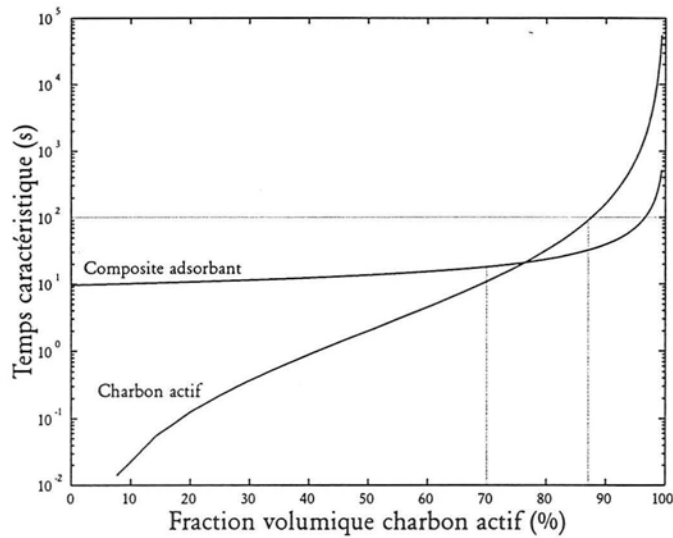


Figure 3-15: Temps caractéristiques du charbon actif et du composite final en fonction de la proportion de milieu adsorbant dans le composite final.

### Remarque 1

Nous avons utilisé dans notre cas des plaques de graphite comprimé de masse volumique  $1390 \text{ kg.m}^{-3}$ . Ces plaques sont obtenues par compression de feuilles de papiex. Avec le matériel disponible au laboratoire, il nous a été impossible d'augmenter la compression afin d'obtenir des plaques de graphite de  $2200 \text{ kg.m}^{-3}$ . Cependant, une question peut se poser : est-il nécessaire de comprimer le graphite au maximum ou doit-on se limiter à une compression intermédiaire ?

Du point de vue de la conductivité thermique seule, il est nécessaire de comprimer le graphite au maximum afin d'obtenir un composite adsorbant présentant une conductivité thermique importante pour une proportion de charbon actif importante. Cependant nous utilisons des modules thermoélectriques de puissance thermique limitée. Nous pouvons en effet considérer que leur puissance de pompage de chaleur pour une différence de température de  $30^\circ\text{C}$  est de  $50 \text{ W}$  environ. Ainsi le temps nécessaire pour refroidir le composite ne dépend pas seulement de sa conductivité thermique (plus précisément de sa diffusivité thermique) mais aussi de sa masse totale. Ainsi augmenter la compression des plaques de graphite accroît leur masse volumique et donc la masse de composite adsorbant, ce qui allonge le temps d'établissement des profils de température au sein du composite par les modules thermoélectriques.

Ainsi la durée minimale des périodes de refroidissement et de chauffage dépend à la

fois de la proportion de graphite dans le composite et de son degré de compression comme le montre la Figure 3-16. Les courbes obtenues sont des courbes iso-durées (en seconde). Les deux zones grises correspondent à des durées supérieures à deux minutes. Le point correspondant au composite réalisé a également été reporté sur la figure. Les temps sont calculés pour un système de géométrie constante de dimensions  $L = 5 \text{ cm}$ ,  $l = 6 \text{ cm}$ , en reprenant les notations du Chapitre 1.

L'évolution de la diffusivité thermique du composite en fonction des mêmes facteurs que précédemment (Figure 3-17) fait apparaître un optimum pour une fraction volumique de charbon d'environ 55 % et une masse volumique de graphite de  $1800 \text{ kg.m}^{-3}$ . Nous pouvons remarquer que, à masse volumique de graphite constante, la diffusivité thermique du composite diminue. Celle - ci varie entre  $5.10^{-4} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $1.10^{-4} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre la capacité d'adsorption, liée à la fraction de graphite et la rapidité du composite à changer de température.

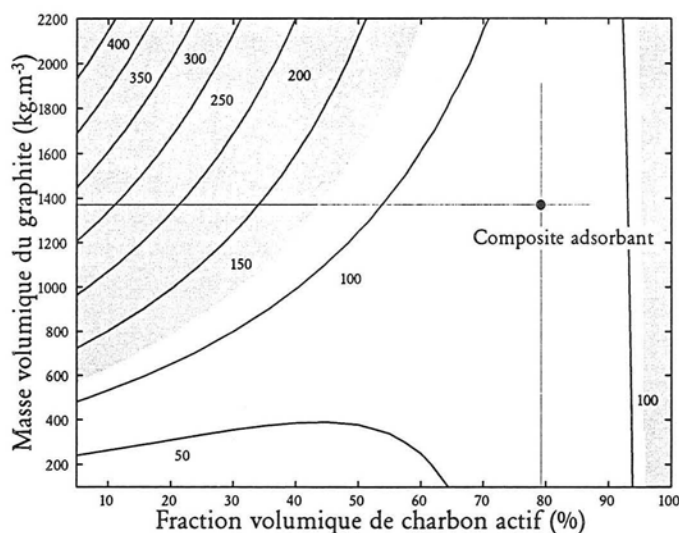


Figure 3-16: Evolution de la durée de période en secondes en fonction de la proportion de charbon actif dans le mélange et du degré de compression du graphite. Les zones grises correspondent à des durées supérieures à 2 min.

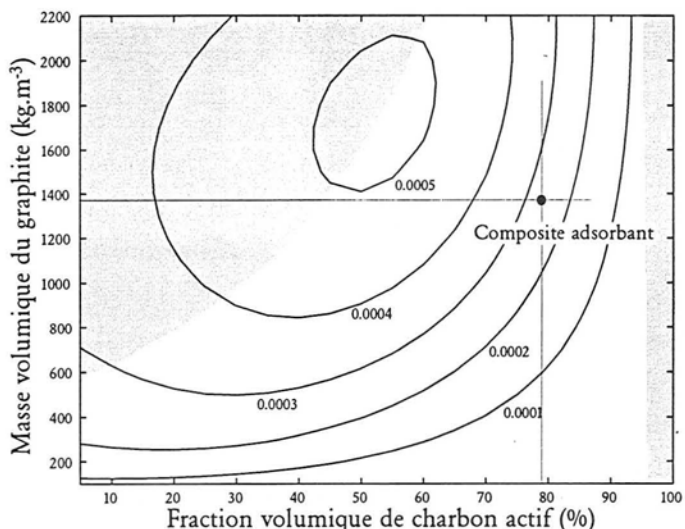


Figure 3-17: Evolution de la diffusivité thermique du composite en  $m^2.s^{-1}$  en fonction de la proportion de charbon actif dans le mélange et du degré de compression du graphite. Les zones grises correspondent à des durées supérieures à 2 min.

Le composite ainsi formé se caractérise par une forte diffusivité thermique supérieure à celle de métaux tels que le cuivre ( $1,16.10^{-4} m^2.s^{-1}$ ) ou l'argent ( $1,74.10^{-4} m^2.s^{-1}$ ).

La Figure 3-18 montre l'évolution de la conductivité thermique apparente du composite en fonction des facteurs précédents. Nous pouvons remarquer que la recherche d'une conductivité thermique élevée n'est pas souhaitable dans notre cas. Celle-ci doit approximativement rester inférieure à  $200 W.m^{-1}.K^{-1}$ . Comme précédemment, il faut trouver un compromis entre une forte teneur en charbon actif et une grande conductivité thermique. La conductivité thermique du composite s'échelonne donc de  $50 W.m^{-1}.K^{-1}$  à  $200 W.m^{-1}.K^{-1}$ , valeurs comparables à celle de métaux tels que le fer ( $80 W.m^{-1}.K^{-1}$ ), le bronze (68 % Cu, 32 % Zn,  $110 W.m^{-1}.K^{-1}$ ) ou l'aluminium ( $230 W.m^{-1}.K^{-1}$ ).

Nous pouvons remarquer qu'à fraction volumique de charbon actif constante, toute augmentation de masse volumique du graphite permet d'augmenter à la fois la conductivité et la diffusivité thermique du composite adsorbant. Dans ce cas, la réponse à la question posée dans cette remarque est positive. Il est souhaitable de compresser le graphite au maximum dans le composite adsorbant.



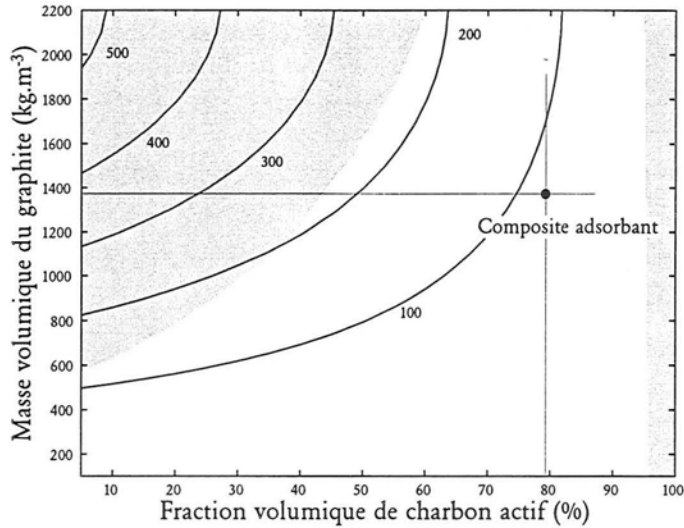


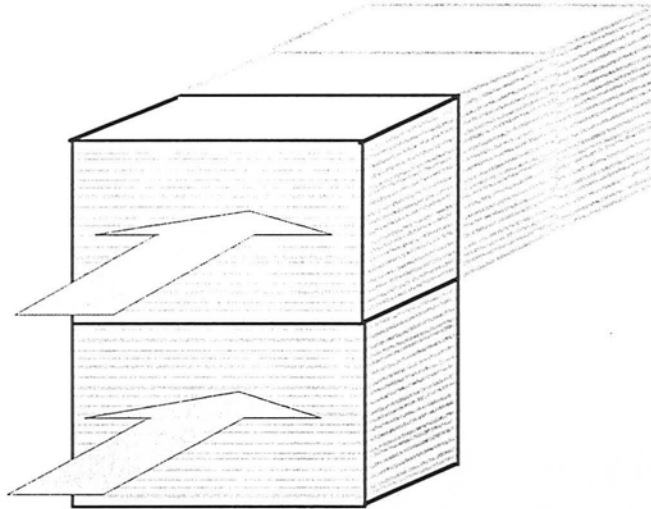
Figure 3-18: Evolution de la conductivité thermique en  $W.m^{-1}.K^{-1}$  en fonction de la proportion de charbon actif dans le mélange et du degré de compression du graphite. Les zones grises correspondent à des durées supérieures à 2 min.

Il faut noter cependant que dans les calculs précédents les valeurs de conductivité thermique pour des masses volumiques de graphite supérieures à  $1400 \text{ kg.m}^{-3}$  ont été extrapolées à partir des mesures faites pour des masses volumiques inférieures. Les conclusions de cette brève étude doivent donc être maniées avec précaution. D'autre part, le calcul d'une conductivité thermique équivalente repose sur l'hypothèse d'un équilibre thermique entre le graphite et le charbon actif ce qui n'est pas toujours vérifié comme nous le verrons dans le Chapitre 6. Cette méthode permet de dimensionner le composite adsorbant et de fixer les propriétés thermiques de ses constituants mais des vérifications expérimentales s'avèrent nécessaires pour caractériser le comportement thermique du composite.

### 3.5 Conclusion

L'utilisation d'un milieu poreux structuré, que ce soit sous forme de tissu, de feutre ou de monolithe permettrait d'envisager un composite adsorbant uniquement constitué de feuilles de graphite et de matériau adsorbant. En effet, l'utilisation de milieu granulaire adsorbant nécessite à la fois un dispositif espaceur afin de maintenir les plaques de graphite parallèles et un dispositif de maintien du lit adsorbant, une grille par exemple. Ces différents dispositifs entraînent une perte de volume d'adsorbant et ajoutent au système de la matière ne participant ni aux transferts thermiques, ni à l'adsorption. En outre, la présence de plaques planes au

contact de particules plus ou moins sphériques entraîne une augmentation de la porosité et par conséquent une diminution du volume d'adsorbant.



*Figure 3-19: Brique unitaire de composite adsorbant, les transferts de matière et de chaleur peuvent se faire parallèlement aux plans de graphite. Arrangement en parallèle pour débits importants. Arrangement en série pour séparations poussées.*

L'utilisation de milieux adsorbants consolidés permet également de concevoir un composite adsorbant conditionné sous forme de briques. Chacune de ces briques présente deux directions différentes permettant les transferts de matière et de chaleur. Le dispositif d'adsorption sera constitué de plusieurs briques mises en parallèle pour permettre de traiter des débits importants ou en série pour augmenter la séparation. En outre, chaque brique est un système thermique quasi isolé et peut donc avoir une histoire de température différente de ses voisins.

### Remarque 2

Le composite a été conçu pour réaliser des opérations d'adsorption mais son principe peut être appliqué à tout dispositif mettant en jeu un milieu poreux siège de phénomènes thermiques comme par exemple une réaction catalytique. En outre la structure de graphite peut être utilisée seule comme échangeur thermique afin de condenser des vapeurs (eau, COV,...). Une étude sur un déshumidificateur d'air au moyen de modules thermoélectriques et de plaques de graphite est actuellement en cours au laboratoire.

### Remarque 3

La structure feuilletée du composite adsorbant ne se limite pas à des géométries

parallélépipédiques. Il est en effet envisageable de réaliser des structures cylindriques concentriques ou radiales comme le montre la Figure 3-20.

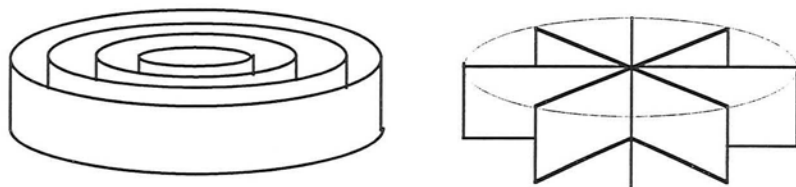


Figure 3-20 : Structure cylindrique concentrique ou radiale.

#### Observations au microscope électronique

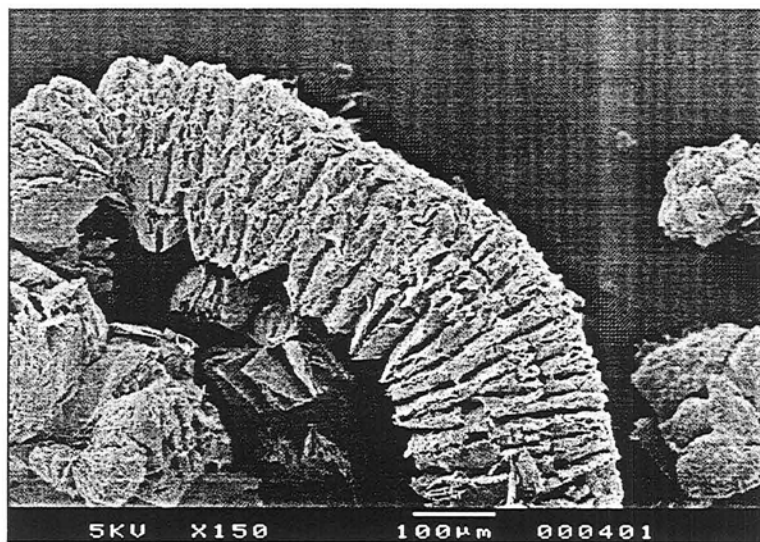


Figure 3-21: Particule de mousse de graphite avant compression. Grossissement 150. Microscope électronique à balayage.

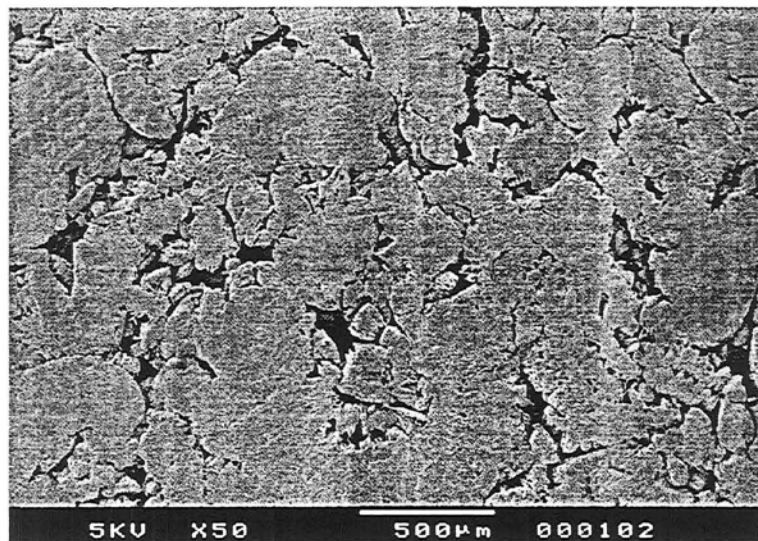


Figure 3-22: Surface d'un échantillon de masse volumique  $148 \text{ kg.m}^{-3}$ . Une particule de mousse de graphite est visible juste au dessus de la barre d'échelle.

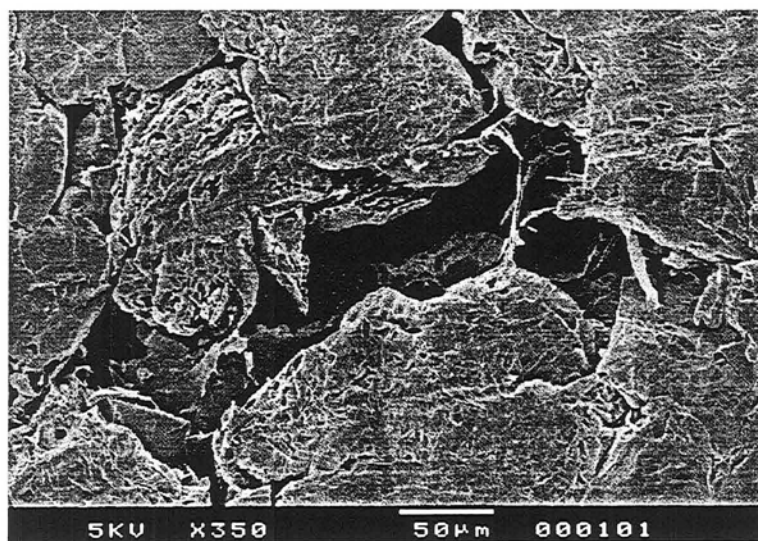


Figure 3-23: Entrée de pore. Masse volumique  $148 \text{ kg.m}^{-3}$ .

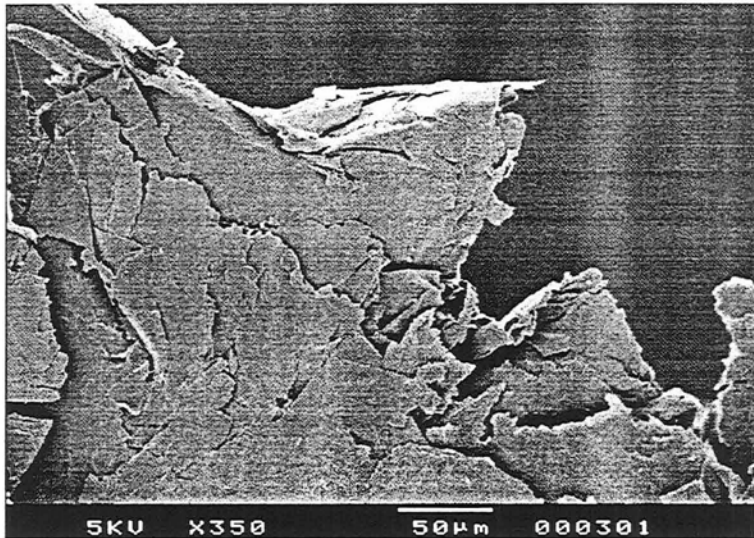


Figure 3-24: Arrangement de feuilles de graphite pour un échantillon de masse volumique  $1520 \text{ kg.m}^{-3}$ .

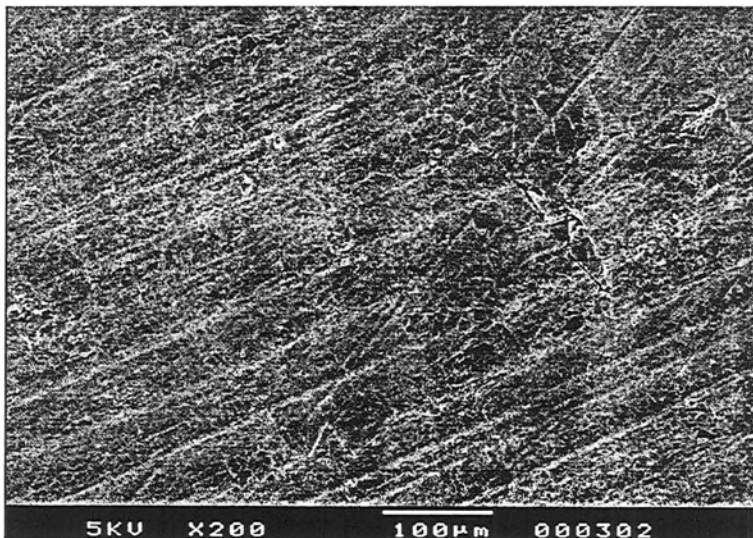


Figure 3-25: Surface d'un échantillon de masse volumique  $1520 \text{ kg.m}^{-3}$ . Les stries sont dues à l'usinage du piston métallique.

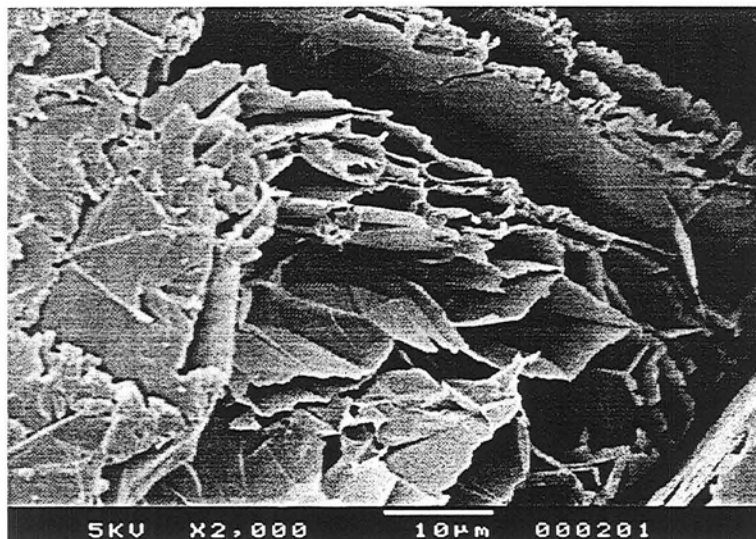


Figure 3-26: Arrangement de feuilles de graphite pour un échantillon de masse volumique  $352 \text{ kg.m}^{-3}$ . Les feuilles de graphites sont constituées de 30 à 40 plans élémentaires d'atomes de carbone.

---

## Références

- Bauer T.H., "A General Analytical Approach toward the Thermal Conductivity of Porous Media", *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1993, Vol 36, n°17, pp 4181-4191.
- Brevet Européen SNEA-LCL WO 91/15292 - 11/04/1991
- Brevet Français STELF F 96 12 762. "Composite Actif à Structure Feuilletée Comprenant un Agent Actif sous Forme de Granulés". décembre 1996.
- Douss N. and Meunier F. "Effect of Operating Temperature on the Coefficient of Performance of Active-Methanol Systems". *Heat Recovery Systems*, 1988, Vol 8, n°5, pp 383-392.
- German R.M., Particle Packing Characteristics, Metal Powder Industry Federation, 1989.
- Guilleminot J.J. and Meunier F. "Thermodynamic and Economic Optimization of Solar Powered solid Adsorbent Refrigerating Units", *Int. J.Solar Energy*, 1989, Vol 7, pp 11-25.

- Guilleminot J.J., Chalfen J.B., Choisier A., "Heat and Mass Transfer Characteristics of Composites for Adsorption Heat Pumps", *International Absorption Heat Pump Conference ASME*, 1993, Vol 31, pp 401-406.
- Guilleminot J.J. and Gurgel J.M., "Heat Transfer Intensification in Adsorbent Beds of Adsorption Thermal Devices", *The 12th annual ASME Solar Energy Conference*, Miami, 1990, pp 69-74.
- Hashin Z., and Shtrikman S., "A Variational Approach to the Theory of the Effective Magnetic Permeability of Multiphase Materials" *J. Appl. Phys.*, 1962, Vol 10, pp 3125-3131.
- Heckel R.W. "An Analysis of Powder Compaction Phenomena", *Transactions of the metallurgical society of AIME*, Vol 221, 1961, pp 1001-1007
- Kaviany M. "Principles of Heat Transfer in Porous Media". *Mechanical Engineering Series*. Chap 3. Springer Verlag 1991, pp 115-151.
- Midoux N., 1992 "Les Ecoulements Diphasiques", Polycopié de l'ENSIC 2ème Année. 1992, p III 29.
- Midoux N., 1988, Polycopiés ENSIC
- Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L., "Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity and Thermal Conductivity". *Journal of Applied Physics*, Vol 32, n° 9, 1961.
- Pascal P., Nouveau traité de chimie minérale , tome VIII, Premier fascicule, Marson et Cie, 1968, pp 277.
- Spinner B., Mauraun S., Mazet N., Drapier C., "Texture, Transferts, Propriétés Mécaniques de Blocs Poreux Anisotropes Réactifs vis-à-vis d'un Gaz", *Récents Progrès en Genie des Procédés*, "Du transfert de matière à la modélisation Grenoble 1993", Vol 7, n° 31, pp 63-70.
- Stanley-Wood N.G. 1983, Enlargement and Compaction of Particulate Solids. Butterworths, pp 253-261.
- Zehner P., Schlünder E.U., "Thermal Conductivity of Granular Materials at Moderate Temperature", 1970, *Chemie. Ingr. Tech.* , Vol 42, pp 933 - 941.

## Notations

### *Grandeurs dimensionnelles*

a, b, c, d	constantes empiriques	
A, B	constantes de la relation de Zehner et Schlünder.	
$c_p$	chaleur spécifique massique	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
$d_p$	diamètre de particule	m
h	épaisseur échantillon	m
$k_o$	coefficient de forme	-
K	perméabilité	$m^2$
l	largeur	m
L	longueur	m
n	exposant	-
P	pression du fluide	Pa
	pression de déformation	bar
T	tortuosité	-
u	vitesse du fluide	$m.s^{-1}$
x	abscisse réduite	-
X	grandeur locale	

### *Symboles grecs*

$\alpha$	diffusivité thermique	$m^2.s^{-1}$
$\delta$	déformation	-
$\varepsilon$	porosité	-
$\lambda$	conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
$\mu$	viscosité du fluide	Pa.s
$\rho$	masse volumique	$kg.m^{-3}$
$\theta$	angle	rad
$\tau$	temps caractéristique	s

### *Indices*

1,2	intermédiaires milieux 1 et 2.
c	moyen dans les pores
e	effective
f	fluide
m	moyenne



M	maximale
s	solide
o	état initial
\\	parallèle aux plans de graphite
⊥	perpendiculaire aux plans de graphite

-o0o-

# Chapitre 4

## Montage expérimental

**C**E CHAPITRE présente le dispositif utilisé pour réaliser l'adsorption de gaz modulée en température par des modules thermoélectriques. Dans une première partie, nous décrivons le montage expérimental, puis les protocoles expérimentaux utilisés.

---

### 4.1 Montage expérimental

L'objectif de ce montage est de réaliser une colonne d'adsorption dont la température est contrôlée par des modules thermoélectriques. La température devra être la plus uniforme possible dans la colonne et les variations de température induites par les modules thermoélectriques devront être les plus rapides possibles.

#### *Gaz utilisés*

Les modules thermoélectriques utilisés ne peuvent pas fonctionner à des températures supérieures à 80°C. Nous utiliserons donc des gaz facilement désorbables à des températures basses (inférieures à 65°C) sur charbon actif qui est le sorbant utilisé, tels que le méthane, l'éthane, le dioxyde de carbone. Un mélange hélium - dioxyde de carbone a été utilisé en raison de sa grande facilité de mise en œuvre.

#### *Matériaux*

Afin de limiter la charge thermique soumise aux cycles de température et avoir ainsi des changements de températures rapides, l'enveloppe de la colonne est faite d'un matériau isolant. Du polypropylène a été utilisé pour des raisons de résistance à la température.

#### 4.1.1 Montage global

Comme tout système d'adsorption, le montage se sépare en trois zones distinctes (Figure 4-1):

- une zone de préparation du mélange gazeux et de régulation de débit.
- une zone de séparation comprenant la colonne d'adsorption.
- une zone d'analyse du mélange de gaz après séparation.

Le dispositif comporte en outre des circuits d'alimentation électrique pour les thermoéléments et un circuit de refroidissement à eau qui permet de maintenir constante la température de l'une des faces des modules thermoélectriques.

Le montage expérimental comprend de plus un système d'acquisition de température et de mesure d'intensité et de tension aux bornes des thermoéléments couplé à un micro ordinateur. Celui-ci permet de connaître toutes les deux secondes environ le profil de température de la colonne d'adsorption et la consommation électrique des modules thermoélectriques.

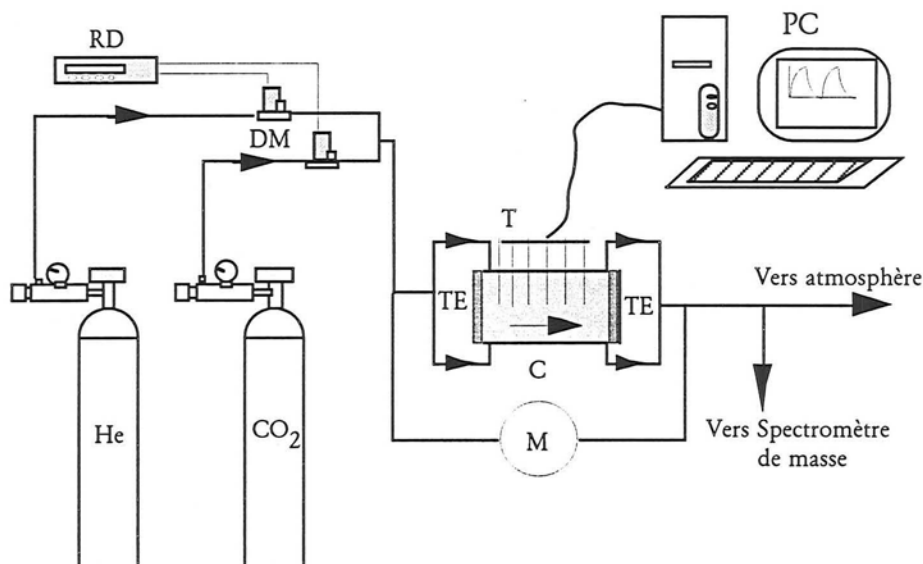


Figure 4-1: Montage expérimental; C : colonne d'adsorption, DM : débitmètre massique, M : manomètre, RD : régulateur de débit, T : thermocouples, TE : modules thermoélectriques. Le système d'acquisition de données, le circuit d'eau et le circuit électrique alimentant les modules thermoélectriques ne sont pas représentés dans cette figure.

### Préparation du mélange gazeux

Les deux gaz utilisés (hélium et dioxyde de carbone) sont disponibles à l'état pur. Afin de préparer des mélanges gazeux de composition donnée, nous utilisons des débitmètres massiques (DM) qui sont préalablement étalonnés entre 10 et 100  $\text{ml}\cdot\text{s}^{-1}$  (36 et 360  $\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$ ).

### Colonne d'adsorption

La colonne d'adsorption est une colonne en polypropylène de 11,5 cm de long et de section carrée intérieure de 5,8 cm de côté ce qui donne un volume de lit d'environ 0,38 litre. L'épaisseur de la paroi est de 2,2 cm. Sept thermocouples permettent de mesurer la température du milieu adsorbant. Les modules thermoélectriques sont disposés aux extrémités de la colonne (Figure 4-2). Ils ne sont pas en contact direct avec le milieu poreux pour des raisons d'étanchéité de la colonne d'adsorption. La

colonne est en contact thermique avec les thermoéléments par l'intermédiaire de deux plaques d'aluminium de 1 mm d'épaisseur. Ces plaques sont situées aux extrémités de la colonne.

L'alimentation et la récupération de gaz se font latéralement le long des plaques d'aluminium. L'extrémité des plaques de graphite formant le composite adsorbant vient au contact de l'aluminium. Afin de répartir uniformément le gaz dans toute la section de la colonne, les grains de charbon actif ne sont pas en contact direct avec l'aluminium. Une zone ne comportant que des plaques de graphite parallèles, permet de réaliser la distribution uniforme du gaz. Cette zone sert aussi à modifier la température du gaz avant son entrée dans la colonne d'adsorption proprement dite (Figure 4-2).

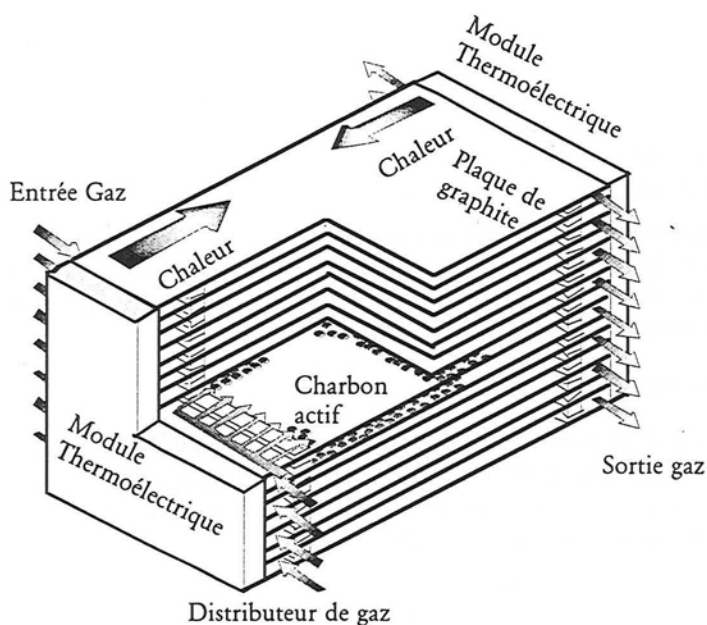


Figure 4-2: Colonne d'adsorption . Distribution et circulation de gaz.

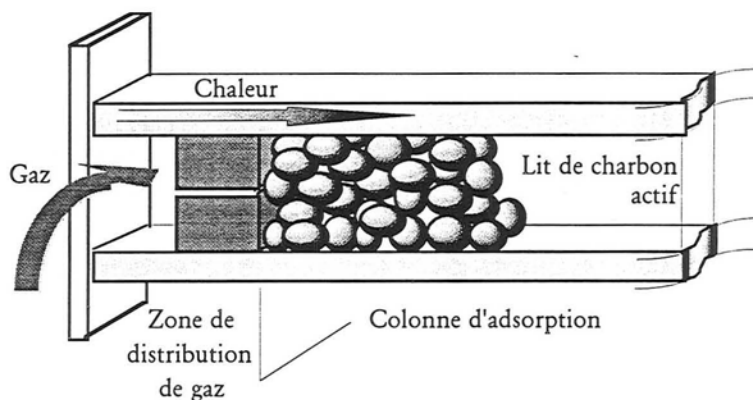


Figure 4-3: Répartition du charbon actif et des zones de distribution du gaz.

Le charbon actif est maintenu au milieu du système par des blocs de graphite non jointifs afin de permettre le passage du gaz (Figure 4-3).

Les zones de distribution et les blocs de graphite occupent 1,5 cm de long à chaque extrémité de la colonne. La zone d'adsorption a donc une longueur de 8,5 cm et une section carrée de 5,8 cm de côté ce qui représente un volume de 0,29 litre. La masse de charbon actif dans la colonne est de 100 grammes environ.

### Analyse des gaz

Le suivi de la composition de l'effluent gazeux est assuré par un spectromètre de masse (Sensorlab). L'analyse par spectrométrie de masse est fondée sur la séparation et la quantification des ions de masse différente, formés à partir des constituants d'un mélange gazeux après une phase d'ionisation.

Le montage expérimental comprend également un circuit d'eau pour la régulation de température des modules thermoélectriques, un système d'alimentation électrique et un système d'acquisition de données. Ces différents systèmes seront développés en détail dans les paragraphes suivants.

## 4.2 Charbon actif

Dans notre dispositif, le charbon actif est du Norit ROX 0,8. Ce charbon se présente sous forme de cylindres de 0,8 mm de diamètre et de 2 à 3 mm de long. Les caractéristiques fournies par le fabricant sont regroupées dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1: Caractéristiques du charbon actif ROX 0,8. Données fournies par le fabricant.

Grandeur	Valeur	Unité
Humidité	2	%
Nombre de mélasse	320	-
Adsorption de bleu de méthylène	21	g/100 g
Adsorption d'iode	1050	mg.g <sup>-1</sup>
Surface BET	900	m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
Cendres	3	%
Matière acide extractable	0,8	%
Calcium	0,02	%
Fer	0.02	%
pH	4 - 7	-
Dureté de bille	92	%
Volume poreux total	1	ml.g <sup>-1</sup>
Densité apparente de lit (tassé)	390	kg.m <sup>-3</sup>

Ce charbon actif a été choisi pour sa granulométrie. En effet, l'espace entre les plaques de graphite est faible comme nous le verrons plus loin. La taille des grains doit être suffisamment petite pour éviter une trop grande perte de volume due à la présence de surfaces planes au sein du milieu poreux.

Des mesures d'isothermes de dioxyde de carbone faites par méthode gravimétrique sont rassemblées dans la Figure 4-4. Ces isothermes peuvent être modélisés par une relation du type Langmuir - Freundlich :

$$q = \frac{q_m b P_1^{1/n}}{1 + b P_1^{1/n}} \quad (4-1)$$

où  $q_m$  et  $b$  sont des paramètres variables avec la température selon les relations :

$$q_m = A + BT \quad (4-2)$$

$$b = C \exp\left(\frac{D}{RT}\right) \quad (4-3)$$

Nous avons trouvé expérimentalement :  $A = 13,597 \text{ mol.kg}^{-1}$  ;  
 $B = -1,235 \cdot 10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ;  $C = 2,025 \cdot 10^{-4}$  ;  $D = 1,83 \cdot 10^4 \text{ J.mol}^{-1}$  et  $n = 1,371$ .

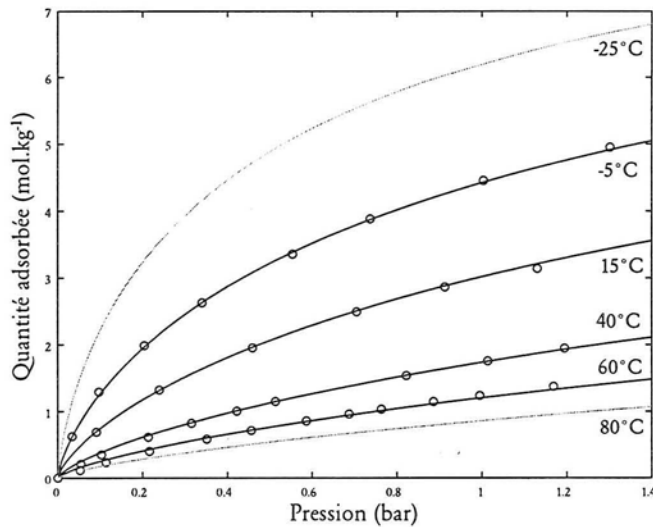


Figure 44: isothermes d'adsorption de  $\text{CO}_2$  sur charbon actif ROX 0,8.  
 Les isothermes à  $-25^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$  sont extrapolées.

Nous pouvons remarquer que pour une pression partielle de  $\text{CO}_2$  constante la variation du nombre de moles adsorbées pour une variation de température donnée dépend de la température moyenne. Ainsi pour une pression partielle de  $\text{CO}_2$  de 0,5 bar la quantité adsorbée est de  $1,62 \text{ mol.kg}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ,  $3,55 \text{ mol.kg}^{-1}$  à  $-10^\circ\text{C}$  et  $0,78 \text{ mol.kg}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ , ce qui représente une variation de  $1,93 \text{ mol.kg}^{-1}$  pour une différence de température de  $35^\circ\text{C}$  en refroidissement contre  $0,84 \text{ mol.kg}^{-1}$  en chauffage.

### 4.3 Système thermique et électrique

Comme nous l'avons vu au Chapitre 2, l'utilisation de modules thermoélectriques comme dispositif de refroidissement implique d'évacuer la chaleur pompée par ceux-ci. Cette chaleur est évacuée dans notre système par des échangeurs thermiques à eau.

### 4.3.1 Modules thermoélectriques

Les modules thermoélectriques sont fabriqués par la firme MELCOR. Il s'agit des thermoéléments de référence CP 2-127-06L.

Tableau 4-2: Caractéristiques des modules thermoélectriques utilisés. (Melcor CP 2-127-06L)

Caractéristiques	Unites	
Longueur	62	mm
Largeur	62	mm
Epaisseur	4,5	mm
Puissance pompée maximale (refroidissement) $Q_{fmax}$	120	W
Puissance rejetée maximale (chauffage) $Q_{cmax}$	300	W
Différence de température maximale (à 25 °C)	70	°C
Puissance électrique maximale $P_{max}$	225	W
Intensité maximale $I_{max}$	14	A

### 4.3.2 Echangeurs thermiques

Des échangeurs thermiques en laiton permettent d'évacuer ou de fournir de la chaleur aux modules thermoélectriques. Ils sont plaqués contre les modules thermoélectriques et contre la colonne par un système de ressorts. Ce système est inspiré des spécifications d'assemblage préconisées par le fabricant des modules thermoélectriques Melcor. Les échangeurs sont constitués d'ailettes permettant d'augmenter la surface d'échange.

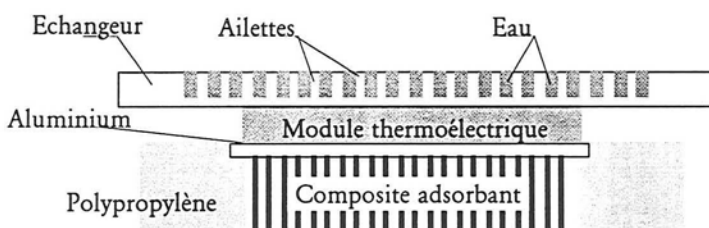


Figure 4-5: Structure de l'échangeur thermique et dispositif d'assemblage des modules thermoélectriques.



### 4.3.3 Alimentations électriques

Les modules thermoélectriques doivent être alimentés en courant continu. En outre, la grandeur électrique modulée est l'intensité et non pas la tension comme dans la plupart des alimentations électriques classiques. Des alimentations électriques régulées en courant dans la gamme 0-15 A et pilotables par ordinateur ont été conçues et fabriquées au laboratoire. Chaque module thermoélectrique possède une alimentation propre et peut être commandé indépendamment de l'autre.

---

## 4.4 Système d'acquisition et de régulation

L'étude de l'adsorption modulée en température par des éléments thermoélectriques nécessite la connaissance de paramètres électriques tels que l'intensité et la tension aux bornes de chacun des modules thermoélectriques, ainsi que les profils de température au sein de la colonne. La composition des gaz en sortie de colonne est analysée de façon indépendante et autonome par le système d'acquisition rattaché au spectromètre de masse.

Il est donc nécessaire de mesurer simultanément les tensions délivrées par les neuf thermocouples<sup>1</sup> et les deux tensions et les deux intensités aux bornes des thermo-éléments. Ceci est réalisé par la carte d'acquisition mise au point au laboratoire et reliée à un micro ordinateur. Cette carte permet en outre de commander l'intensité délivrée par les alimentations électriques aux thermoéléments. L'interface utilisateur est réalisée grâce au logiciel TestPoint.

### Thermocouples

Les thermocouples utilisés ont un diamètre de 1 mm et une zone sensible de mesure de température d'environ un centimètre. Les thermocouples traversent la moitié des plaques de graphite de façon à ce que l'extrémité de ceux-ci se situe dans l'axe central de la colonne. Ainsi, en plaçant les thermocouples perpendiculairement aux plaques de graphite la température mesurée sera une température moyenne prise entre celle du graphite et celle du milieu poreux (gaz et graphite).

---

1. Sept dans la colonne et deux dans le circuit d'eau, un en amont et l'autre en aval des échangeurs thermiques.

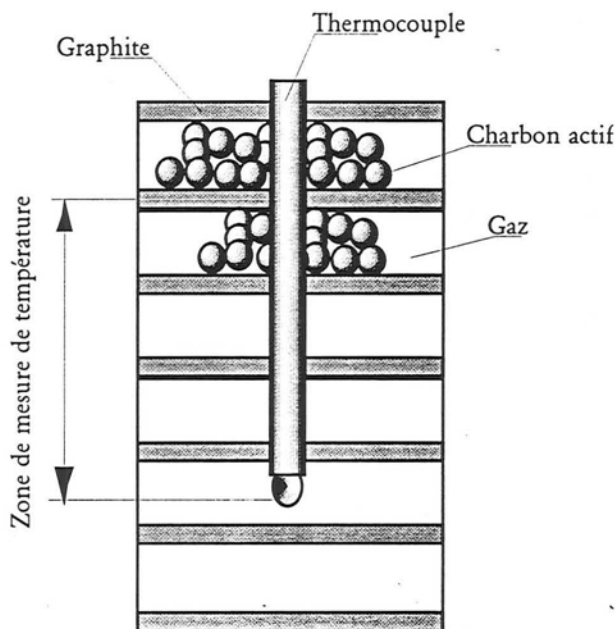


Figure 4-6: Position des thermocouples dans le milieu poreux et zone de mesure de température.

## Interface

L'interface utilisateur a été réalisée à l'aide du logiciel TestPoint commercialisé par la firme Capital Equipement Corp. Ce logiciel permet de réaliser par programmation graphique orientée objet, des applications d'acquisition et de gestion de données. Ces applications développées permettent de récupérer les valeurs numériques issues de la carte d'acquisition et de les analyser et visualiser en temps réel. Un module mathématique permet également de réaliser des calculs sur les données acquises. Ce module permet notamment de programmer des boucles de régulation.

## Application développée

L'application développée permet d'afficher simultanément les températures de dix thermocouples ainsi que les intensités et les tensions de quatre alimentations électriques. Elle permet également de contrôler indépendamment l'intensité délivrée par ces quatre alimentations.

Les variables d'actions modifiables par l'utilisateur sont les consignes de température assignées aux modules thermoélectriques et les paramètres de la boucle de régulation.

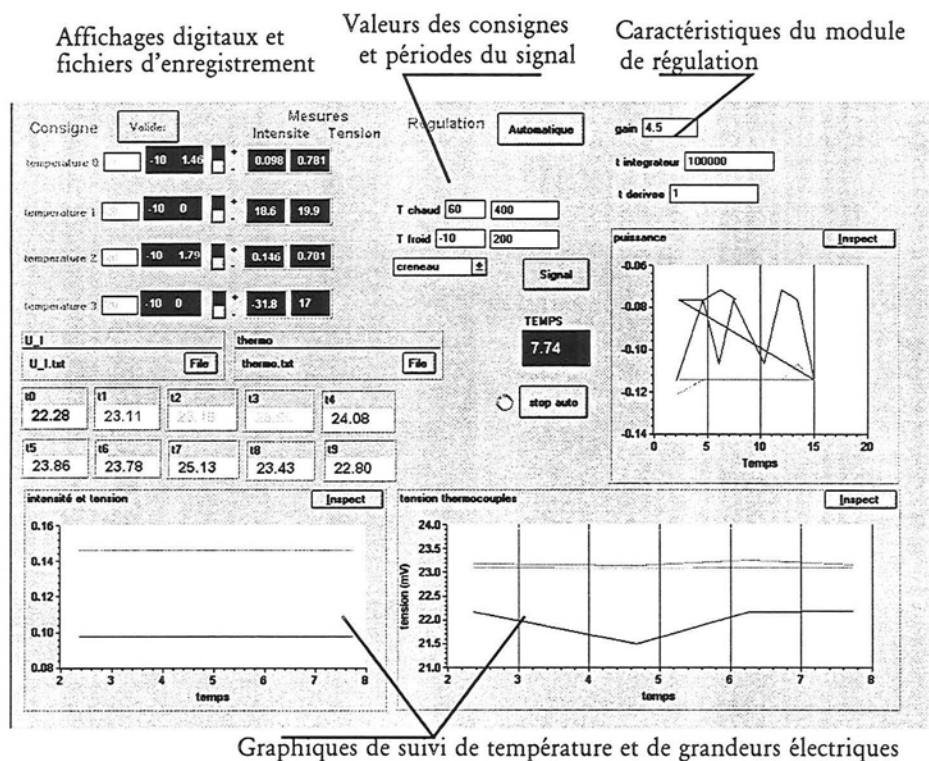


Figure 4-7: Interface d'acquisition de données réalisée à l'aide du logiciel Testpoint.

La partie supérieure gauche de l'écran regroupe les informations relatives aux alimentations électriques et aux fichiers d'enregistrement des valeurs mesurées. Les trois graphiques permettent de suivre en temps réel l'évolution des intensités et des tensions appliquées aux modules thermoélectriques, ainsi que l'évolution des températures au sein de la colonne et les puissances électriques consommées par les modules. Ces variations peuvent aussi être suivies grâce à des affichages digitaux.

### Modes de fonctionnement

Il existe deux modes de fonctionnement. Le premier, le mode manuel, permet de contrôler de façon indépendante les différentes consignes imposées aux alimentations électriques. La consigne de la régulation est la température que l'on veut obtenir dans la colonne, ou plus exactement dans la zone de la colonne proche du module thermoélectrique concerné.

Le mode automatique permet d'imposer aux consignes des différentes alimentations une forme périodique précise. Cette consigne sera un signal échelon. Ce mode permet d'imposer aux deux modules thermoélectriques une consigne de  $-10^{\circ}\text{C}$

pendant 5 min et de basculer automatiquement la température de consigne à 60°C pour les 3 minutes suivantes par exemple. Le processus se répète jusqu'à l'arrêt du programme.

### *Boucle de régulation thermique*

L'intensité électrique alimentant chacun des modules thermoélectriques est régulée grâce à un PID afin de contrôler la température sur la face en contact avec la colonne d'adsorption. Pour des raisons de fonctionnement et de contraintes de fabrication, l'intensité électrique maximale délivrée est limitée à 10 A et la température d'alerte haute est fixée à 70°C. Si la température mesurée au sein de la colonne dépasse cette valeur les alimentations électriques sont arrêtées. La régulation des intensités électriques permet d'obtenir des puissances de chauffage élevées. En effet, comme nous l'avons vu dans le Chapitre 2, les modules thermoélectriques n'ont pas un fonctionnement symétrique.

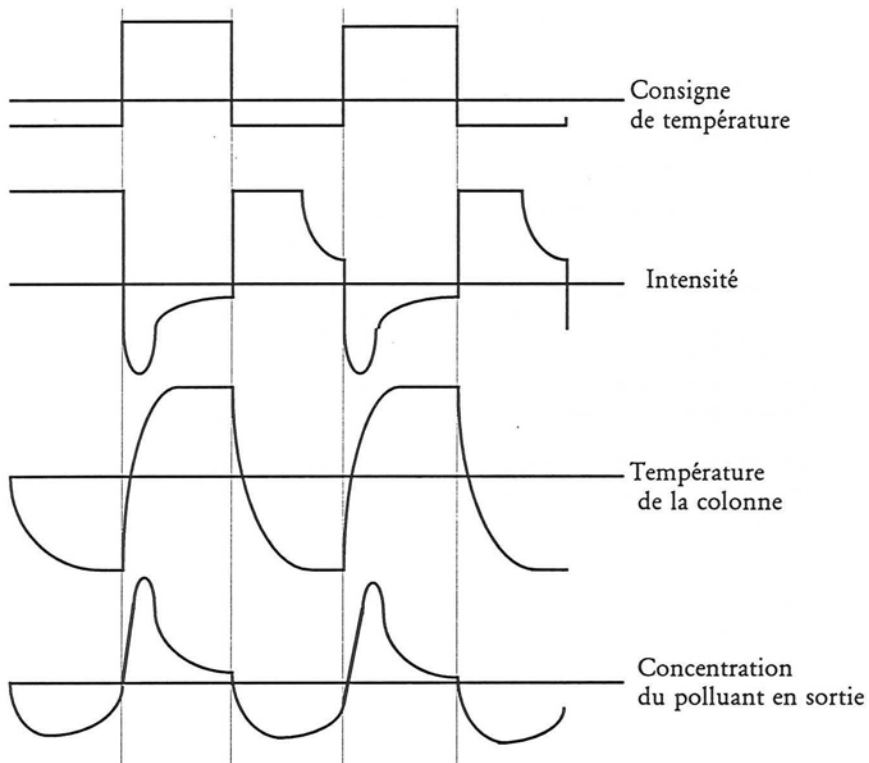


Figure 4-8: Grandeurs imposées et mesurées sur la colonne en fonction du temps.

L'intensité électrique nécessaire pour avoir une différence de température entre les

faces de 40 degrés est différente si l'on désire obtenir un chauffage ou un refroidissement. L'intensité nécessaire pour refroidir est de 7 A alors que 2,5 A suffisent pour le chauffage. Cependant, la puissance de chauffage correspondant à cette intensité électrique est faible. L'utilisation de la boucle de régulation permet d'utiliser des intensités électriques plus importantes dans les premiers instants du chauffage et de réduire rapidement celle-ci à des valeurs permettant de ne pas dépasser 70°C. La puissance de chauffage moyenne ainsi obtenue est plus élevée que celle obtenue en utilisant un courant électrique d'intensité constante. Le temps d'établissement du régime permanent est donc réduit.

Les différentes évolutions possibles des grandeurs mesurées ou imposées sont schématisées à la Figure 4-8. Les variations de l'intensité au cours de la phase de chauffage sont dues à la boucle de régulation thermique.

---

## 4.5 Mode Opérateur

Le mode opératoire utilisé est le suivant : la colonne d'adsorption est alimentée de façon continue avec un mélange hélium - dioxyde de carbone en proportions fixées et à débit constant. La température de la colonne d'adsorption est modifiée grâce aux modules thermoélectriques de façon à obtenir des périodes de température basse (-5°C environ), qui sont des périodes d'adsorption, et des périodes de température élevée (60°C environ), qui sont des périodes de désorption. En raison de l'inertie thermique du système et de la puissance limitée des modules thermoélectriques, les périodes de refroidissement doivent être supérieures à 100 s ce qui correspond environ au temps d'établissement du régime permanent thermique.

En raison de la petite taille du dispositif et de la faible masse de charbon dans la colonne (88 g), les valeurs du débit et de la concentration en dioxyde de carbone seront limitées. En effet la capacité d'adsorption de la colonne est relativement faible ; cette dernière peut traiter soit un débit élevé contenant une faible proportion de dioxyde de carbone, soit un débit faible contenant une forte concentration<sup>2</sup> en CO<sub>2</sub>.

Les expériences réalisées dans le cadre de cette étude sont exploratoires et n'ont pas pour but de réaliser une opération précise comme une épuration<sup>3</sup>, une séparation<sup>4</sup> ou en enrichissement. Les cycles de température n'ont donc pas été optimisés dans ce but.

Les "variables" d'action dont nous disposons sont :

- l'intensité électrique délivrée aux modules thermoélectriques.
- le débit total de gaz.
- la fraction de dioxyde de carbone dans l'alimentation.

- 
2. Les valeurs numériques correspondant aux termes faible et fort sont données au Chapitre 6.
  3. Opération visant à éliminer un polluant présent à moins de 2 % dans l'alimentation de la colonne.
  4. Opération visant à diminuer la fraction de polluant présent à plus de 2% dans l'alimentation de la colonne.

- les durées d'adsorption et de désorption.

Ces "variables" ne sont pas toutes indépendantes et ne sont pas non plus tout à fait variables. En effet, les températures des périodes d'adsorption et de désorption sont fixées par l'intensité traversant les modules, mais les durées de celles-ci dépendent du débit de dioxyde de carbone traversant la colonne.

---

## 4.6 Conclusion

La réalisation de ce système d'adsorption fait appel à différents domaines. L'utilisation de modules thermoélectriques impose de nombreuses contraintes liées à leur mode de fonctionnement. A cette complexité vient s'ajouter un dispositif d'adsorption dans lequel les transferts de chaleur se font à partir de la paroi de la colonne. Le dispositif final résulte de différentes améliorations successives. Ce dispositif a permis de démontrer qu'il est possible de réaliser des cycles rapides d'adsorption modulée en température grâce à l'utilisation de modules thermoélectriques. Afin de déterminer un mode de fonctionnement optimal, et en particulier la durée des périodes de chauffe et de refroidissement pour avoir une séparation efficace, une modélisation et une simulation numérique du dispositif ont été faites. Celles-ci sont développées dans le Chapitre 5.

---

## Références

Melcor formulaire technique. <http://www.melcor.com>

Norit. Fiches de données des charbons actifs. <http://www.norit.com>

Test Point. Capital Equipement Corp. Commercialisé en France par Keithley Instrument SARL.

---

## Nomenclature

### *Grandeurs dimensionnelles*

A, B, C, D, n	constantes de l'isotherme de Langmuir - Freundlich	
b	coefficient de l'isotherme de Langmuir - Freundlich	
P	puissance électrique	W
P	pression	bar
q	quantité adsorbée	mol.kg <sup>-1</sup>
Q	puissance thermique	W
R	constante des gaz parfaits	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>

*Indices*

c	chaud
f	froid
m,max	maximal

-o0o-

# Chapitre 5

## Modélisation

**D**ANS CE CHAPITRE nous développons un modèle mono-dimensionnel pour étudier les phénomènes d'adsorption, l'hydrodynamique et le transfert de chaleur, associés à l'utilisation simultanée du nouveau composite adsorbant et des modules thermoélectriques.

---

### 5.1 Etude préliminaire

Le système est constitué de plusieurs parties distinctes (Figure 5-1)<sup>1</sup> et est le siège de nombreux flux de chaleur et de matière. Ainsi il existe au moins sept flux de chaleur différents :

- (1) flux transféré par les modules thermoélectriques dans les plaques de graphite.
- (2) transfert de chaleur par conduction le long des plaques de graphite
- (3) transfert de chaleur par convection entre le graphite et le gaz extragranulaire
- (4) transfert de chaleur par conduction entre le graphite et les grains de charbon actif
- (5) transfert de chaleur par convection entre le gaz extragranulaire et le gaz intragranulaire.
- (5') transfert de chaleur par convection entre le gaz extragranulaire et charbon actif.
- (6) transfert de chaleur par conduction entre la surface externe et le centre du grain.

Il est aussi possible d'envisager d'autres flux de chaleurs qui n'ont pas été représentés sur la Figure 5-1 comme les transferts thermiques entre la phase adsorbée et le charbon actif d'une part et le gaz intragranulaire d'autre part, les transferts entre le module thermoélectrique et le gaz extragranulaire. Le schéma de la Figure 5-1 représente deux grains de charbon actif en contact direct avec les plaques de graphite mais il est envisageable de considérer des grains en contacts seulement avec d'autres grains de charbon. Il est donc nécessaire de considérer des transferts thermiques entre les grains de charbon actif.

---

1. les grains de charbon actif représentés sont entourés pour des raisons de simplicité de représentation d'une seule couche limite qui peut être soit thermique, soit de matérielle.



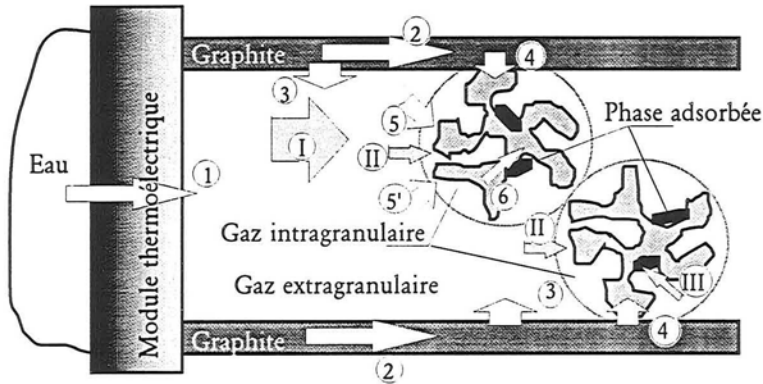


Figure 5-1: Système global. Flux de chaleur (blanc), flux de matière (gris).

En ce qui concerne les flux de matière, trois sont représentés sur la Figure 5-1 :

- (I) transfert de matière par écoulement du gaz.
- (II) transfert de matière entre le gaz intragranulaire et extragranulaire.
- (III) transfert de matière entre le gaz intragranulaire et la phase adsorbée.

Les transferts de matière au sein des grains de charbon sont ici extrêmement simplifiés, Sattler et Feindt (Sattler et Feindt 1995) présentent un modèle complet de transferts de matière observés pendant l'adsorption.

Le système étudié est donc d'une grande complexité. Afin de réaliser un modèle le plus complet possible mais aussi le plus simple possible, il est nécessaire de faire quelques hypothèses simplificatrices. Celles-ci porteront à la fois sur les transferts de chaleur et sur les transferts de matière.

## Systeme

### Hypothèses globales

Les premières hypothèses faites portent sur la géométrie du système et permettent de simplifier le modèle en un système monodimensionnel

- La colonne est composée de grains d'adsorbants sphériques et identiques qui sont distribués uniformément le long de la colonne. Le diamètre des particules est le diamètre hydraulique égal à quatre fois le rapport section d'écoulement sur le périmètre mouillé.
- Le mélange gazeux est supposé idéal dans les espaces intergranulaires.
- Les pressions d'entrée et de sortie de la colonne sont constantes.
- L'écoulement est uniforme à travers la section  $\Omega$ . Toutes les variables du système seront constantes en chaque point d'une section donnée.
- Les condensations capillaires sont négligées dans les macropores et les espaces

intergranulaires.

- La porosité extragranulaire des différentes couches de charbon actif la même.
- Les températures et les concentrations sont supposées uniformes dans le sens latéral.
- L'équilibre d'adsorption est décrit par une loi explicite de type Langmuir - Freundlich.

Toutes ces hypothèses sont indépendantes des transferts de chaleur et de matière décrits par la Figure 5-1 .

### *Hypothèses de transferts de matière et de chaleur*

Afin de ne pas compliquer excessivement le problème en considérant avec précision les différents transferts de matière au sein des grains de charbon, nous allons considérer une cinétique d'adsorption et de désorption représentée par une loi de transfert interne de premier ordre (L.D.F.)<sup>2</sup>. Le transfert de matière global entre le gaz extragranulaire et la surface de l'adsorbant est limité par le phénomène de diffusion intraparticulaire dans les opérations d'adsorption de gaz (Yang, 1987). La résistance de transfert située au niveau du film entre le gaz extragranulaire et le gaz intragranulaire est donc négligeable.

Les différents transferts de chaleur envisagés sur la Figure 5-1 sont très nombreux et leur prise en compte entraîne l'existence de cinq températures différentes pour le composite adsorbant :

- température du graphite.
- température du gaz extragranulaire.
- température du gaz intragranulaire.
- température du charbon actif, variable le long du diamètre du grain.
- température de la phase adsorbée.

La prise en compte de ces cinq températures n'est pas aisée en raison à la fois de la grande complexité des couplages existants entre celles - ci et de la difficulté de connaître avec précision les différents coefficients de transfert de tous ces échanges.

Nous allons considérer un système simplifié à trois températures : température du gaz, température du graphite et température du charbon actif. Ainsi nous ne considérons que la température du gaz extragranulaire et du gaz intragranulaire identiques. La phase adsorbée est en outre supposée avoir la même température que le charbon actif. Comme nous le verrons à la fin de ce chapitre avec le nombre de Biot thermique de particule, nous considérons la température du grain de charbon actif uniforme dans toute la particule.

Le système est donc séparé en cinq "phases" et trois températures différentes :

- Le gaz extragranulaire, seule phase mobile, composée de deux constituants et de température  $T_g$ .
- Le gaz intragranulaire, composé de deux constituants et de température  $T_g$
- Le charbon actif, de température  $T_{ch}$
- La phase adsorbée, de température  $T_{ch}$

- Le graphite, de température  $T_{gr}$

Ces cinq phases sont reliées par différents flux de chaleur et de matière comme le montre la Figure 5-2. Les flux de chaleur que nous devons alors envisager sont les flux entre le graphite et le gaz (3), le gaz et le charbon (5) et le graphite et le charbon (4). Ce dernier transfert sera négligé dans notre modèle en raison de la faible surface de contact entre les grains et les plaques de graphite.

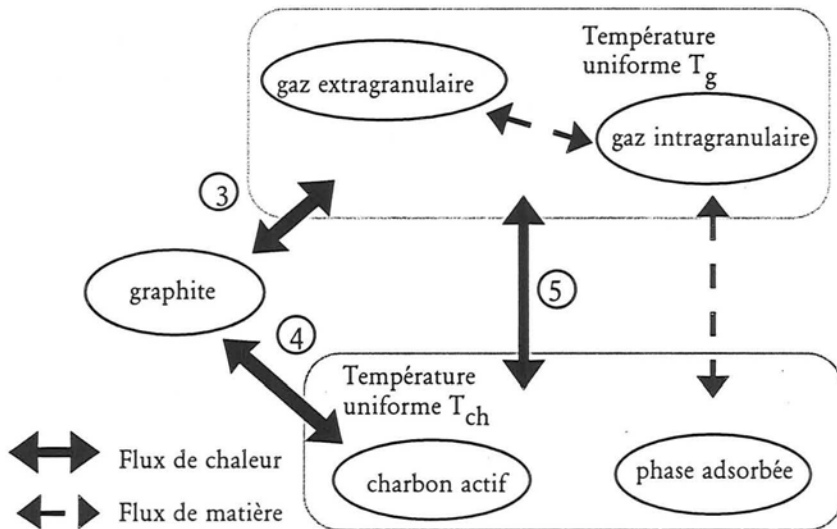


Figure 5-2: Phases, flux de chaleur et de matière. Flux (3), (4) et (5) identiques à la Figure 5-1.

## Equations

Un système d'adsorption est décrit par au moins deux relations principales : un bilan de masse donnant la composition de la phase fluide en mouvement et une relation décrivant la cinétique d'adsorption au sein des grains de charbon actif. Il faut bien sûr ajouter à ce système les équations décrivant les isothermes d'adsorption du polluant sur l'adsorbant.

Le système d'équation précédent ne tient pas compte d'une éventuelle perte de charge qui est généralement décrit par la relation de Darcy ou d'Ergun pour les débits importants.

Les phénomènes d'adsorption s'accompagnent d'effets thermique plus ou moins importants. La prise en compte de ces effets dans un modèle séparant les températures des différentes phases (solide, fluide) impose d'étudier les bilans d'énergie interne de ces différentes phases. Dans le cas qui nous intéresse, il est nécessaire de considérer une température supplémentaire pour décrire le comportement thermique du graphite.

Dans le système présenté par la Figure 5-2, deux hypothèses ont été faites, Seuls le gaz extragranulaire, le gaz intragranulaire et la phase adsorbée sont soumis à des flux de matière.

Les différentes grandeurs permettant de décrire le système étudié sont déterminées à l'aide des bilans de matière, de quantité de mouvement et d'énergie interne de chacune des phases ou de l'ensemble du système (Tableau 5-1).

Tableau 5-1: Grandeurs calculées et relations utilisées.

Grandeurs	Symbole	Relations
Quantité adsorbée en équilibre avec le gaz	$q^*$	Isothermes d'adsorption
Quantité adsorbée	$q$	Loi cinétique d'adsorption
Fraction adsorbable dans la phase fluide	$x_1$	Bilan de masse
Vitesse du fluide	$u$	Darcy ou Ergun
Température adsorbant	$T_{ch}$	Bilan d'énergie interne global
Température fluide	$T_g$	Bilan d'énergie interne du fluide
Température graphite	$T_{gr}$	Bilan d'énergie interne graphite

La pression du système est constante, les termes de dérivée par rapport au temps de la pression sont donc nuls. Il peut exister cependant une perte de charge dans le système, donc les termes de dérivées de la pression suivant l'abscisse seront pris en compte.

Nous considérons de plus que le gaz extragranulaire et le gaz intragranulaire ont la même composition. Cette hypothèse découle du fait que la résistance au transfert de matière pour des phénomènes d'adsorption se situe entre le gaz intragranulaire et la phase adsorbée.

$$T_{gint} = T_g \quad (5-1)$$

et

$$T_{ads} = T_{ch} \quad (5-2)$$

## 5.2 Equations du modèle

### 5.2.1 Bilans de masse

Le bilan de masse n'a d'intérêt que pour les deux phases gazeuses et la phase adsorbée. Pour le charbon actif et le graphite, qui ne subissent pas de variation de masse au cours du temps, le bilan de masse est trivial.

La formulation générale des bilans est détaillée en Annexe I, le bilan de masse pour un composé adsorbable est, avec  $Y$  fraction massique,  $J$  densité de flux massique et  $q$  quantité de matière adsorbée par unité de masse :

$$\begin{aligned} \varepsilon \rho_g \frac{DY_{ig}}{Dt} + (1 - \varepsilon) \beta \rho_{gint} \frac{DY_{igint}}{Dt} + \rho_{lit} M_{ads} \frac{\partial q}{\partial t} \\ = -\varepsilon \nabla J_{ig} - (1 - \varepsilon) \beta \nabla J_{igint} - (1 - \varepsilon) \beta \nabla J_{iads} \end{aligned} \quad (5-3)$$

La somme des termes de flux de matière du membre de droite peut être remplacée par un terme global de dispersion axiale :

$$\varepsilon \rho_g \frac{DY_{ig}}{Dt} + (1 - \varepsilon) \beta \rho_{gint} \frac{DY_{igint}}{Dt} + \rho_{lit} M_{ads} \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon D_{ax} \nabla^2 \rho_g Y_{ig} \quad (5-4)$$

En développant les dérivées particulières et en considérant un système mono-dimensionnel, nous obtenons :

$$\frac{\partial \rho_g Y_{ig}}{\partial t} + \frac{\partial \rho_g Y_{ig} u}{\partial x} + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \beta \frac{\partial \rho_{gint} Y_{igint}}{\partial t} + \frac{\rho_{lit} M_{ads} \partial q}{\varepsilon \partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 \rho_g Y_{ig}}{\partial x^2} \quad (5-5)$$

La masse volumique partielle vérifie la relation :

$$\rho_g Y_{ig} = \rho_{ig} = c_{ig} M_{ads} \quad (5-6)$$

En supposant qu'il n'y a pas de résistance de transfert de matière entre le gaz extragranulaire et le gaz intragranulaire,  $Y_{ig} = Y_{igint}$ , et en introduisant les concentrations à l'aide de (5-6), nous avons :

$$\left[ 1 + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \right] M_{ads} \frac{\partial c_i}{\partial t} + M_{ads} \frac{\partial c_i u}{\partial x} + \frac{\rho_{lit} M_{ads} \partial q}{\varepsilon \partial t} = M_{ads} D_{ax} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (5-7)$$

Soit, en utilisant les fractions molaires :

$$\begin{aligned} & \left[ 1 + \frac{(1-\varepsilon)\beta}{\varepsilon} \right] \left( c \frac{\partial x_i}{\partial t} + x_i \frac{\partial c}{\partial t} \right) + c \frac{\partial x_i u}{\partial x} + x_i \frac{\partial c u}{\partial x} + \frac{\rho_{lit} \partial q}{\varepsilon \partial t} \\ & = D_{ax} \left( c \frac{\partial^2 x_i}{\partial x^2} + x_i \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \end{aligned} \quad (5-8)$$

Cette équation est écrite dans le cas d'un composé adsorbable. Il est possible d'écrire une équation similaire pour un composé non adsorbable. Dans le cas d'un mélange binaire composé d'un corps adsorbable noté 1 et d'un corps non adsorbable noté 2, en additionnant les deux équations obtenues pour les corps 1 et 2, et comme la somme des fractions molaires est constante et égale à 1, nous avons :

$$\left[ 1 + \frac{(1-\varepsilon)\beta}{\varepsilon} \right] \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial c u}{\partial x} + \frac{\rho_{lit} \partial q}{\varepsilon \partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (5-9)$$

En reportant cette équation dans la précédente, nous avons, après simplifications, pour le corps adsorbable :

$$\left[ 1 + \frac{(1-\varepsilon)\beta}{\varepsilon} \right] \frac{\partial x_1}{\partial t} + u \frac{\partial x_1}{\partial x} + x_2 \frac{\rho_{lit} \partial q}{\varepsilon c \partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 x_1}{\partial x^2} \quad (5-10)$$

Et pour le corps non adsorbable :

$$\left[ 1 + \frac{(1-\varepsilon)\beta}{\varepsilon} \right] \frac{\partial x_2}{\partial t} + u \frac{\partial x_2}{\partial x} - x_2 \frac{\rho_{lit} \partial q}{\varepsilon c \partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 x_2}{\partial x^2} \quad (5-11)$$

Nous vérifions aisément que la somme des deux équations précédentes est nulle. Il est intéressant de noter que la vitesse intervient dans ces équations sous forme directe et non sous forme de dérivée. Pour de faibles fractions molaires, nous retrouvons, en considérant  $x_2 \approx 1$ , la forme "classique" de l'équation du bilan de masse d'une espèce adsorbable :

$$\left[ 1 + \frac{(1-\varepsilon)\beta}{\varepsilon} \right] \frac{\partial x_1}{\partial t} + u \frac{\partial x_1}{\partial x} + \frac{\rho_{lit} \partial q}{\varepsilon c \partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 x_1}{\partial x^2} \quad (5-12)$$

qui ne diffère de (5-10) que par le facteur  $x_2$  devant le terme en  $\frac{\partial q}{\partial t}$ .

### 5.2.2 Bilan de quantité de mouvement

Le bilan de quantité de mouvement s'écrit, pour la seule phase mobile, et en négligeant les forces extérieures :

$$\rho_g \frac{Du}{Dt} = -\nabla P + \mu \nabla^2 u + \left( \mu_v + \frac{1}{3} \mu \right) \nabla(\nabla u) \quad (5-13)$$

Cette équation est l'équation de Navier Stokes, pour les écoulements en régime

stationnaire dans les milieux poreux. Cette équation peut se réduire à la corrélation d'Ergun qui permet de relier la perte de charge et la vitesse d'écoulement.

$$\frac{\partial P}{\partial x} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2 \mu}{\varepsilon^3 d_p^2} u + 1,75 \frac{(1-\varepsilon) \rho}{\varepsilon^3 d_p} u^2 \quad (5-14)$$

### 5.2.3 Bilans d'énergie interne

#### Bilan d'énergie interne global

Le bilan d'énergie interne global est obtenu en additionnant les bilans d'énergie interne de chacune des phases pondérés des fractions volumiques de chacune d'elles. Ce qui nous donne un facteur  $\gamma$  pour la proportion de graphite,  $(1-\gamma)(1-\varepsilon)$  pour le charbon actif,  $(1-\gamma)\varepsilon$  pour la fraction de gaz extragranulaire et  $(1-\gamma)(1-\varepsilon)\beta$  pour la fraction intragranulaire.

La somme des termes de flux d'énergie interne par transport de matière se simplifie grâce au bilan de masse global. Finalement, le bilan global s'écrit :

$$\begin{aligned} & \gamma \rho_{gr} c_{pgr} \frac{\partial T_{gr}}{\partial t} + (1-\gamma)(1-\varepsilon) \rho_{ch} c_{pch} \frac{\partial T_{ch}}{\partial t} + (1-\gamma) \varepsilon c_{pg} \left[ \frac{\partial \rho_g T_g}{\partial t} + \nabla(\rho_g u T_g) \right] \\ & + (1-\gamma)(1-\varepsilon) \beta c_{pgint} \frac{\partial \rho_{gint} T_{gint}}{\partial t} + (1-\gamma) \frac{\rho_{lit}}{M_{ads}} q c_{pads} \frac{\partial T_{ads}}{\partial t} \\ & = \gamma \lambda_{gr} \nabla^2 T_{gr} + (1-\gamma)(1-\varepsilon) \lambda_{ch} \nabla^2 T_{ch} + (1-\gamma) \varepsilon \lambda_g \nabla^2 T_g \\ & - (1-\gamma) \varepsilon \sum_{i=1}^2 D_{ax} \nabla^2 (\rho_g Y_{ig}) h_i(T_{gint}) \\ & - (1-\gamma) \frac{\rho_{lit}}{M_{ads}} \frac{\partial q}{\partial t} [h_{gint}(T_{ads}) - h_{ads}(T_{ads}) - c_{pg}(T_{gint} - T_{ads})] \\ & + (1-\gamma) \varepsilon \sum_{i=1}^2 \nabla J_{ig} c_{pg}(T_{gint} - T_g) + (1-\gamma) \varepsilon \frac{DP_g}{Dt} + (1-\gamma)(1-\varepsilon) \beta \frac{DP_{gint}}{Dt} \quad (5-15) \end{aligned}$$

En remplaçant la masse volumique du gaz par la concentration totale et en considérant les concentrations et températures de gaz intragranulaire et extragranulaire identiques :

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial T_{gr}}{\partial t} + \frac{(1-\gamma)}{\gamma}(1-\varepsilon) \left( \frac{\rho_{ch} c_{pch}}{\rho_{gr} c_{pgr}} + \frac{\rho_{ch} M_{ads} q_{c_{pads}}}{\rho_{gr} c_{pgr}} \right) \frac{\partial T_{ch}}{\partial t} \\
& + \frac{(1-\gamma)\varepsilon}{\gamma} \frac{\rho_{cg}}{\rho_{gr} c_{pgr}} \left[ \left( 1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial T_g}{\partial t} + u \frac{\partial T_g}{\partial x} \right] \\
& = \frac{\lambda_{gr}}{\rho_{gr} c_{pgr}} \frac{\partial^2 T_{gr}}{\partial x^2} + \frac{(1-\gamma)(1-\varepsilon)}{\gamma} \frac{\lambda_{ch}}{\rho_{gr} c_{pgr}} \frac{\partial^2 T_{ch}}{\partial x^2} + \frac{1-\gamma}{\gamma} \varepsilon \frac{\lambda_g}{\rho_{gr} c_{pgr}} \frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2} \\
& - \frac{1-\gamma}{\gamma} \frac{\rho_{lit} M_{ads}}{\rho_{gr} c_{pgr}} \frac{\partial q}{\partial t} \Delta h_{ads}(T_{ads}) \\
& + \frac{1-\gamma}{\gamma} \varepsilon \frac{1}{\rho_{gr} c_{pgr}} \left[ \left( 1 + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \beta \right) \frac{\partial P_g}{\partial t} + u \frac{\partial P_g}{\partial x} \right]
\end{aligned} \tag{5-16}$$

### Bilan d'énergie interne pour le graphite

Le bilan d'énergie interne pour le graphite est :

$$\begin{aligned}
\gamma \rho_{gr} c_{pgr} \frac{\partial T_{gr}}{\partial t} &= \gamma \lambda_{gr} \frac{\partial^2 T_{gr}}{\partial x^2} + \gamma h_{gr/g} \frac{S_{gr/g}}{V} (T_g - T_{gr}) \\
&+ \gamma h_{gr/ch} \frac{S_{gr/ch}}{V} (T_{ch} - T_{gr})
\end{aligned} \tag{5-17}$$

Ce bilan fait intervenir deux termes d'échange de chaleur : l'un avec le gaz extragranulaire, et l'autre avec les grains de charbon actif. Ces échanges de chaleur se font à travers deux surfaces différentes. La somme des ces deux surfaces correspond à la surface géométrique latérale des plaques de graphite. Nous supposons la surface d'échange entre les grains et les plaques de graphite négligeable devant la surface d'échange entre le gaz et les plaques. En supposant les coefficients d'échange du même ordre de grandeur, nous pouvons négliger le deuxième terme d'échange thermique. Nous assimilerons de plus surface géométrique de la plaque et surface en contact avec le gaz. Le bilan devient donc :

$$\rho_{gr} c_{pgr} \frac{\partial T_{gr}}{\partial t} = \lambda_{gr} \frac{\partial^2 T_{gr}}{\partial x^2} + h_{gr/g} \frac{S_{gr/g}}{V} (T_g - T_{gr}) \tag{5-18}$$

### Bilan d'énergie interne pour le charbon actif et la phase adsorbée

Le bilan d'énergie interne pour le charbon actif et la phase adsorbée est :

$$\begin{aligned}
(1-\gamma) \left[ (1-\varepsilon) \rho_{ch} c_{pch} + \frac{\rho_{lit}}{M_{ads}} q_{c_{pads}} \right] \frac{\partial T_{ch}}{\partial t} \\
= (1-\gamma)(1-\varepsilon) \left[ \lambda_{ch} \frac{\partial^2 T_{ch}}{\partial x^2} + h_{ch/g} \frac{S_{ch/g}}{V} (T_g - T_{ch}) + h_{gr/ch} \frac{S_{gr/ch}}{V} (T_{gr} - T_{ch}) \right]
\end{aligned} \tag{5-19}$$



Nous négligeons dans ce cas les échanges de chaleur entre le gaz et la phase adsorbée. Grâce au paragraphe précédent, nous pouvons aussi négliger le terme d'échange de chaleur entre les grains de charbon actif et les plaques de graphite. D'où, en introduisant la surface spécifique  $a_p$  des particules<sup>3</sup> :

$$\begin{aligned} & \left[ (1 - \varepsilon) \rho_{ch} c_{pch} + \frac{\rho_{lit}}{M_{ads}} q c_{pads} \right] \frac{\partial T_{ch}}{\partial t} \\ & = (1 - \varepsilon) \left[ \lambda_{ch} \frac{\partial^2 T_{ch}}{\partial x^2} + h_{ch/g} a_p (T_g - T_{ch}) \right] \end{aligned} \quad (5-20)$$

## 5.3 Forme adimensionnelle

### 5.3.1 Grandeurs adimensionnelles

Pour rendre le système adimensionnel, nous allons considérer un état de référence défini par une température  $T_o$ , une pression  $P_o$ , une vitesse de gaz  $u_o$ , une concentration de gaz (correspondant à un mélange donné)  $c_o$ ,

A cet état de référence, il est possible de calculer, grâce aux isothermes d'adsorption, une quantité adsorbée  $q_o^*$ .

Nous pouvons donc définir les variables réduites suivantes :

$$t^\dagger = \frac{t}{\tau} = \frac{t u_o}{L} \quad (5-21)$$

$$u^\dagger = \frac{u}{u_o} \quad (5-22)$$

$$q^\dagger = \frac{q}{q_o} \quad (5-23)$$

$$z = \frac{x}{L} \quad (5-24)$$

$$y = \frac{p}{p_o} \quad (5-25)$$

3. La surface spécifique est dans ce cas la surface géométrique des particules rapportée au volume apparent du lit. Il ne s'agit pas de la surface spécifique du charbon actif déterminée par la méthode BET ou toute autre méthode de mesure.

$$c_{pg}^{\dagger} = \frac{c_{pg}}{c_{p0}} \quad (5-26)$$

Les températures et conductivités thermiques des différentes phases X sont rapportées à la température de référence  $T_0$  et à la conductivité thermique du graphite.

$$T_x^{\dagger} = \frac{T_x}{T_0} \quad (5-27)$$

$$\lambda_x^{\dagger} = \frac{\lambda_x}{\lambda_{gr}} \quad (5-28)$$

La conductivité thermique du gaz, variable en particulier en raison des modifications de composition de la phase gazeuse, est rapportée à une conductivité thermique de référence  $\lambda_{g0}$  définie dans les conditions d'alimentation de la colonne.

$$\frac{\lambda_g}{\lambda_{gr}} = \frac{\lambda_{g0} \lambda_g}{\lambda_{gr} \lambda_{g0}} = \lambda_{g0}^{\dagger} \lambda^{\dagger} \quad (5-29)$$

### 5.3.2 Bilans de masse adimensionnel

#### Bilan de masse d'un composé adsorbable

Le bilan de masse global pour une espèce adsorbable devient dans ces conditions :

$$\left(1 + \frac{(1-\varepsilon)\beta}{\varepsilon}\right) \frac{\partial x_1}{\partial t^{\dagger}} + u^{\dagger} \frac{\partial x_1}{\partial z} + \frac{\rho_{lit} q_0^*}{\varepsilon c_0 c^{\dagger}} x_2 \frac{\partial q^{\dagger}}{\partial t^{\dagger}} = \frac{D_{ax}}{u_0 L} \frac{\partial^2 x_1}{\partial z^2} \quad (5-30)$$

Cette équation fait apparaître deux nombres adimensionnels : le nombre de Peclet matériel axial et un autre nombre adimensionnel que nous appellerons le nombre d'adsorption.

$$Pe_m = \frac{u_0 L}{D_{ax}} \quad (5-31)$$

$$Ad = \frac{\rho_{lit} q_0^*}{\varepsilon c_0} = (1-\varepsilon) \frac{\rho_{ch} q_0^*}{\varepsilon c_0} \quad (5-32)$$

Le bilan de masse est donc, pour le corps adsorbable :

$$\left(1 + \frac{(1-\varepsilon)\beta}{\varepsilon}\right) \frac{\partial x_1}{\partial t^{\dagger}} + u^{\dagger} \frac{\partial x_1}{\partial z} + Ad \frac{x_2 \partial q^{\dagger}}{c^{\dagger} \partial t^{\dagger}} = \frac{1}{Pe_m} \frac{\partial^2 x_1}{\partial z^2} \quad (5-33)$$

De la même manière, nous avons le bilan de masse global :

$$\left(1 + \frac{(1-\varepsilon)\beta}{\varepsilon}\right) \frac{\partial c^\dagger}{\partial t^\dagger} + \frac{\partial c^\dagger u^\dagger}{\partial z} + Ad \frac{\partial q^\dagger}{\partial t^\dagger} = \frac{1}{Pe_m} \frac{\partial^2 c^\dagger}{\partial z^2} \quad (5-34)$$

### Bilan de masse de la phase adsorbée

Le bilan de masse pour la phase adsorbée est :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k(q^* - q) \quad (5-35)$$

Soit sous forme adimensionnelle :

$$\frac{\partial q^\dagger}{\partial t^\dagger} = \frac{kL}{u_0} (q^{*\dagger} - q^\dagger) \quad (5-36)$$

Et en utilisant le nombre de Stanton matériel :

$$\frac{\partial q^\dagger}{\partial t^\dagger} = St_m (q^{*\dagger} - q^\dagger) \quad (5-37)$$

### 5.3.3 Equation d'Ergun adimensionnelle

Le bilan de quantité de mouvement réduit à la forme d'Ergun s'écrit, sous forme adimensionnelle :

$$\frac{\partial P^\dagger}{\partial z} = \frac{\rho_0 u_0}{P_0} \left[ -150 \frac{(1-\varepsilon)^2 L}{\varepsilon^3} \frac{1}{d_p Re_p} \mu^\dagger u^\dagger - 1,75 \frac{1-\varepsilon L}{\varepsilon^3} \frac{1}{d_p} y u^{\dagger 2} \right] \quad (5-38)$$

Cette équation fait intervenir le nombre de Reynolds de particule. Nous pouvons remarquer que le deuxième terme du membre de droite devient prépondérant lorsque le nombre de Reynolds augmente. L'importance de ce terme dans la perte de charge est de l'ordre de 1% pour un nombre de Reynolds de 1.

### 5.3.4 Bilans d'énergie interne adimensionnel

#### Bilan d'énergie interne global

Le bilan d'énergie interne global s'écrit, sous forme adimensionnelle :

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial T_{gr}^{\dagger}}{\partial t^{\dagger}} + \frac{(1-\gamma)}{\gamma}(1-\varepsilon) \left( \frac{\rho_{ch} c_{pch}}{\rho_{gr} c_{pgr}} + \frac{\rho_{ch} M_{ads} q c_{pads}}{\rho_{gr} c_{pgr}} \right) \frac{\partial T_{ch}^{\dagger}}{\partial t^{\dagger}} \\
& + \frac{(1-\gamma)}{\gamma} \varepsilon \frac{\rho_{pg}}{\rho_{gr} c_{pgr}} \left[ \left( 1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial T_g^{\dagger}}{\partial t^{\dagger}} + u^{\dagger} \frac{\partial T_g^{\dagger}}{\partial z} \right] \\
& = \frac{\lambda_{gr}}{u_0 L \rho_{gr} c_{pgr}} \frac{\partial^2 T_{gr}^{\dagger}}{\partial z^2} + \frac{(1-\gamma)}{\gamma} (1-\varepsilon) \frac{\lambda_{ch}}{u_0 L \rho_{gr} c_{pgr}} \frac{\partial^2 T_{ch}^{\dagger}}{\partial z^2} \\
& + \frac{1-\gamma}{\gamma} \varepsilon \frac{\lambda_g}{u_0 L \rho_{gr} c_{pgr}} \frac{\partial^2 T_g^{\dagger}}{\partial z^2} - \frac{1-\gamma}{\gamma} \varepsilon \frac{\rho_{lit} q_0^* M_{ads}}{T_0 \rho_{gr} c_{pgr}} \frac{\partial q^{\dagger}}{\partial t^{\dagger}} \Delta h_{ads}(T_{ads}) \\
& + \frac{1-\gamma}{\gamma} \varepsilon \frac{P_0}{T_0 \rho_{gr} c_{pgr}} \left[ \left( 1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \beta \right] \frac{\partial P_g^{\dagger}}{\partial t^{\dagger}} + u^{\dagger} \frac{\partial P_g^{\dagger}}{\partial z} \quad (5-39)
\end{aligned}$$

L'équation précédente fait apparaître, outre le nombre de Peclet axial matériel et le nombre d'adsorption, plusieurs groupements adimensionnels et un nombre de Peclet thermique.

Nous avons la diffusivité thermique du graphite :

$$\alpha_{gr} = \frac{\lambda_{gr}}{\rho_{gr} c_{pgr}} \quad (5-40)$$

qui comparée au terme de convection nous donne le nombre de Peclet thermique axial :

$$Pe_{th} = \frac{u_0 L}{\alpha_{gr}} \quad (5-41)$$

Les autres groupements adimensionnels sont les rapports du produit de la masse volumique et de la capacité calorifique du corps considéré sur celui du graphite.

$$R_{ch} = \frac{\rho_{ch} c_{pch}}{\rho_{gr} c_{pgr}} \quad (5-42)$$

$$R_g = \frac{\rho_0 c_{p0}}{\rho_{gr} c_{pgr}} \quad (5-43)$$

$$R_{ads} = \frac{c_0 M_{ads} c_{pads}}{\rho_{gr} c_{pgr}} \quad (5-44)$$

Nous pouvons aussi définir une densité d'énergie que nous appellerons  $P_{gr}$ .

$$P_{gr} = \rho_{gr} c_{pgr} T_0 \quad (5-45)$$

Le bilan d'énergie interne global devient donc :

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial T_{gr}^{\dagger}}{\partial t^{\dagger}} + \frac{(1-\gamma)}{\gamma} (1-\varepsilon) (R_{ch} + R_{ads} M_{ads} Q^{\dagger}) \frac{\partial T_{ch}^{\dagger}}{\partial t^{\dagger}} \\
 & + \frac{(1-\gamma)}{\gamma} \varepsilon R_g y \left[ \left( 1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial T_g^{\dagger}}{\partial t^{\dagger}} + u^{\dagger} \frac{\partial T_g^{\dagger}}{\partial z} \right] \\
 & = \frac{1}{Pe_{th}} \left[ \frac{\partial^2 T_{gr}^{\dagger}}{\partial z^2} + \frac{(1-\gamma)}{\gamma} (1-\varepsilon) \lambda_{ch}^{\dagger} \frac{\partial^2 T_{ch}^{\dagger}}{\partial z^2} + \frac{1-\gamma}{\gamma} \varepsilon \lambda_g^{\dagger} \frac{\partial^2 T_g^{\dagger}}{\partial z^2} \right] \\
 & - \frac{1-\gamma}{\gamma} \varepsilon R_{ads} Ad \frac{\partial q^{\dagger} \Delta h_{ads}(T_{ads})}{\partial t^{\dagger} T_0 c_{pads}} \\
 & + \frac{1-\gamma}{\gamma} \varepsilon \frac{P_0}{P_{gr}} \left[ \left( 1 + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \beta \right) \frac{\partial P_g^{\dagger}}{\partial t^{\dagger}} + u^{\dagger} \frac{\partial P_g^{\dagger}}{\partial z} \right] \tag{5-46}
 \end{aligned}$$

### Bilan d'énergie interne du graphite

Le bilan d'énergie interne du graphite s'écrit sous forme adimensionnelle :

$$\frac{\partial T_{gr}^{\dagger}}{\partial t^{\dagger}} = \frac{\lambda_{gr}}{u_0 L \rho_{gr} c_{pgr}} \frac{\partial^2 T_{gr}^{\dagger}}{\partial z^2} + \frac{h_{gr/g}}{u_0 L \rho_{gr} c_{pgr}} \frac{S_{gr/g}}{V} (T_g^{\dagger} - T_{gr}^{\dagger}) \tag{5-47}$$

Soit en utilisant le nombre de Peclet thermique et le nombre de Nusselt défini pour les échanges gaz/graphite :

$$Nu_{g/gr} = \frac{h_{g/gr} L}{\lambda_g} \tag{5-48}$$

D'où :

$$\frac{\partial T_{gr}^{\dagger}}{\partial t^{\dagger}} = \frac{1}{Pe_{th}} \frac{\partial^2 T_{gr}^{\dagger}}{\partial z^2} + Nu_{g/gr} \lambda_{g0}^{\dagger} \frac{S_{gr} L}{V} (T_g^{\dagger} - T_{gr}^{\dagger}) \tag{5-49}$$

Il existe cependant, une relation entre le nombre de Peclet thermique, le nombre de Nusselt et le nombre de Stanton thermique.

Nous avons :

$$\frac{Nu_{g/gr} \lambda_g^{\dagger}}{Pe_{th}} = \frac{h_{g/gr}}{u_0 \rho_{gr} c_{pgr}} \frac{\rho_{g0} L c_{pg0} \lambda_{gr}}{\rho_{gr} L c_{pgr} \lambda_{g0}} \lambda_{g0}^{\dagger} = St_{thg/gr} R_g \tag{5-50}$$

Le nombre de Stanton permet dans certaines conditions de calculer nombre d'unité de transfert thermique entre le gaz et le graphite. Dans le cas de transferts en régime permanent, pour une solution diluée, dans un fluide incompressible et une conduite

cylindrique et en considérant les variations de concentration des différentes extensités assez faibles le nombre d'unités de transfert est :

$$Nt_{gr} = St_{thg/gr} \frac{S_{gr}L}{V} \quad (5-51)$$

Nous pouvons faire apparaître un groupement adimensionnel noté  $Nt$  de même forme que le nombre d'unités de transfert mais qui sera défini dans le cas de notre problème, c'est-à-dire pour un régime non permanent, une solution non diluée et une conduite rectangulaire ou un transfert à des particules.

Le bilan d'énergie interne du graphite devient donc :

$$\frac{\partial T_{gr}^{\dagger}}{\partial t^{\dagger}} = \frac{1}{Pe_{th}} \frac{\partial^2 T_{gr}^{\dagger}}{\partial z^2} + R_g Nt_{gr} (T_g^{\dagger} - T_{gr}^{\dagger}) \quad (5-52)$$

### Bilan d'énergie interne du charbon actif et de la phase adsorbée

Le bilan d'énergie interne du charbon actif et de la phase adsorbée s'écrit sous forme adimensionnelle :

$$\begin{aligned} & \left[ (1 - \varepsilon) \frac{\rho_{ch} c_{pch}}{\rho_{gr} c_{pgr}} + \frac{q^* \rho_{lit}}{\rho_0 M_{ads}} q^{\dagger} \frac{\rho_0 c_{pads}}{\rho_{gr} c_{pgr}} \right] \frac{\partial T_{ch}^{\dagger}}{\partial t^{\dagger}} \\ & = (1 - \varepsilon) \left[ \frac{\lambda_{ch}}{u_0 L \rho_{gr} c_{pgr}} \frac{\partial^2 T_{ch}^{\dagger}}{\partial z^2} + \frac{L h_{ch/g}}{u_0 \rho_{gr} c_{pgr}} a_p (T_g^{\dagger} - T_{ch}^{\dagger}) \right] \end{aligned} \quad (5-53)$$

Soit en utilisant le nombre de Peclet thermique et le nombre de Nusselt défini pour les échanges gaz/charbon actif :

$$Nu_{g/ch} = \frac{h_{g/ch} d_p}{\lambda_g} \quad (5-54)$$

D'où, en supposant les grains de charbon actif sphériques de diamètre  $d_p$  :

$$\begin{aligned} & [(1 - \varepsilon) R_{ch} + Ad R_{ads} q^{\dagger}] \frac{\partial T_{ch}^{\dagger}}{\partial t^{\dagger}} \\ & = (1 - \varepsilon) \frac{1}{Pe_{th}} \left[ \lambda_{ch}^{\dagger} \frac{\partial^2 T_{ch}^{\dagger}}{\partial z^2} + 6 Nu_{g/ch} \lambda_{g0}^{\dagger} (T_g^{\dagger} - T_{ch}^{\dagger}) \right] \end{aligned} \quad (5-55)$$

De la même manière que pour le graphite, il est possible de faire apparaître le nombre d'unités de transfert thermique  $Nt_{ch}$  entre le gaz et les grains de charbon actif. Nous avons alors :

$$\begin{aligned}
 & [(1 - \varepsilon)R_{ch} + AdR_{ads}q^\dagger] \frac{\partial T_{ch}^\dagger}{\partial t^\dagger} \\
 & = (1 - \varepsilon) \frac{1}{Pe_{th}} \lambda_{ch}^\dagger \frac{\partial^2 T_{ch}^\dagger}{\partial z^2} + (1 - \varepsilon) R_g N t_{ch} \frac{L}{d_p} (T_g^\dagger - T_{ch}^\dagger)
 \end{aligned} \tag{5-56}$$

## 5.4 Simplifications et modèle final

Le bilan d'énergie global, est, sous sa forme actuelle plutôt complexe. Afin de le simplifier nous allons évaluer les différents termes de l'équation.

### 5.4.1 Rapport de conductivités thermiques

Les valeurs des conductivités thermiques et de leur rapports sont rassemblés dans le Tableau 5-2.

Tableau 5-2: Conductivités et conductivités réduites des matériaux et fluides intervenants dans la colonne d'adsorption

Corps	Conductivité thermique W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	Rapport $\lambda / \lambda_{gr}$
Graphite	300	1
Charbon (grain)	0,5	1,67.10 <sup>-3</sup>
Charbon (lit)	0,065	2,17.10 <sup>-4</sup>
Gaz (Hélium)	0,15	5.10 <sup>-4</sup>

La conductivité thermique du lit est calculée par la corrélation de Zehner et Schlünder (Zehner et Schlünder 1970). La valeur de conductivité thermique du gaz est celle de l'hélium car ce gaz a une très forte conductivité thermique par rapport aux autres gaz. Nous pouvons donc déduire de ces valeurs que la conductivité thermique du graphite est très supérieure à celle des autres corps. Le terme de conduction thermique dans le bilan d'énergie interne global se réduit donc au seul terme de conduction dans le graphite. Nous négligerons les termes de conduction devant les termes d'échange dans le bilan d'énergie interne du graphite et du charbon actif.

### 5.4.2 Système d'équations complet

Le système d'équations complet est constitué des équations suivantes :

**Cinétique de transfert de matière**

$$\frac{\partial q^\dagger}{\partial t^\dagger} = St_m(q^{*\dagger} - q^\dagger) \quad (5-57)$$

**Bilan matière adsorbable**

$$\left(1 + \frac{(1-\varepsilon)\beta}{\varepsilon}\right) \frac{\partial x_1}{\partial t^\dagger} + u^\dagger \frac{\partial x_1}{\partial z} + Ad \frac{T^\dagger}{P^\dagger} x_2 \frac{\partial q^\dagger}{\partial t^\dagger} = \frac{1}{Pe_m} \frac{\partial^2 x_1}{\partial z^2} \quad (5-58)$$

**Bilan matière global**

$$\left(1 + \frac{(1-\varepsilon)\beta}{\varepsilon}\right) \frac{\partial c^\dagger}{\partial t^\dagger} + \frac{\partial c^\dagger u^\dagger}{\partial z} + Ad \frac{\partial q^\dagger}{\partial t^\dagger} = \frac{1}{Pe_m} \frac{\partial^2 c^\dagger}{\partial z^2} \quad (5-59)$$

**Bilan de quantité de mouvement (Ergun)**

$$\frac{\partial P^\dagger}{\partial z} = \frac{\rho_0 u_0}{P_0} \left[ -150 \frac{(1-\varepsilon)^2 L}{\varepsilon^3} \frac{1}{d_p Re_p} \mu^\dagger u^\dagger - 1,75 \frac{1-\varepsilon L}{\varepsilon^3} \frac{1}{d_p} y u^{\dagger 2} \right] \quad (5-60)$$

**Bilan d'énergie interne graphite**

$$\frac{\partial T_{gr}^\dagger}{\partial t^\dagger} = \frac{1}{Pe_{th}} \frac{\partial^2 T_{gr}^\dagger}{\partial z^2} + R_g N t_{gr} (T_g^\dagger - T_{gr}^\dagger) \quad (5-61)$$

**Bilan d'énergie interne charbon actif et phase adsorbée**

$$\left[ (1-\varepsilon) R_{ch} + Ad R_{ads} q^\dagger \right] \frac{\partial T_{ch}^\dagger}{\partial t^\dagger} = (1-\varepsilon) R_g N t_{ch} \frac{L}{d_p} (T_g^\dagger - T_{ch}^\dagger) \quad (5-62)$$

**Bilan d'énergie interne global**

$$\begin{aligned} & \frac{\partial T_{gr}^\dagger}{\partial t^\dagger} + \frac{(1-\gamma)}{\gamma} (1-\varepsilon) (R_{ch} + R_{ads} M_{ads} q^\dagger) \frac{\partial T_{ch}^\dagger}{\partial t^\dagger} \\ & + \frac{(1-\gamma)}{\gamma} \varepsilon R_g y \left[ \left(1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \frac{\partial T_g^\dagger}{\partial t^\dagger} + u^\dagger \frac{\partial T_g^\dagger}{\partial z} \right] \\ & = \frac{1}{Pe_{th}} \frac{\partial^2 T_{gr}^\dagger}{\partial z^2} - \frac{1-\gamma}{\gamma} \varepsilon R_{ads} Ad \frac{\partial q^\dagger}{\partial t^\dagger} \frac{\Delta h_{ads}(T_{ads})}{T_0 c_{pads}} \\ & + \frac{1-\gamma}{\gamma} \varepsilon \frac{P_0}{P_{gr}^\dagger} \left[ \left(1 + \frac{(1-\varepsilon)\beta}{\varepsilon}\right) \frac{\partial P_g^\dagger}{\partial t^\dagger} + u^\dagger \frac{\partial P_g^\dagger}{\partial z} \right] \end{aligned} \quad (5-63)$$

Il est constitué de sept équations indépendantes. Mais dans sa forme actuelle, il fait



intervenir huit variables différentes :  $q$ ,  $x_1$ ,  $c$ ,  $P$ ,  $T_g$ ,  $T_{gr}$ ,  $T_{ch}$  et  $u$ . Mais la concentration totale  $c$ , la pression  $P$  et la température  $T_g$  sont liées par la loi des gaz parfaits qui, sous forme adimensionnelle est :

$$c^\dagger = \frac{P^\dagger}{T^\dagger} \quad (5-64)$$

Cette relation nous permet d'éliminer la pression dans les équations précédentes.

## 5.5 Zones de distribution

Les deux zones de distribution se trouvent entre les modules thermoélectriques et la colonne d'adsorption. Ces deux zones ne contiennent que du gaz et du graphite. Les équations établies précédemment restent valables mais sans phénomènes d'adsorption.

Nous considérerons que ces deux zones n'entraînent pas de perte de charge. Elles sont donc décrites par les équations suivantes :

$$\frac{\partial T_{gr}^\dagger}{\partial t^\dagger} = \frac{1}{Pe_{th}} \frac{\partial^2 T_{gr}^\dagger}{\partial z^2} + R_g N_{t_{gr}} (T_g^\dagger - T_{gr}^\dagger) \quad (5-65)$$

$$\frac{\partial T_{gr}^\dagger}{\partial t^\dagger} + \frac{(1-\gamma)}{\gamma} R_g y \left[ \left( 1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial T_g^\dagger}{\partial t^\dagger} + u^\dagger \frac{\partial T_g^\dagger}{\partial z} \right] = \frac{1}{Pe_{th}} \frac{\partial^2 T_{gr}^\dagger}{\partial z^2} \quad (5-66)$$

En outre, la vitesse et la composition du gaz restent constantes dans chaque zone.

## 5.6 Modules thermoélectriques

### 5.6.1 Description et modèle simplifié

Les modules thermoélectriques présentent une structure complexe. Plusieurs matériaux aux propriétés thermiques différentes entrent dans leur composition. De plus tous ces matériaux sont en série thermique pour les flux de chaleurs que nous envisageons. Nous avons donc développé un modèle simplifié de module thermoélectrique. La Figure 5-3 montre à gauche un module thermoélectrique et à droite son modèle simplifié. Nous avons ainsi, de gauche à droite :

- Un échangeur thermique en laiton permettant de maintenir la face du thermoélément en regard à une température constante pendant son fonctionnement.
- Une plaque de céramique assurant à la fois la tenue mécanique du module et son isolation électrique.
- Une couche de soudure permettant de fixer les ponts de cuivres aux plaques de

- céramique.
- Des ponts électriques de cuivre
- Une deuxième couche de soudure fixant les plots de semi-conducteur aux jonctions de cuivre.
- Les plots de semi-conducteur eux mêmes
- Des éléments symétriques des précédents

La deuxième face du module est en contact avec une plaque d'aluminium servant de paroi conductrice à la colonne d'adsorption.

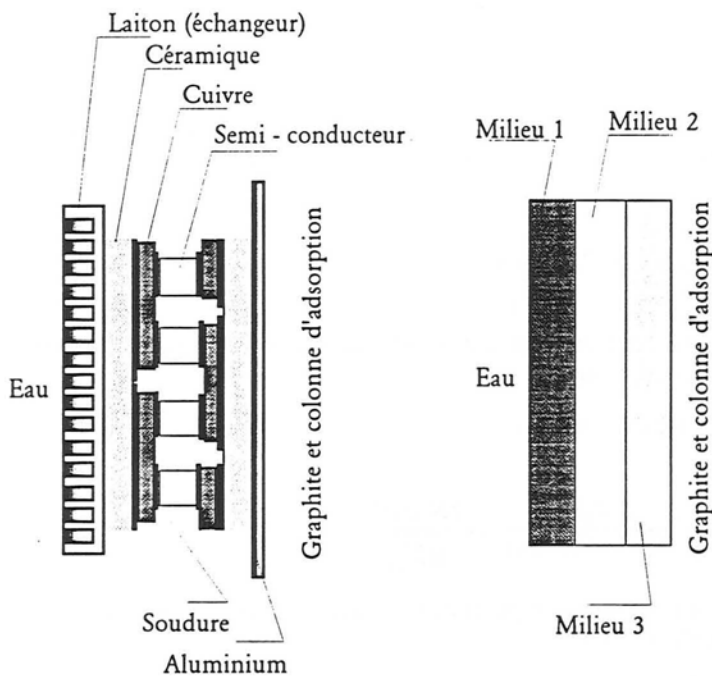


Figure 5-3: Module thermoélectrique système de refroidissement par échangeur à eau. Modèle simplifié par trois milieux différents.

A ce système s'ajoutent trois sources ou puits de chaleur :

- Une source de chaleur due à l'effet Joule et répartie dans le semi-conducteur.
- Une source de chaleur due à l'effet Peltier et située à la jonction cuivre / semi-conducteur
- Un puits de chaleur dû à l'effet Peltier. Ce puits est situé sur l'autre soudure entre le semi-conducteur et le cuivre.

Nous négligerons dans notre modélisation l'effet Joule dans les jonctions de cuivre et les soldures, car celui-ci est négligeable devant la chaleur dégagée par effet Joule dans les semi-conducteurs. De plus nous ne considérerons qu'un seul effet

thermoélectrique et nous négligerons l'effet Thomson dans le semiconducteur.

La masse volumique et la capacité calorifique des milieux équivalents sont calculées par des moyennes sur le volume. La conductivité équivalente est calculée en additionnant les différentes résistances thermiques mises en série.

Les propriétés thermiques du milieu 1 sont calculées à partir de celles du laiton, de la céramique, des soudures et du cuivre. Celles du milieu 3 comprennent les soudures, le cuivre, la céramique et l'aluminium. Le milieu 2 n'englobe que les plots de semi-conducteur, mais est le siège des trois sources de chaleur du système, l'effet Joule dans tout le volume et l'effet peltier aux interfaces.

### 5.6.2 Mise en équations

#### Milieu 2

La mise en équation fait intervenir l'équation classique de conduction unidimensionnelle de la chaleur dans les solides. Seul le milieu 2 fait intervenir des termes de sources de chaleur. Nous écrirons donc les équations dans ce cas là.

$$\rho_2 c_{p2} \frac{\partial T_2}{\partial t} = \lambda_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} + \frac{\sigma_j}{V} \quad (5-67)$$

Le terme  $\sigma_j$  représente la densité volumique de source de chaleur due à l'effet Joule au sein du volume  $V$ .

Ce terme source s'écrit :

$$\frac{\sigma_j}{V} = \frac{2N\rho_e I^2 dx}{2S_{plots}(S_{tot}dx)} = \frac{2N^2\rho_e I^2}{\omega S_{tot}^2} \quad (5-68)$$

Où  $\omega$  représente le rapport de la surface des plots de semi-conducteur par rapport à la surface totale.

Le bilan thermique devient donc, sous forme adimensionnelle :

$$R_2 \frac{\partial T_2^+}{\partial t^+} = \frac{\lambda_2^+}{Pe_{th}} \frac{\partial^2 T_2^+}{\partial z^2} + \frac{2N^2\rho_e I^2 L}{\omega S_{tot}^2 \rho_{gr} c_{pgr} u_0 T_0} \quad (5-69)$$

En définissant un nombre adimensionnel faisant intervenir à la fois les termes d'effet Joule et les propriétés thermiques de la colonne d'adsorption.

$$J_{ou} = \frac{2N^2\rho_e I_{max}^2 L}{\omega S_{tot}^2 \rho_{gr} c_{pgr} u_0 T_0} \quad (5-70)$$

le bilan (5-69) devient :

$$R_2 \frac{\partial T_2^\dagger}{\partial t^\dagger} = \frac{\lambda_2^\dagger}{Pe_{th}} \frac{\partial^2 T_2^\dagger}{\partial z^2} + Joup^\dagger_e I^\dagger{}^2 \tag{5-71}$$

Le terme  $I_{max}$  est défini au chapitre thermoélectricité et modules thermoélectriques. Cette équation permet donc de modéliser le comportement thermique du milieu 2. Pour faire intervenir les sources de chaleurs dues à l'effet Peltier, il nous faut étudier le comportement thermique de l'interface entre le milieu 2 et les autres milieux.

### Interface milieu 1 / milieu 2

La Figure 5-4 décrit le système étudié. Les deux milieux considérés ont des propriétés thermiques, et une discrétisation spatiale différentes. Le milieu A représente dans le développement réalisé le milieu 2 et B le milieu 3. Un raisonnement analogue permet d'établir les bilans thermiques à l'interface entre le milieu 1 et le milieu 2.

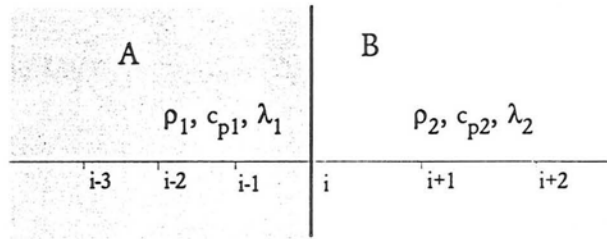


Figure 5-4: Interface de deux milieux de composition et de discrétisation spatiale différente

Nous avons, par développement de Laplace à l'ordre deux :

$$T_{i-1} = T_i - \Delta x_1 \left( \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_{ia} + \frac{\Delta x_1^2}{2} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2} \right)_{ia} \tag{5-72}$$

d'où :

$$\left( \frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2} \right)_{ia} = \frac{2}{\Delta x_1^2} \left[ T_{i-1} - T_i + \Delta x_1 \left( \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_{ia} \right] \tag{5-73}$$

L'équation de conduction de la chaleur est vérifiée de part et d'autre de l'interface, donc en considérant qu'il existe une source de chaleur par effet Joule dans le milieu A :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_1 \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right)_i + \frac{\sigma_j}{\rho_1 c_{p1} S dx_1} \quad (5-74)$$

Nous pouvons écrire les mêmes équations dans le milieu B. Il y a de plus conservation du flux de chaleur à l'interface :

$$\lambda_1 \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{ia} S = \lambda_2 \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{ib} S + \sigma_p \quad (5-75)$$

Le terme  $\sigma_p$  représente la source de chaleur créée ou absorbée par effet Peltier. Le bilan de chaleur au point i est donc :

$$\begin{aligned} & \left[ R_a \frac{dx_1}{2} + R_b \frac{dx_2}{2} \right] \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\sigma_p}{S \rho_{gr} c_{pgr}} - \frac{\sigma_j \lambda_a^\dagger}{2S} \alpha_{gr} \\ & = \left[ \frac{\lambda_b^\dagger}{dx_2} T_{i+1} - \left( \frac{\lambda_b^\dagger}{dx_2} + \frac{\lambda_a^\dagger}{dx_1} \right) T_i + \frac{\lambda_a^\dagger}{dx_1} T_{i-1} \right] \alpha_{gr} \end{aligned} \quad (5-76)$$

La chaleur créée ou absorbée par effet Peltier  $\sigma_p$  suit la relation :

$$\sigma_p = 2N\alpha IT \quad (5-77)$$

La chaleur créée par effet Joule a la même expression que précédemment (équation (5-68)).

Sous forme adimensionnelle, en faisant intervenir les propriétés de la colonne et du graphite expansé, l'équation (5-76) devient :

$$\begin{aligned} & \left[ R_a \frac{dz_1}{2} + R_b \frac{dz_2}{2} \right] L \frac{\partial T^\dagger}{\partial t^\dagger} + \frac{2N\alpha_0 I_{max} L}{S_{tot} \rho_{gr} c_{pgr} u_0} \alpha^\dagger I^\dagger T^\dagger \\ & - \frac{N^2 \rho_{e0} I_{max}^2 L^2 dz_1}{S_{tot}^2 \omega} \lambda_a^\dagger \frac{\alpha_{gr}}{u_0 T_0} \rho_e^\dagger I^{\dagger 2} \\ & = \left[ \frac{\lambda_b^\dagger}{dx_2} T_{i+1}^\dagger - \left( \frac{\lambda_b^\dagger}{dx_2} + \frac{\lambda_a^\dagger}{dx_1} \right) T_i^\dagger + \frac{\lambda_a^\dagger}{dx_1} T_{i-1}^\dagger \right] \frac{\alpha_{gr}}{u_0} \end{aligned} \quad (5-78)$$

Soit en définissant un nombre adimensionnel associé à l'effet Peltier et en utilisant celui défini par (5-70), nous avons :

$$\begin{aligned} & \left[ R_a \frac{dz_1}{2} + R_b \frac{dz_2}{2} \right] L \frac{\partial T^\dagger}{\partial t^\dagger} + Pe I \alpha^\dagger I^\dagger T^\dagger \\ & - Jou \frac{L dz_1}{2} \lambda_a^\dagger \lambda_{gr} \rho_e^\dagger I^{\dagger 2} \\ & = \left[ \frac{\lambda_b^\dagger}{dx_2} T_{i+1}^\dagger - \left( \frac{\lambda_b^\dagger}{dx_2} + \frac{\lambda_a^\dagger}{dx_1} \right) T_i^\dagger + \frac{\lambda_a^\dagger}{dx_1} T_{i-1}^\dagger \right] \frac{\alpha_{gr}}{u_0 T_0} \end{aligned} \quad (5-79)$$

où la grandeur adimensionnelle  $Pe_l$  représente :

$$Pe_l = \frac{2N\alpha_0 I_{\max} L}{S_{\text{tot}} \rho_{gr} c_{pgr} u_0} \quad (5-80)$$

## 5.7 Estimation des paramètres du modèle

Plusieurs paramètres intervenant dans le modèle comme le coefficient de dispersion axiale et les coefficients de transfert thermique entre les différentes phases ne sont pas connus a priori et doivent être déterminés par des corrélations empiriques.

### 5.7.1 Coefficient de dispersion axiale.

Lorsqu'un fluide inerte (traceur) traverse un lit de particules non poreuses, la déformation globale du profil de concentration sera la conséquence de deux phénomènes différents : d'une part la diffusion moléculaire indépendante de l'écoulement et d'autre part la dispersion cinématique liée à la vitesse d'écoulement du fluide. L'effet résultant peut être traduit sous forme d'un seul coefficient englobant l'ensemble des phénomènes et appelé coefficient de dispersion axiale. Ce coefficient intervient dans le nombre de Peclet matériel.

$$Pe_m = \frac{u_0 L}{D_{ax}} \quad (5-81)$$

Le nombre de Peclet axial est donné par la corrélation de Edwards et Richardson (Edward et Richardson 1968). Celle-ci relie le nombre de Peclet de grain au nombre de Reynolds qui caractérise l'hydrodynamique de la colonne et au nombre de Schmidt qui caractérise la dispersion moléculaire.

$$\frac{1}{Pe_{mg}} = \frac{0,73\varepsilon}{ReSc} + \frac{0,5}{1 + \frac{9,7\varepsilon}{ReSc}} \quad (5-82)$$

avec le nombre de Schmidt :

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_m} \quad (5-83)$$

Le nombre de Peclet de la colonne est déduit du nombre de Peclet de grain par la relation :

$$Pe_m = \frac{L}{d_p} Pe_{mg} \quad (5-84)$$

### 5.7.2 Coefficients de transfert thermique

Les lois de transfert thermique décrites dans le modèle font apparaître deux coefficients qui traduisent les transferts de chaleur entre les plaques de graphite et le milieu poreux et au niveau des grains d'adsorbant.

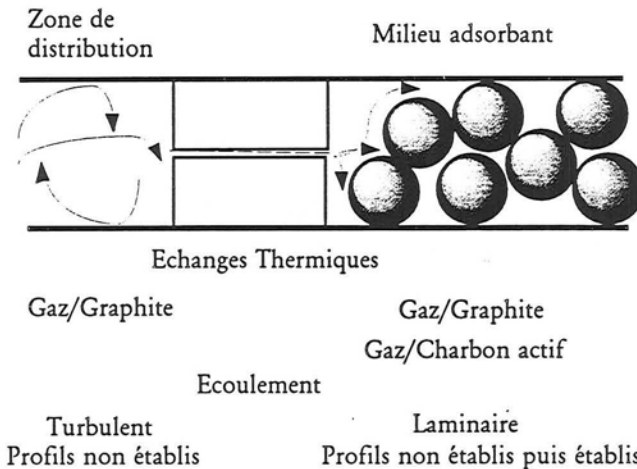


Figure 5-5: Système thermique étudié. Colonne d'adsorption élémentaire entre plaques de graphite

Comme le montre la Figure 5-5 le système comporte plusieurs zones distinctes que ce soit du point de vue des transferts de chaleur ou des transferts de matière et de l'hydrodynamique.

Dans les zones de distribution, le fluide change plusieurs fois de direction d'écoulement dans un espace restreint. Dans cette zone, l'écoulement n'est pas établi. Dans cette zone, le nombre de Reynolds entrant dans les corrélations sera calculé à partir du diamètre hydraulique de la colonne élémentaire, c'est à dire pour un tube de section rectangulaire de dimensions 58 mm x 2 mm.

Dans le milieu adsorbant, l'écoulement est laminaire et les profils thermiques et de vitesse sont établis au bout d'une distance en général faible. Dans cette zone, le nombre de Reynolds entrant dans les corrélations sera calculé à partir du diamètre équivalent des grains de charbon actif.

### Transfert thermique gaz / graphite

Dans la gamme de régime considérée, (10 à 100 ml.s<sup>-1</sup>) l'écoulement du gaz est laminaire entre les plaques de graphite. Il existe peu de corrélations donnant le coefficient d'échange entre une plaque plane et un milieu poreux. Nakayama (Nakayama et al 1990) et son équipe ont étudié les transferts thermiques entre une

plaque plane et un milieu poreux saturé. Mais les résultats obtenus sont valables dans le cas d'une plaque plane isolée en non dans le cas d'un tube de section rectangulaire. La corrélation préconisée par Nakayama est :

$$Nu_x = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi}} Pr^{1/2} Re_x^{1/2} \quad (5-85)$$

Cette relation donne dans le cas de notre problème et pour une colonne de 0,085 m de long une valeur du nombre de Nusselt d'environ 6.

Dans le cas des transferts thermiques en régime laminaire dans des tubes non circulaire nous avons :

$$Nu = \frac{5,385}{1 - 0,346 \frac{q_2}{q_1}} \quad (5-86)$$

où  $q_1$  et  $q_2$  représentent les flux de chaleur pour chacune des plaques en regard. Dans notre cas, les deux flux sont identiques. Nous avons donc  $Nu = 8,23$ .

Nous prendrons dans notre cas  $Nu = 7$ .

### Transfert thermique au niveau du grain

De très nombreux auteurs ont mesuré le coefficient de transfert de chaleur entre un objet sphérique en mouvement uniforme dans un fluide. Les corrélations obtenues ont un degré de complexité plus ou moins grand. Une des plus simple est celle de Yoshida (Yoshida et al 1962) qui proposent :

pour  $0,01 \leq Re_p \leq 50$

$$J_t = 0,904 Re_p^{-0,51} \quad (5-87)$$

pour  $50 \leq Re_p \leq 1000$

$$J_t = 0,613 Re_p^{-0,41} \quad (5-88)$$

où  $J_t$  représente le facteur empirique de Colburn (Chilton and Colburn 1934) pour le transfert thermique. Il est défini par :

$$J_t = \frac{Nu}{Re_p Pr^{1/3}} \quad (5-89)$$

Une corrélation un peu plus précise est donnée par la formule de Kramers (Kramers 1946) :

$$Nu = 2 + 1,3 Pr^{0,13} + 0,66 Pr^{0,31} Re_p^{0,5} \quad (5-90)$$



### *Hypothèse de température uniforme de grain*

Au début du chapitre, nous avons supposé que la température du grain est uniforme. Cette hypothèse suppose que les phénomènes de conduction au sein du grain soient plus importants que les phénomènes de transfert par convection à sa surface. Le rapport de ces deux phénomènes est caractérisé par le nombre de Biot. Nous avons ainsi :

$$Bi = \frac{hd_p}{\lambda_p} \quad (5-91)$$

Dans la gamme de débits utilisés, le nombre de Biot reste inférieur à l'unité. L'hypothèse faite est donc vérifiée, la température des grains peut être considérée comme uniforme.

## 5.8 Modèles existants

### 5.8.1 Transferts de chaleur en milieux poreux

Il existe plusieurs modèles de transferts de chaleur en régime transitoire monodimensionnel pour les milieux poreux. Les trois modèles principaux sont le modèle de Schumann, le modèle "phase solide continue" (Continuous-Solid Phase) et le modèle "Dispersion-Concentric".

#### Modèle de Schumann

Le modèle de Schumann (Schumann 1929) est basé sur les hypothèses d'un écoulement piston sans dispersion pour le fluide et l'absence de gradient thermique dans le solide.

$$\frac{\partial T_f}{\partial t} = -u \frac{\partial T_f}{\partial x} - \frac{h_p a_p}{\varepsilon \rho_f c_{pf}} (T_f - T_s) \quad (5-92)$$

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{h_p a_p}{\rho_s c_{ps}} (T_f - T_s) \quad (5-93)$$

#### Modèle "phase solide continue"

Le modèle "phase solide continue", utilisé par Littman (Littman et al, 1966, 1968), suppose que l'existence de dispersion axiale thermique dans le fluide et l'existence de conduction thermique dans le solide considéré comme phase continue.

$$\frac{\partial T_f}{\partial t} = \frac{\lambda_{ef}}{\varepsilon \rho_f c_{pf}} \frac{\partial^2 T_f}{\partial x^2} - u \frac{\partial T_f}{\partial x} - \frac{h_p a_p}{\varepsilon \rho_f c_{pf}} (T_f - T_s) \quad (5-94)$$

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{\lambda_{es}}{\rho_s c_{ps}} \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + \frac{h_p a_p}{\rho_s c_{ps}} (T_f - T_s) \quad (5-95)$$

### Dispersion-Concentric model

Ce modèle développé par Wakao et Kaguei (Wakao and Kaguei 1982) est basé sur un écoulement piston avec dispersion axiale thermique pour le fluide et l'existence d'un profil de température radial au sein des particules.

$$\frac{\partial T_f}{\partial t} = \frac{\lambda_{ef}}{\varepsilon \rho_f c_{pf}} \frac{\partial^2 T_f}{\partial x^2} - u \frac{\partial T_f}{\partial x} - \frac{h_p a_p}{\varepsilon \rho_f c_{pf}} (T_f - T_s(R)) \quad (5-96)$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{\lambda_{efs}}{\rho_s c_{ps} r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) \quad (5-97)$$

### Modèle développé

Le modèle développé obtenu combine des équations du modèle de Schumann, pour le bilan d'énergie interne du charbon actif et du gaz, et du modèle "phase solide continue", pour le bilan thermique du graphite. Cependant les trois modèles présentés ne prennent pas en compte une éventuelle perte de charge ce qui est le cas de notre modèle.

### 5.8.2 Modules thermoélectriques

En régime permanent, il existe des relations explicites donnant la puissance thermique échangée en fonction du courant électrique et des températures des faces du module. Ces relations (équation , chapitre 2) sont en général fournies par le fabriquant. Cependant ces équations ne permettent pas de calculer les profils de température au sein des modules. Certains auteurs (Kiya et al 1993) proposent des modèles en régime permanent basés sur le premier principe de la thermodynamique appliqué aux phénomènes thermoélectriques.

En régime transitoire, la simulation du comportement thermique des modules thermoélectriques est plus complexe à établir. Deux méthodes existent, l'une est basée sur la thermodynamique de phénomènes irréversibles et permet d'obtenir un bilan thermique du module sous forme d'une équation différentielle, et l'autre est basée sur la méthode des quadripôles (Degiovanni 1995, communication personnelle).

### Méthode des quadripôles

Dans cette méthode, le module thermoélectrique est séparée en plusieurs couches parallèles selon le matériau qui les compose. Chaque couche est alors modélisée par un quadripôle électrique équivalent constitué de résistances et de capacités. Ainsi une couche de cuivre d'épaisseur  $e$  et de surface  $S$  offerte au transfert de chaleur sera

représentée par le quadripôle décrit par la Figure 5-6.

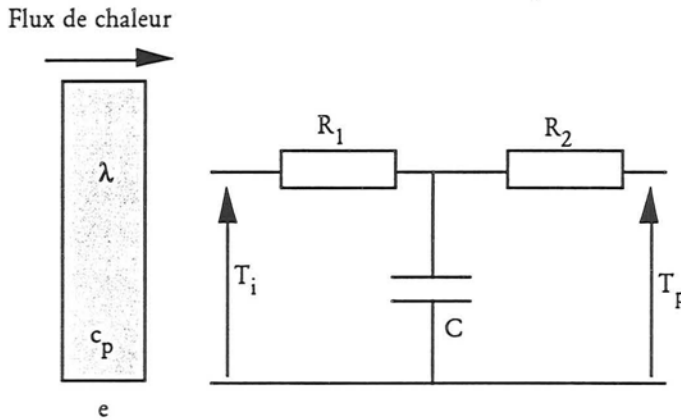


Figure 5-6: *Quadripôle électrique équivalent à une couche de matériau d'épaisseur e.*

où les résistances  $R_1$  et  $R_2$  sont équivalentes et égales à la résistance thermique d'une demi épaisseur.

$$R_1 = \frac{e}{2\lambda S} \quad (5-98)$$

et la capacité  $C$  est reliée à la capacité thermique du milieu considéré par la relation :

$$C = \frac{1}{eSc_p} \quad (5-99)$$

Dans cette méthode, les températures sont équivalentes aux tensions aux bornes du quadripôle et le flux de chaleur à l'intensité qui le traverse. Les sources et puits de chaleur correspondants à l'effet Peltier et l'effet Joule sont modélisés par des sources de courant et de tension.

Cette méthode permet donc de calculer simultanément les flux de chaleur et les températures du système par association de fonctions de transfert. Cependant, les approximations faites par les relations (5-98) et (5-99) ne sont valables que pour les temps longs. En outre la variation des propriétés thermiques des matériaux en fonction de la température ne peut pas être prise en compte.

### Méthode différentielle

Cette méthode est basée sur un bilan thermique des plots de semi-conducteurs sièges de l'effet Joule et de la prise en compte de conditions aux limites (des plots

semi-conducteurs) faisant apparaître la source et le puits de chaleur de l'effet Peltier. Spokojny et Galev (Spokojny and Galev 1990) proposent un modèle prenant en outre en compte des échanges thermiques latéraux par convection des plots avec le gaz environnant.

Nous nous sommes largement inspiré de ce modèle dans nos simulations.

### 5.8.3 Phénomènes d'adsorption

Différents modèles existent pour modéliser les diffusions de matière dans les grains d'adsorbant. Les plus utilisés sont le modèle de la force motrice linéaire (LDF) que nous avons utilisé dans cette étude, le modèle de profils paraboliques ou le modèle d'équilibre. Il existe de nombreux autres modèles dans la littérature permettant de modéliser une grande variété de cas particuliers d'adsorption. Le modèle LDF que nous avons utilisé est bien adapté à l'adsorption de dioxyde de carbone sur charbon actif (Yang 1987). La mise en oeuvre d'un modèle plus complexe demandera de remplacer la relation (5-57) par une relation plus adaptée au problème à traiter.

Le modèle d'adsorption que nous utilisons est un modèle non linéaire (isothermes non linéaires), non isotherme (influence de la chaleur isostérique d'adsorption), cinétique (LDF).

---

## 5.9 Conclusion

Nous nous sommes particulièrement attachés en développant ce modèle à étudier le comportement thermique des différentes parties du système et en particulier au couplage entre les modules thermoélectriques et la colonne d'adsorption constituée elle-même de plusieurs parties ayant un comportement thermique différent.

Le modèle ainsi décrit dans ce chapitre a permis, après discrétisation et réalisation d'un programme informatique de réaliser la simulation des expériences faites dans le cadre de cette étude. Les résultats de simulation sont développés au chapitre suivant.

---

## Références

- Chilton T.H., Colburn A.P., *Ind. Ing. Chem.* 1934, Vol 26, pp 1183.
- Edwards M.F. and Richardson J.F., "Gas Dispersion in Packed Beds", *Chem. Eng. Sci.* 1968, Vol 30, p 261.
- Kramers H., "Heat transfer from spheres to flowing media", *Physica*, 1946, Vol 12, p 61.
- Kiya F., Sakai M., Tanaka T., Ogawa Y., Musaka K., Sasa N., Nagao J.,

- “Computer-based analysis of the thermoelectric cooling device”, 1993, *The 12th International Conference on Thermoelectrics*, pp 417 - 420.
- Littman H., Barile R.G., 1966, *Chem. Engng. Prog. Symp. Ser.* Vol 62, N° 67, pp 10 - 27.
- Littman H., Barile R.G. and Pulsifer A.H., 1968, *Ind. Engng. Chem., Fund.*, Vol 7, pp 554-561.
- Nakayama A., Kokudai T., Koyama H., “Non-Darcian Boundary Layer Flow and Forced Convective Heat Transfer over a Flat Plate in a Fluid-Saturated Porous Medium”, *Journal of Heat Transfer*, 1990, Vol 112, n° 1, pp 157 - 162
- Ranz W.E., Marshall W.R., *Chem. Eng Prog.* 1952, Vol 48, p 141.
- Sattler K., Feindt H.J., “Thermal Separation Process. Principles and Design”, 1995, VCH, p 285.
- Schumann T.E.W., 1929, *J. Franklin Inst.*, Vol 208, pp 405 - 416.
- Spokojny M., Galev V., “Mathematical modelling of unsteady operating conditions of thermoelectric modules and their automatic design”, 1990, *The 9th International Conference on Thermoelectrics*, pp 160 - 162.
- Wakao N., Kagueli S., 1982, *Heat and Mass Transfer in Packed Beds*, Gordon and Breach, New York.
- Yang R.T. “Gaz Separation by adsorption Processes”, 1987, Butterworths, p 125.
- Yoshida R., Ramaswami D., Hougen O.A. “Temperature and Partial Pressure at the Surfaces of Catalyst Particles”, *AIChE Journal*. 1962, Vol 8, n° 1, pp 5 - 11.
- Zehner P., Schlünder E.U., “Thermal Conductivity of Granular Materials at Moderate Temperature”, *Chemie. Ingr. Tech.* 1970, Vol 42, pp 933 - 941.

---

## Nomenclature

### *Grandeurs dimensionnelles*

$a_p$	surface spécifique	$m^2 \cdot m^{-3}$
$c$	concentration dans le gaz	$mol \cdot m^{-3}$
$c_p$	capacité calorifique	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
$D_{ax}$	coefficient de dispersion axiale	$m^2 \cdot s^{-1}$
$d_p$	diamètre particules	$m$

$d_h$	diamètre hydraulique	m
$h_p$	coefficient de transfert thermique gaz solide	$W.m^{-2}.K^{-1}$
$\Delta h_{ads}$	chaleur d'adsorption	$J.mol^{-1}$
I	intensité électrique	A
J	densité de flux de matière	$kg.m^{-2}.s^{-1}$
k	coefficient de transfert de masse interne	$s^{-1}$
L	longueur de la colonne	m
M	masse molaire	$kg.mol^{-1}$
N	nombre de couples thermoélectriques	-
P	pression	Pa
q	quantité adsorbée	$mol.kg^{-1}$
$q^*$	quantité adsorbée en équilibre avec le gaz	$mol.kg^{-1}$
S	surface	$m^2$
T	température	K
t	temps	s
u	vitesse interstitielle	$m.s^{-1}$
V	volume	$m^3$
x	abscisse	m
x	fraction molaire	-
Y	fraction massique	-
z	longueur réduite (x/L)	-

*Symboles grecs*

$\alpha$	diffusivité thermique	$m^2.s^{-1}$
$\beta$	porosité intragranulaire	-
$\varepsilon$	porosité extragranulaire du lit	-
$\gamma$	fraction volumique de graphite	-
$\lambda$	conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
$\mu$	viscosité du gaz	Pa.s
$\rho$	masse volumique	$kg.m^{-3}$
$\rho$	résistivité électrique	$\Omega.m$
$\sigma$	source de chaleur volumique / surfacique	$W.m^{-3}$ $W.m^{-2}$
$\tau$	temps de passage	s
$\omega$	rapport surface couples thermoélectrique / surface totale	

*Indices*

1	composé adsorbable
2	composé non adsorbable

ads	phase adsorbée
ch	charbon actif
g	gaz
gr	graphite
gr / ch	graphite charbon
gr / g	graphite gaz
i	constituant i
int	interne
J	Joule
lit	lit de particules
max	maximal
o	initial, référence
p	Peltier
plots	plots thermoélectriques
v	volumique

*Exposant*

†	grandeur réduite
---	------------------

*Opérateur*

D	dérivée particulaire
∇	nabla

*Grandeurs adimensionnelles*

$$Ad = \frac{\rho_{lit} q_0^*}{\varepsilon c_0} = (1 - \varepsilon) \frac{\rho_{ch} q_0^*}{\varepsilon c_0} \quad \text{Nombre d'adsorption}$$

$$Bi = \frac{h d_p}{\lambda_p} \quad \text{Nombre de Biot thermique}$$

$$J_t = \frac{Nu}{Re_p Pr^{1/3}} \quad \text{Facteur empirique de Colburn}$$

$$J_{ou} = \frac{2N^2 \rho_{e0} I_{max}^2 L}{\omega S_{tot}^2 \rho_{gr} c_{pgr} u_0 T_0} \quad \text{Grandeur adimensionnelle effet Joule}$$

$$Nu = \frac{hL}{\lambda_g} \quad \text{Nombre de Nusselt thermique}$$

$Nt_{gr} = St_{thg/gr} \frac{S_{gr}L}{V}$	Nombre de transfert thermique
$Pe_m = \frac{u_0L}{D_{ax}}$	Nombre de Peclet matériel
$Pe_{th} = \frac{u_0L}{\alpha_{gr}}$	Nombre de Peclet thermique
$Pe_l = \frac{2N\alpha_0 I_{max}L}{S_{tot}\rho_{gr}c_{pgr}u_0}$	Grandeur adimensionnelle effet Peltier
$Pr = \frac{c_p\mu}{\lambda}$	Nombre de Prandtl
$Re_p = \frac{\rho_0 u_0 d_p}{\mu}$	Nombre de Reynolds particule
$Re_x = \frac{\rho_0 u_0 x}{\mu}$	Nombre de Reynolds local
$R = \frac{\rho c_p}{\rho_{gr}c_{pgr}}$	Rapport des produits masse volumique chaleur spécifique
$Sc = \frac{\mu}{\rho D_m}$	Nombre de Schmidt
$St_m = \frac{kL}{u_0}$	Nombre de Stanton materiel
$St_{th} = \frac{Nu \lambda_{g0}^{\dagger}}{Pe_{th} R_g}$	Nombre de Stanton thermique





# Chapitre 6

## Résultats expérimentaux et simulations

**L**ES EQUATIONS obtenues au Chapitre 5 ont permis de réaliser un programme de simulation permettant de prévoir le comportement de la colonne d'adsorption et des modules thermoélectriques. Les paramètres modifiables et les variables d'action sont les mêmes pour le programme et le dispositif expérimental. Après avoir fixé le débit, la composition et la température du mélange gazeux d'alimentation ainsi que la température de l'eau dans le système de refroidissement, il ne reste plus qu'à déterminer les consignes de températures et les durées des périodes d'adsorption et de désorption. Le programme calcule automatiquement les intensités électriques à fournir à chacun des modules thermoélectriques afin de suivre la consigne de température.

Il permet d'obtenir outre les différentes températures et concentrations au sein de chaque phase, les courants et tensions aux bornes des modules thermoélectriques, leur consommation électrique et les flux de chaleur les traversant. Le but de ce programme n'est pas d'obtenir une simulation parfaite des phénomènes se déroulant dans la colonne mais plutôt d'obtenir des tendances et un comportement dynamique proche de la réalité.

Dans ce chapitre nous présentons les résultats expérimentaux toujours représentés par des points et les résultats de simulation représentés par des courbes.

---

### 6.1 Programme de simulation

Le programme permettant de simuler le comportement de la colonne d'adsorption a été réalisé en langage C et fonctionne sous Unix et Mac OS. Il utilise l'intégrateur algèbre - différentiel DASSL développé par Petzolt (Petzolt 1982). Le fonctionnement global du programme est décrit en Figure 6-1.

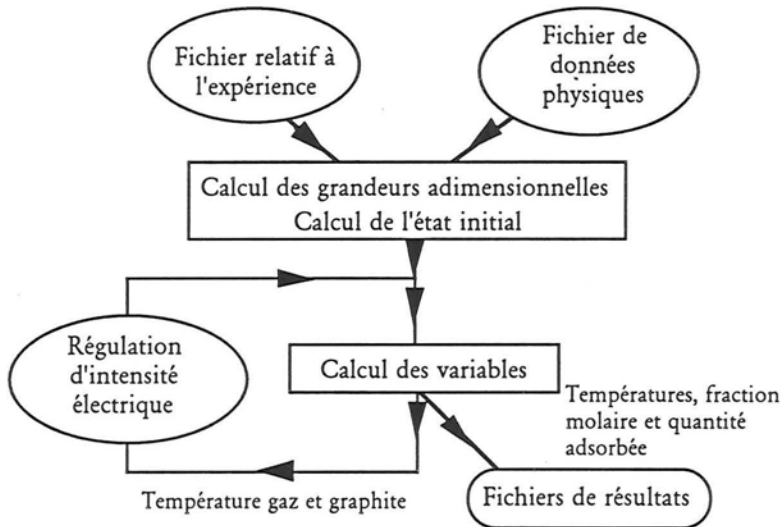


Figure 6-1: Fonctionnement schématique du programme de simulation.

En raison de l'absence de perte de charge à travers le système, le système d'équations décrit au chapitre précédent est simplifié. Nous ne devons plus alors résoudre un système de cinq équations (7 précédemment) pour la colonne d'adsorption, les équations décrivant les zones de distributions et les modules thermoélectriques restent inchangées (équations (5-65), (5-66) et (5-71), (5-79)). Le système à résoudre pour la colonne d'adsorption est donc :

#### Cinétique de transfert de matière

$$\frac{\partial q^\dagger}{\partial t^\dagger} = St_m(q^{*\dagger} - q^\dagger) \quad (6-1)$$

#### Bilan matière adsorbable

$$\left(1 + \frac{(1-\varepsilon)\beta}{\varepsilon}\right) \frac{\partial x_1}{\partial t^\dagger} + u^\dagger \frac{\partial x_1}{\partial z} + Ad \frac{T^\dagger}{P^\dagger} x_2 \frac{\partial q^\dagger}{\partial t^\dagger} = \frac{1}{Pe_m} \frac{\partial^2 x_1}{\partial z^2} \quad (6-2)$$

#### Bilan d'énergie interne graphite

$$\frac{\partial T_{gr}^\dagger}{\partial t^\dagger} = \frac{1}{Pe_{th}} \frac{\partial^2 T_{gr}^\dagger}{\partial z^2} + R_g N_{t_{gr}} (T_g^\dagger - T_{gr}^\dagger) \quad (6-3)$$

#### Bilan d'énergie interne charbon actif et phase adsorbée

$$[(1 - \varepsilon)R_{ch} + AdR_{ads}q^{\dagger}] \frac{\partial T_{ch}^{\dagger}}{\partial t^{\dagger}} = (1 - \varepsilon)R_g N_{t_{ch}} \frac{L}{d_p} (T_g^{\dagger} - T_{ch}^{\dagger}) \quad (6-4)$$

### Bilan d'énergie interne global

$$\begin{aligned} & \frac{\partial T_{gr}^{\dagger}}{\partial t^{\dagger}} + \frac{(1 - \gamma)}{\gamma} (1 - \varepsilon) (R_{ch} + R_{ads} M_{ads} q^{\dagger}) \frac{\partial T_{ch}^{\dagger}}{\partial t^{\dagger}} \\ & + \frac{(1 - \gamma)}{\gamma} \varepsilon R_g y \left[ \left( 1 + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial T_g^{\dagger}}{\partial t^{\dagger}} + u^{\dagger} \frac{\partial T_g^{\dagger}}{\partial z} \right] \\ & = \frac{1}{Pe_{th}} \frac{\partial^2 T_{gr}^{\dagger}}{\partial z^2} \left( -\frac{1 - \gamma}{\gamma} \varepsilon R_{ads} Ad \frac{\partial q^{\dagger}}{\partial t^{\dagger}} \frac{\Delta h_{ads}(T_{ads})}{T_0 c_{pads}} \right) \end{aligned} \quad (6-5)$$

Le programme calcule à chaque pas de temps les températures des trois phases, la fraction molaire de composé adsorbable et la quantité adsorbée dans la colonne. Les températures du gaz et du graphite sont utilisées pour calculer les valeurs des intensités électriques alimentant les thermoéléments pour le pas de temps suivant. Un bref manuel d'utilisation du programme se trouve en Annexe II.

## 6.2 Détermination du coefficient de transfert de matière

Afin d'étudier et de déterminer les coefficients de diffusion axiale et de cinétique d'adsorption, des expériences d'adsorption isotherme ont été réalisées. Celles-ci ont pour objectif d'obtenir des fronts de percée et des courbes d'élution. Ces expériences consistent à réaliser sur l'alimentation de la colonne un échelon de concentration de dioxyde de carbone (Figure 6-2). L'étude des courbes de percée permet de déterminer le coefficient de diffusion associé à la colonne.

### 6.2.1 Courbes de percée élution

Les courbes de percée sont obtenues en alimentant une colonne d'adsorption initialement vierge par un échelon de concentration du corps retenu dans la colonne. Les courbes d'élution sont obtenues en alimentant une colonne initialement saturée par le gaz non retenu dans la colonne.

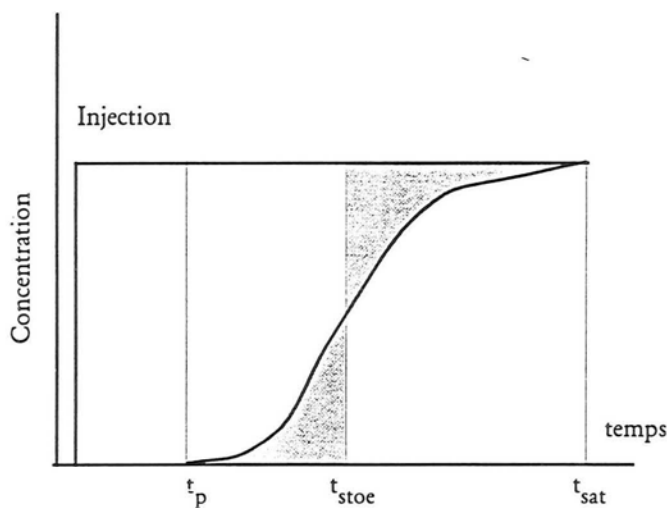


Figure 6-2: Courbes de percée classiques et détermination du temps stœchiométrique. Les aires grisées sont égales.  $t_p$  : temps de percée,  $t_{stoe}$  : temps stœchiométrique,  $t_{sat}$  : temps de saturation.

Le temps stœchiométrique correspond au temps pour lequel les deux surfaces grisées à gauche et à droite de la courbe de la Figure 6-2 sont égales. Ce temps est calculé à l'aide de la capacité d'adsorption de la colonne et du débit de polluant à traiter.

$$t_{stoe} = \frac{\text{Capacité de colonne}}{\text{Débit de polluant}} = \frac{q_{ads} P_{lit}}{x_{CO_2} \dot{V}_{tot}} \quad (6-6)$$

Les phénomènes de dispersion hydrodynamique, de diffusion moléculaire et de cinétique de transfert de matière au sein du milieu poreux provoquent un étalement du front de percée. Le bilan de conservation de matière impose l'égalité entre les deux surfaces grisées de la Figure 6-2. Le point d'intersection entre l'échelon non dispersé et les courbes dispersées est appelé point stœchiométrique. L'augmentation de la dispersion axiale provoque un étalement du front mais ne modifie pas le temps de sortie du point stœchiométrique.

### Courbes expérimentales

La courbe de percée obtenue par simulation est différente de la courbe de percée expérimentale. Celle-ci est située entre la courbe de percée simulée d'une colonne de longueur 0,035 m et une colonne de longueur 0,085 m qui est la longueur réelle de la colonne. Ce phénomène est dû à la non uniformité du composite adsorbant. En effet, étant constitué de plaques de graphite parallèles et imperméables au gaz, le

composite se comporte comme une association en parallèle de plusieurs colonnes d'adsorption. Chaque intervalle entre les plaques constitue une colonne d'adsorption pratiquement indépendante de ses voisines du point de vue des transferts de matière. Comme nous l'avons vu au Chapitre 4, le composite adsorbant a été fabriqué et assemblé manuellement ce qui ne lui assure pas une parfaite régularité et uniformité de structure.

Les dimensions et le taux de remplissage des différentes mini-colonnes entraînent un étalement du front de percée, chaque colonne n'ayant pas exactement le même comportement que ses voisines.

En ce qui concerne la simulation, les 22 mini-colonnes formant la colonne sont supposées être parfaitement identiques. Nous allons considérer que la longueur des mini-colonnes varie de façon continue en fonction de leur nombre avec des longueurs s'échelonnant entre 8,5 cm et 3,5 cm. Cette variation est supposée arbitrairement parabolique (Figure 6-3).

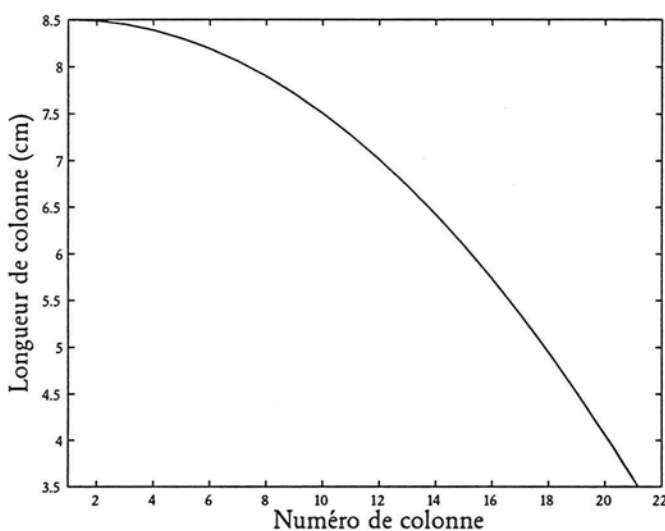


Figure 6-3: Variation de la longueur des colonnes en fonction de leur numéro.

En arrondissant la longueur de chacune des minicolonnes afin d'avoir des variations de longueurs de 0,5 cm, nous obtenons la répartition donnée dans le Tableau 6-1.

Tableau 6-1 : Distribution des longueurs des minicolonnes.

Longueur (cm)	Nombre	Longueur (cm)	Nombre
8,5	7	5,5	1
8	2	5	1
7,5	2	4,5	1
7	2	4	2
6,5	2	3,5	1
6	1		

La correction de fraction molaire en sortie de colonne est réalisée en prenant la moyenne pondérée par les nombres de mini-colonnes calculés précédemment, des fractions molaires de sortie de mini-colonne de longueur correspondante. Les résultats obtenus grâce à cette correction sont de très bons (Figure 6-4).

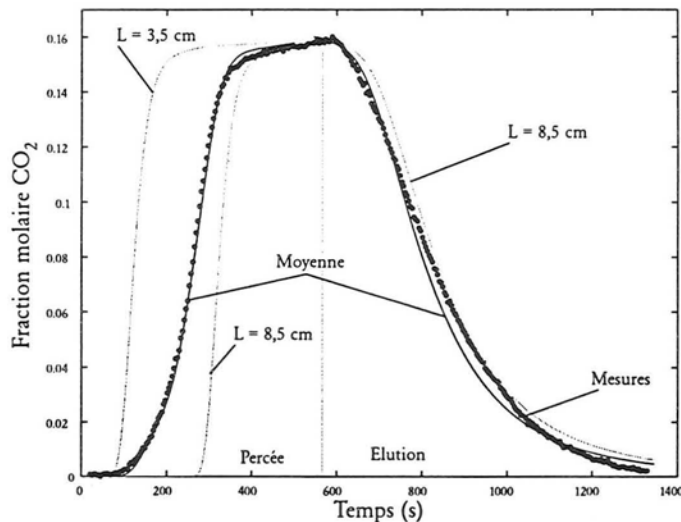


Figure 6-4: Courbes de percée et élution, simulation colonne réelle (moyenne), colonne virtuelle de longueur 3,5 cm et 8,5 cm et résultats expérimentaux. Débit total  $40 \text{ ml.s}^{-1}$  Température  $23^\circ \text{C}$ .

Les résultats de modélisation seront dorénavant séparés en deux parties : la première correspondant à des colonnes parfaitement identiques et la seconde correspondant

à la colonne telle qu'elle a été réalisée. Ces résultats seront qualifiés respectivement de colonne virtuelle et de colonne réelle.

Les courbes de percée - élution obtenues permettent d'estimer un coefficient cinétique intervenant dans le modèle. Celui-ci intervient dans l'équation décrivant les transferts de matière à l'intérieur des grains de charbon actif. Nous avons, ainsi que nous l'avons vu au Chapitre précédent :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k(q^* - q) \quad (6-7)$$

La valeur calculée est  $k = 0,25 \text{ s}^{-1}$ .

## 6.3 Comportement thermique de la colonne

La température de la colonne d'adsorption est mesurée en plusieurs points. Des thermocouples ont été disposés de manière à traverser les plaques de graphite et permettent ainsi de mesurer une température moyenne qui n'est ni celle du graphite, ni celle du gaz ou des grains de charbon actif. Pour des raisons de simplicité, nous l'appellerons température moyenne de la colonne.

### 6.3.1 Evolutions des températures

La Figure 6-5 rassemble des évolutions au cours du temps de température calculées et mesurées dans la colonne. Les courbes notées m correspondent à des résultats expérimentaux et celles notées c à des résultats de simulation.

Si l'on compare les courbes notées "graphite c" et les courbes notées "gaz c" (Figure 6-5 b) représentant les températures calculées du solide et du gaz respectivement, on note un écart considérable. En raison du bon coefficient d'échange entre le gaz et le charbon actif, les températures du gaz et des grains adsorbants sont pratiquement identiques. Pour des raisons de lisibilité nous n'avons pas reporté les courbes de température du charbon actif sur la Figure 6-5.

La température des plaques de graphite évolue très rapidement et atteint presque instantanément la température de consigne dans le cas de la réfrigération. La température du gaz évolue très lentement et tend à la limite vers celle du graphite. Cependant le temps d'établissement du profil de température est très long (de l'ordre de 30 minutes) et bien supérieur à la durée de la période d'adsorption.

Le cas du chauffage est un peu plus complexe. Les profils obtenus pour la température de la matrice de graphite proviennent du pilotage des modules thermoélectriques en fonction de la température de la colonne (température mesurée) en un point proche de la paroi en contact avec le thermoélément. Sur la Figure 6-5 la température notée moyenne est le résultat de la simulation et est utilisé par le système de contrôle des modules thermoélectriques.



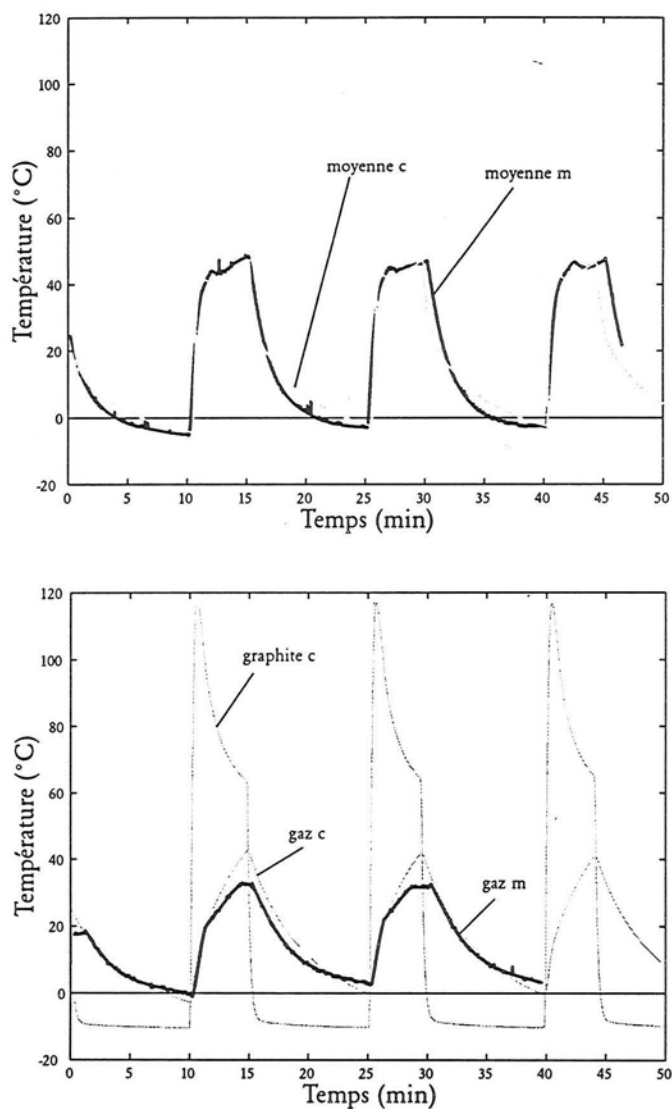


Figure 6-5 : Courbes de température expérimentales et calculées. Température eau 25°C ; adsorption 10 min consigne -10°C ; désorption 5 min consigne 60°C ; moyenne calculée et mesurée ; température de graphite et de gaz calculée et température de gaz mesurée.

Comme nous l'avions prévu avec la valeur du coefficient d'échange entre le gaz et le graphite, la température du gaz est très différente de celle des plaques de graphite. Des mesures de températures faites uniquement dans le milieu poreux (notées

gaz m) permettent de constater que la température du gaz et des grains de charbon actif varie entre environ 5°C et 35°C.

### Profils de température

La température mesurée perpendiculairement aux feuilles de graphite est pratiquement constante le long de la colonne (Figure 6-6). En effet, les thermocouples traversent une dizaine de plaques de graphite, les températures ainsi mesurées sont des moyennes des températures des plaques de graphite et des lits adsorbants. Les plaques de graphite assurent bien la fonction pour laquelle elles ont été ajoutées dans le milieu poreux. En revanche, les transferts thermiques entre le gaz et celles-ci sont faibles. L'hypothèse faite au Chapitre 3 d'uniformité thermique au sein du milieu poreux n'est pas vérifiée. La différence de température entre le milieu poreux, le gaz et le charbon actif, est grande lors des changements de température (entre l'adsorption et la désorption). La différence de température diminue lentement au cours du temps (Figure 6-7)

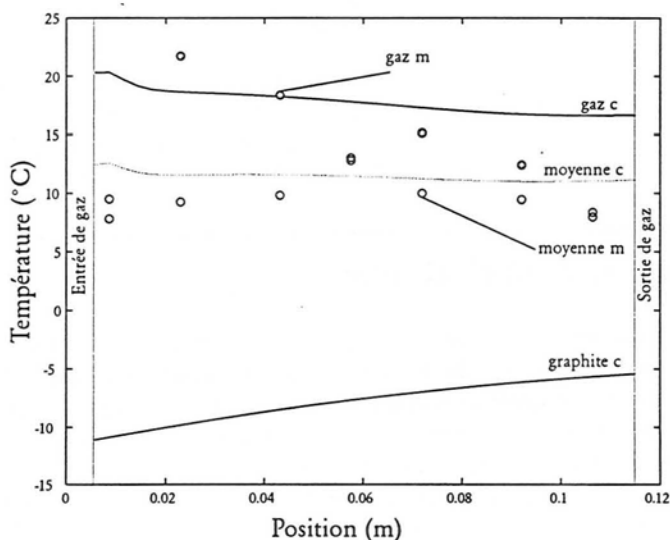


Figure 6-6 : Profils de températures au sein de la colonne le long de l'écoulement 5 min après le début du refroidissement. Température eau 25°C ; adsorption : 10 min consigne -10°C ; désorption : 5 min consigne 60°C.

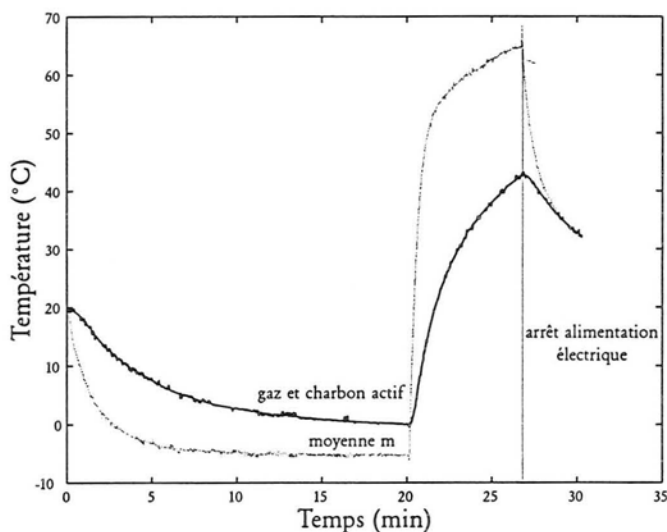


Figure 6-7 : Evolution de la température du gaz et du graphite Résultats expérimentaux. Température eau 25°C ; adsorption : 20 min consigne -10°C ; désorption : 7,5 min consigne 60°C, la dernière partie correspond au refroidissement de la colonne sans utilisation des modules thermoélectriques.

## 6.4 Comportement électrique

La température du système d'adsorption est contrôlée par l'intensité électrique alimentant les modules thermoélectriques. Les valeurs d'intensité électrique sont calculées par le système de régulation pour suivre les consignes de température. La Figure 6-8 rassemble les résultats expérimentaux et de simulation des intensités électriques traversant les deux modules thermoélectriques. Les résultats de simulation sont proches pour le module 2. A la fin des périodes de désorption pendant lesquelles la valeur absolue de l'intensité électrique décroît rapidement, la température mesurée dépasse la consigne de température (60°C). La boucle de régulation thermique impose au module thermoélectrique concerné un refroidissement pour que la température de la colonne diminue jusqu'à la température de consigne. Lors de ce refroidissement, comme pour tout refroidissement, le courant électrique est positif.

Contrairement à l'intensité électrique, la tension aux bornes des modules thermoélectriques n'est pas imposée au système. Elle est calculée grâce à la relation (6-8), en prenant les notations définies au Chapitre 2 :

$$V = 2N \left( \rho I \frac{S}{l} + \alpha \Delta T \right) \quad (6-8)$$

La tension électrique  $V$  aux bornes des modules thermoélectriques dépend de la résistance électrique  $\rho S/l$  mais aussi de la différence de température  $\Delta T$  entre la face chaude et la face froide. Les évolutions de la tension sont donc liées au comportement thermique du système de séparation (colonne d'adsorption et fluide caloporteur) et de l'intensité électrique qui elle-même est calculée à partir de la température de la colonne d'adsorption. La Figure 6-9 regroupe les résultats expérimentaux et de simulation pour la tension électrique correspondant à la Figure 6-8. La tension électrique aux bornes du module 2 est relativement bien modélisée à l'exception de la période de refroidissement, en raison du dépassement de température de consigne. Il semblerait que les températures chaudes et froides de ce module ne soient pas bien modélisées.

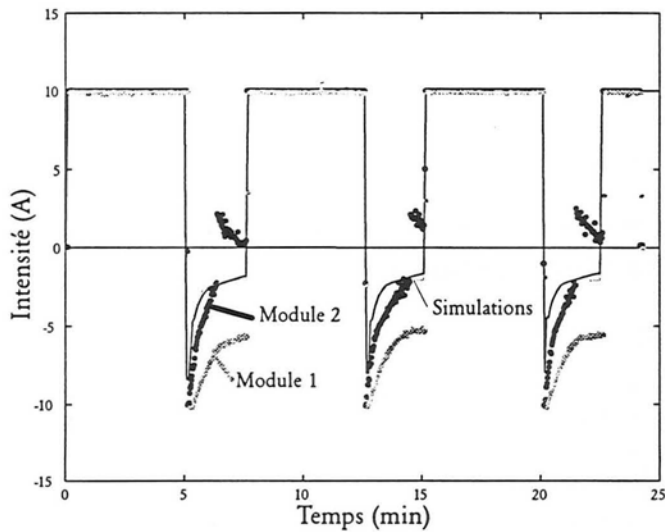


Figure 6-8: Intensité fournie aux modules thermoélectriques, intensité positive : adsorption, intensité négative : désorption. Simulation et expérience.

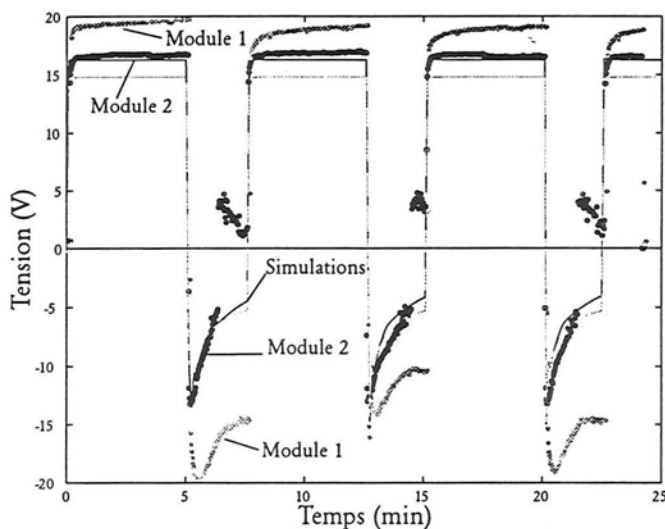


Figure 6-9: Tensions aux bornes des modules thermoélectriques. Simulation et expérience

## 6.5 Cycles d'adsorption-désorption

### Cycles de séparation

Les cycles de séparation considérés ici sont obtenus en alimentant la colonne de façon continue par un mélange gazeux de composition, de température et de débit constants. Nous n'utilisons donc pas de gaz de purge, contrairement à la plupart des cycles de type TSA.

Les cycles de température réalisés à l'aide des modules thermoélectriques entraînent une variation périodique de la fraction molaire de dioxyde de carbone. Durant l'adsorption, celle-ci décroît rapidement jusqu'à la valeur  $x_{\min}$  puis augmente lentement. Cette augmentation correspond à la saturation progressive de la colonne à la température  $T_f$ .

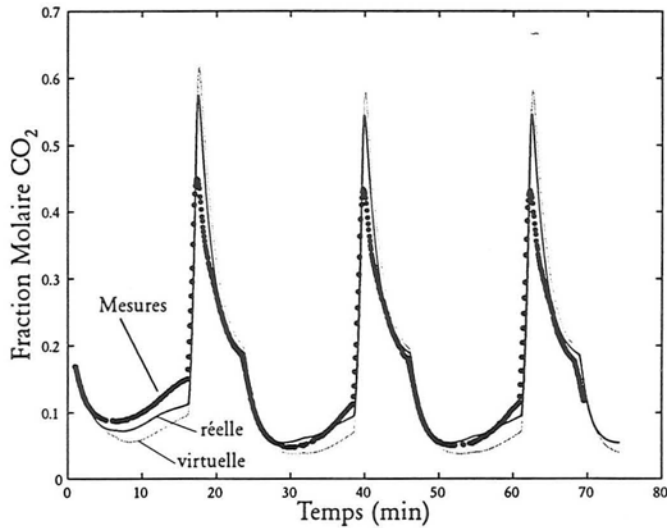


Figure 6-10: Cycles d'adsorption - désorption . Débit total  $30 \text{ ml.s}^{-1}$ , 17 %  $\text{CO}_2$ , durée adsorption 15 min, durée désorption 7,5 min, Consignes  $-10^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$ . Résultats expérimentaux ; résultats de simulation, colonne réelle et virtuelle.

Durant la désorption, la fraction molaire augmente très rapidement. La quantité de matière adsorbée sort de la colonne sous forme d'un pic de fraction molaire pendant une durée plus faible que la durée d'adsorption. Des expériences ont été réalisées sur une gamme de débit de  $30 \text{ ml.s}^{-1}$  à  $90 \text{ ml.s}^{-1}$  et pour des fractions molaires de 15% à 60%. Toutes les expériences ont été réalisées en prenant des durées d'adsorption deux fois plus longues que les durées de désorption. Les consignes de température sont  $-10^\circ\text{C}$  pour l'adsorption et  $60^\circ\text{C}$  pour la désorption.

Afin de pouvoir comparer toutes les courbes obtenues, les durées des cycles d'adsorption ont été déterminées de façon à ce que la colonne reçoive la même quantité de dioxyde de carbone pendant cette période. C'est-à-dire :

$$t_{\text{ads}} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{\dot{V}_{\text{tot}} \times X_{\text{CO}_2}} \quad (6-9)$$

où  $V_{\text{CO}_2}$  est un volume de dioxyde de carbone constant fixé.

Ces conditions opératoires permettent d'obtenir les Figure 6-11 et Figure 6-12, après avoir rapporté la fraction molaire de sortie à celle de l'entrée et le temps à la durée de la période d'adsorption.

La Figure 6-11 montre l'influence de la concentration de  $\text{CO}_2$  sur le comportement de la colonne alimentée par un débit total constant. L'augmentation de la concentration de  $\text{CO}_2$  dans l'alimentation ne modifie pas la forme générale du signal en sortie mais modifie l'amplitude des concentrations réduites.

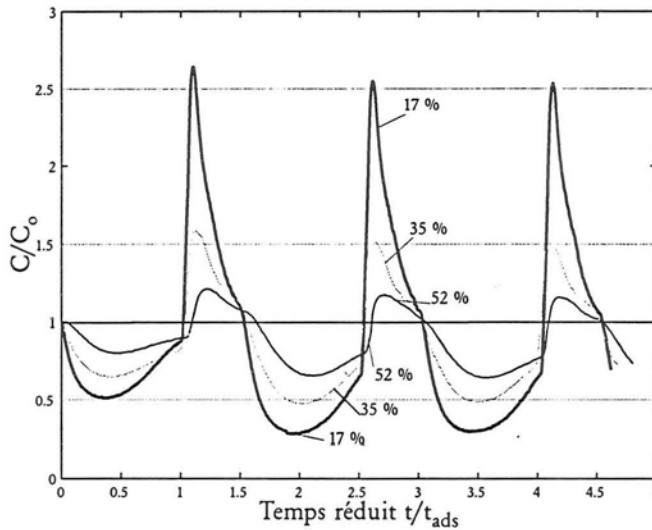


Figure 6-11: Influence de la concentration sur le comportement de la colonne, courbes expérimentales.  $x_{\text{CO}_2} = 17 ; 35 \text{ et } 52\%$  ; débit  $30 \text{ ml.s}^{-1}$ .

La Figure 6-12 montre l'influence du débit total d'alimentation à fraction molaire de  $\text{CO}_2$  constante sur le signal de sortie. L'augmentation du débit total diminue l'amplitude du signal de sortie sans modifier sa forme générale. Pour les débits de  $60 \text{ ml.s}^{-1}$  et  $90 \text{ ml.s}^{-1}$  la concentration minimale atteinte pendant l'adsorption est pratiquement la même.

La Figure 6-13 montre l'évolution des profils de fraction molaire réduite pour différentes durées d'adsorption, la concentration et le débit étant maintenus constants. Cette fois, la charge de la colonne en  $\text{CO}_2$  est donc modifiée. Pour une durée de 15 min, la fraction molaire passe par un minimum qui n'est pas observé pour des durées de 5 et 10 min. Dans ces deux cas, la colonne n'est pas saturée et la régénération intervient avant la percée<sup>1</sup> du front de concentration dans la colonne.

1. Nous ne pouvons pas parler de percée proprement dite dans ce cas là puisque la colonne n'est pas initialement entièrement régénérée. Mais l'augmentation de fraction molaire correspond à la sortie du front de concentration qui correspond à la saturation de la colonne à la température d'adsorption.

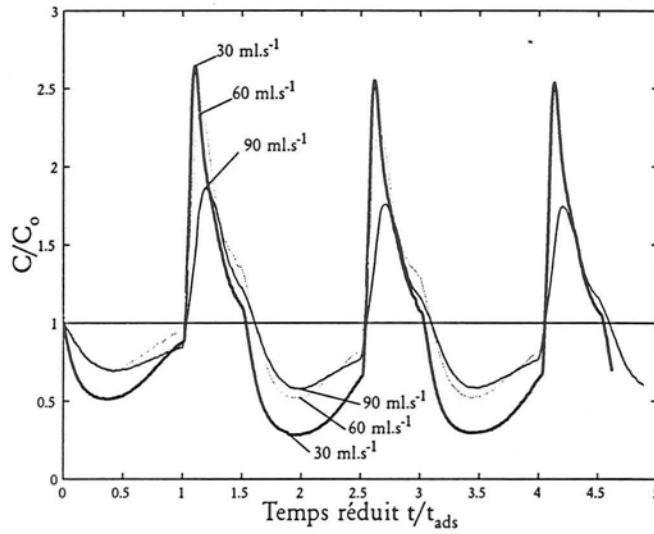


Figure 6-12: Influence du débit. Fraction molaire 20% débit 30 ; 60 et 90  $ml.s^{-1}$ .

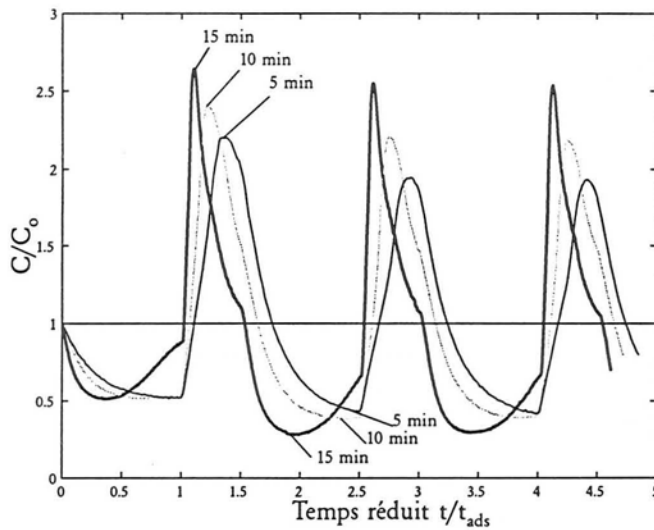


Figure 6-13: Influence des temps d'adsorption, Fraction molaire 20%, débit 30  $ml.s^{-1}$ , durée d'adsorption 5 ; 10 et 15 min.



## 6.6 Critère de séparation

### Cycle opératoire

Afin de déterminer des durées de périodes d'adsorption et de régénération optimales, nous allons considérer un cycle de séparation. Ce cycle peut être schématisé par la Figure 6-14. Dans le cas le plus général, un cycle de séparation se divise en quatre périodes.

- une période de durée  $t_1$  pendant laquelle la concentration de sortie est basse. C'est la période d'adsorption.
- une période de durée  $t_2 - t_1$  pendant laquelle la concentration passe de  $c_1$  à  $c_0$ . Pendant cette période, la colonne dont la température est  $T_{ads}$  achève de se saturer.
- une période de durée  $t_3 - t_2$  pendant laquelle la concentration est  $c_2$ . Il s'agit de la régénération de la colonne.
- une période de durée  $t_4 - t_3$  pendant laquelle la concentration en sortie est  $c_0$ . La colonne a été totalement régénérée, et la concentration en sortie est celle de l'alimentation.

Le cycle ainsi décrit représente le cas le plus général. En effet, les périodes 2 et 4 ne participent pas à la séparation. La concentration de sortie pendant ces périodes est  $c_0$ , il n'y a donc pas de séparation pendant ces périodes. Optimiser les durées des cycles de séparation revient à supprimer ces deux périodes et à déterminer les temps  $t_1$  et  $t_3$  assurant la meilleure séparation.

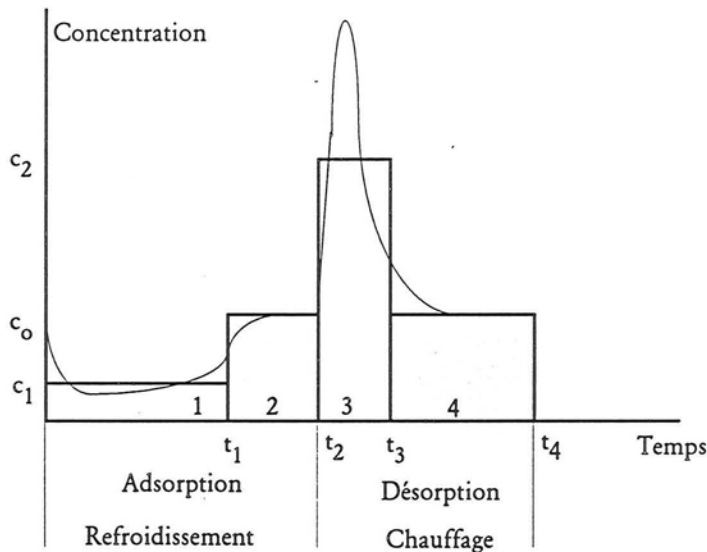


Figure 6-14 : Cycle de séparation schématisé. Les zones grisées sont inutiles et nuisent à la séparation.

Les valeurs  $c_1$  et  $c_2$  sont évaluées en considérant les états d'équilibre d'un système fermé isobare contenant du charbon actif et un mélange hélium dioxyde de carbone (Figure 6-15). Lorsque nous modifions la température du système, la quantité de dioxyde de carbone adsorbée et la composition du mélange gazeux sont modifiées d'après l'isotherme d'équilibre, le nombre de moles de dioxyde de carbone du système restant constant. Nous avons donc pour une température quelconque T :

$$q\rho_{\text{lit}}V_{\text{lit}} + n_{\text{CO}_2} = \text{Cste} \quad (6-10)$$

où  $n_{\text{CO}_2}$  représente le nombre de moles de  $\text{CO}_2$  dans la phase gaz et  $q$  le nombre de moles de  $\text{CO}_2$  adsorbées par unité de masse de charbon actif.  $q$  est déterminé par les isothermes de  $\text{CO}_2$  sur le charbon actif considéré (cf Chapitre 4). Il dépend de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans le mélange et de la température.

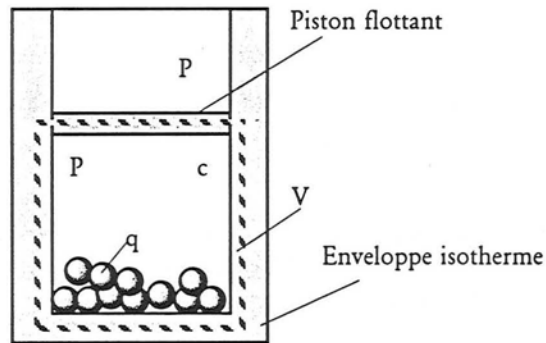


Figure 6-15: Système fermé isobare contenant du charbon actif et un mélange hélium  $\text{CO}_2$ . Le nombre de moles de  $\text{CO}_2$  du système reste constant lorsque l'on fait varier la température du système.

En déterminant la composition de la phase gaz en fonction de la température pour un tel système, nous obtenons par exemple pour un système à l'équilibre à  $25^\circ\text{C}$  avec 30% de  $\text{CO}_2$  dans la phase gaz la Figure 6-16.

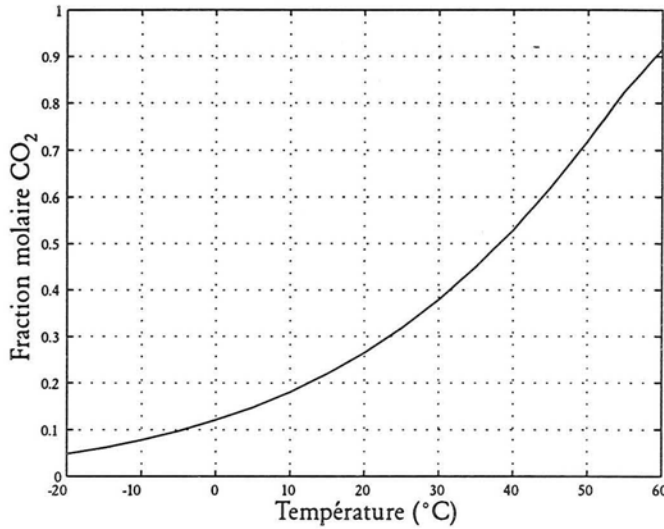


Figure 6-16 : Evolution de la fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans la phase gaz pour le système fermé isobare.

Les températures d'adsorption et de désorption sont -10°C et 60°C respectivement. Nous avons donc dans ce cas  $x_1 = 7,79\%$  et  $x_2 = 90\%$ <sup>2</sup>. La courbe obtenue ne dépend que de l'isotherme d'adsorption du polluant sur charbon actif.

Afin de définir complètement le cycle schématisé par la Figure 6-14 il nous faut déterminer les différentes durées  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  et  $t_4$ . Le temps  $t_1$  est directement lié à capacité d'adsorption de la colonne ; il correspond au temps de saturation de la colonne à la température d'adsorption. Comme nous voulons définir un critère de séparation indépendant de la géométrie de la colonne et du débit d'alimentation, nous allons nous placer dans le cas d'une colonne infiniment longue. Nous ne pouvons donc pas la saturer ; le temps  $t_1$  est fixé arbitrairement par l'utilisateur et il n'existe pas de temps  $t_2$ . Nous avons donc :

$$t_1 = t_2 = t_{ads} \quad (6-11)$$

Il est maintenant possible de déterminer  $t_3$ . En effet il y a conservation de la matière au cours d'un cycle opératoire. Nous avons donc :

$$(x_0 - x_1)t_1 = (x_2 - x_0)(t_3 - t_2) \quad (6-12)$$

Le temps  $t_4$  est fixé par l'utilisateur.

2.  $x_0$ ,  $x_1$  et  $x_2$  sont les fractions molaires associées aux concentrations  $c_0$ ,  $c_1$  et  $c_2$ .

### Critère de séparation

Pigford et al (1983) ont défini un critère de séparation afin de caractériser et de comparer différents procédés de séparation du même type. Ce critère est défini par le rapport de la moyenne de la concentration en sortie de colonne pendant la désorption divisé par la moyenne de cette même concentration pendant la période d'adsorption.

$$\alpha = \frac{\bar{c}_{des}}{\bar{c}_{ads}} = \frac{\frac{1}{t_4 - t_2} \int_{t_2}^{t_4} c dt}{\frac{1}{t_2} \int_0^{t_2} c dt} \quad (6-13)$$

Le facteur de séparation a été calculé pour différentes expériences et comparé aux valeurs obtenues par simulation. Les facteurs de séparation obtenus par simulation sont relativement proches des valeurs mesurées comme le montre la Figure 6-17.

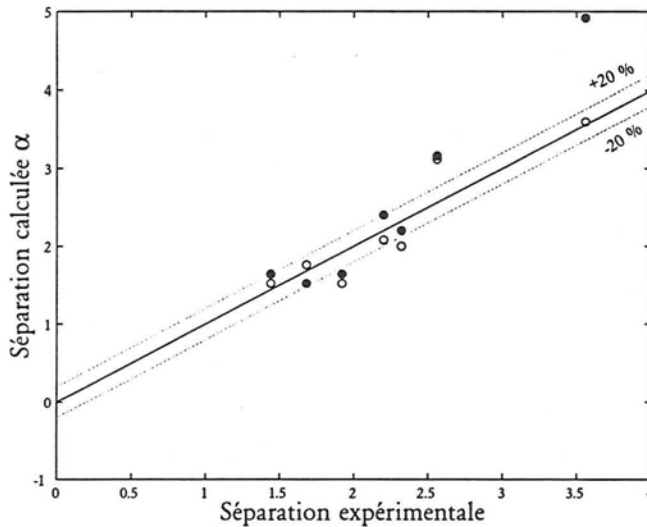


Figure 6-17: Comparaison des facteurs de séparation mesurés expérimentalement et calculés par simulation. Les points noirs représentent les résultats obtenus dans le cas de la colonne virtuelle.

Dans ce qui va suivre, les facteurs séparation seront les résultats de simulation calculés dans le cas d'une colonne virtuelle, c'est à dire d'une colonne de longueur parfaitement définie.

### 6.6.1 Influence relative des périodes d'adsorption et de désorption.

Afin de déterminer les durées optimales des périodes d'adsorption et de désorption, nous avons étudié l'évolution du critère de séparation en fonction du rapport des durées de périodes d'adsorption et de désorption pour des débits différents, et des fractions molaires différentes. Nous avons aussi réalisé le calcul dans le cas limite d'une colonne de longueur infinie. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures ci-dessous par des points pour les résultats de la simulation et par une ou plusieurs courbes pour le coefficient de séparation limite.

Dans le cas limite de la colonne de longueur infinie décrit au paragraphe précédent, nous pouvons calculer un critère de séparation limite. Nous avons dans ce cas  $t_1 = t_2$ , donc :

$$\alpha = \frac{x_2(t_3 - t_1) + x_0(t_4 - t_3)}{x_1 t_1} \quad (6-14)$$

Lorsque l'on fixe la durée d'adsorption, c'est à dire le temps  $t_1$ , il est possible de calculer la durée optimale de la période de désorption (durée  $t_3 - t_2$ ) à l'aide de la relation (6-12). La valeur optimale du rapport des durée de désorption et d'adsorption peut donc être calculée à partir des fractions molaires  $x_0$ ,  $x_1$  et  $x_2$ .

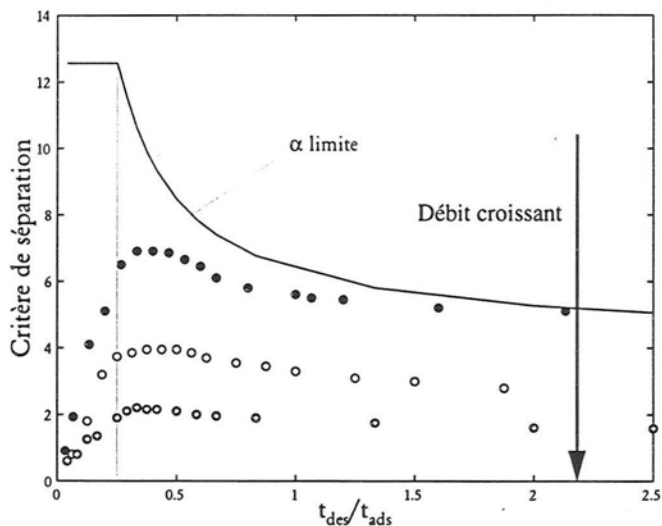


Figure 6-18: Evolution du critère de séparation en fonction du rapport de durée des périodes d'adsorption et de désorption. Débits 15 ; 30 et 60  $ml.s^{-1}$ , fraction molaire 20% et critère de séparation limite.

$$\tau = \frac{x_0 - x_1}{x_2 - x_0} \quad (6-15)$$

La Figure 6-18 montre l'évolution du critère de séparation pour une durée d'adsorption  $t_1$  fixée en fonction de la durée de désorption totale fixée par l'expérimentateur ( $t_4 - t_2$ ) pour plusieurs débits d'un mélange hélium -  $\text{CO}_2$  à 20 %.

Le point anguleux observé sur la courbe de séparation limite correspond au temps  $t_4$  optimal calculé par la relation (6-15). Pour des durées de régénération supérieures, le critère de séparation diminue. Les résultats de simulation présentent un maximum pour des valeurs de durée de régénération supérieures à la valeur optimale limite. Cet écart est dû aux phénomènes de dispersion axiale des profils de concentration.

La valeur maximale du critère de séparation théorique est obtenue en combinant les relations (6-14) et (6-15). Nous avons donc :

$$\alpha_M = \frac{x_2}{x_1} \quad (6-16)$$

Le débit total d'alimentation ne modifie pas la position de ce maximum mais modifie seulement sa valeur. Pour un débit de  $15 \text{ ml.s}^{-1}$  le facteur de séparation calculé est proche de la valeur limite pour des durées de régénérations élevées, ce qui n'est pas le cas pour les autres débits. Ce phénomène provient en partie du fait que pour une colonne réelle une augmentation de débit se traduit par un raccourcissement des durées de cycles. En effet, la capacité d'adsorption de la colonne reste constante alors que le débit de polluant entrant dans le système augmente ce qui provoque une saturation plus rapide de la colonne. En diminuant les durées des cycles, les températures d'adsorption et de désorption ( $-10$  et  $60^\circ\text{C}$ ) ne sont pas atteintes à la fin de la période considérée.

Le même phénomène est observable sur la Figure 6-19. Cette figure montre l'évolution du critère de séparation en fonction du rapport des durées de désorption et d'adsorption dans le cas d'un débit constant de gaz de composition variable. Lorsque l'on augmente la fraction molaire de  $\text{CO}_2$  dans l'alimentation dont le débit reste constant, la colonne est saturée plus rapidement. Les durées des périodes d'adsorption et de désorption sont donc plus courtes.

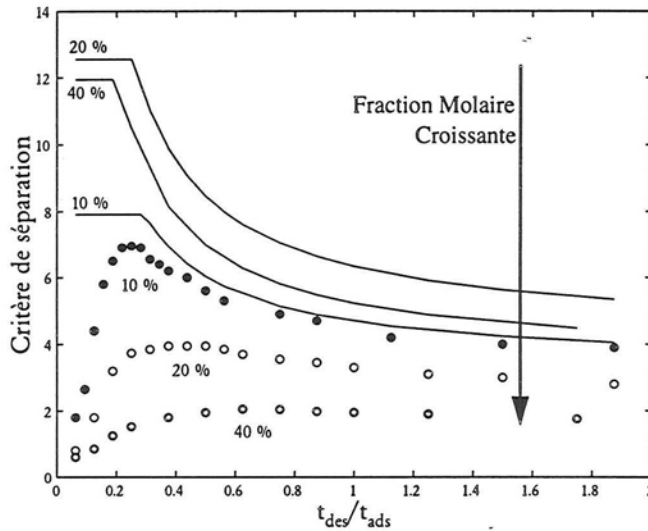


Figure 6-19: Evolution du critère de séparation en fonction du rapport de durée de périodes d'adsorption et de désorption. Débit  $20 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ , fractions molaires 10 ; 20 et 40%.

Dans le cas de fractions molaires variables, la position des maximum de critère de séparation varie en fonction de la quantité de  $\text{CO}_2$  dans l'alimentation. Ainsi le critère de séparation est maximal dans le cas d'un mélange contenant 10% de  $\text{CO}_2$  pour une durée de désorption trois fois plus courte que la durée d'adsorption alors que pour une fraction molaire de 40% le maximum est atteint pour une durée de désorption deux fois plus courte.

Il est intéressant de noter que dans le cas d'une fraction molaire de  $\text{CO}_2$  de 10%, le critère de séparation de la colonne est proche du critère de séparation limite fixé par les isothermes d'adsorption. Les limitations entraînées par les phénomènes thermiques au sein de la colonne (chaleur isostérique d'adsorption, faibles transferts thermiques) ne sont plus prépondérantes. Le critère de séparation peut être augmenté en utilisant un charbon actif ou tout autre matériau adsorbant pour lequel le  $\text{CO}_2$  présente une plus grande affinité.

### 6.6.2 Influence de la durée des cycles d'adsorption - désorption

Nous avons étudié au paragraphe précédent l'influence des durées relatives des périodes d'adsorption et de désorption. Dans ce paragraphe nous nous placerons dans les conditions optimales de durée de désorption déterminées précédemment et nous allons étudier l'influence de la durée de la période de séparation.

Contrairement au cas étudié précédemment où les dimensions de la colonne n'interviennent pas dans le critère de séparation limite, la détermination de la durée de période d'adsorption fait appel à la capacité d'adsorption de la colonne.

En effet, la durée de l'adsorption est liée à la durée de saturation de la colonne à la température d'adsorption. Les valeurs du facteur de séparation calculées en gardant un rapport de durée d'adsorption - durée de désorption constant et en faisant varier la durée d'adsorption  $t_1$  pour des valeurs allant jusqu'à cinq fois le temps de saturation de la colonne à  $-10^\circ\text{C}$ , sont caractéristiques de la colonne d'adsorption (Figure 6-20). L'optimum du critère de séparation est atteint pour des durées d'adsorption proches du temps de saturation de la colonne à  $-10^\circ\text{C}$ .

Cependant la position de cet optimum varie en fonction du débit total de l'écoulement. Pour des débits faibles, 15 et 30  $\text{ml.s}^{-1}$ , la dispersion axiale entraînée par l'écoulement est faible et l'optimum est atteint pour le temps de saturation. Pour des débits plus élevés, 60  $\text{ml.s}^{-1}$ , la dispersion axiale devient importante et la séparation diminue.

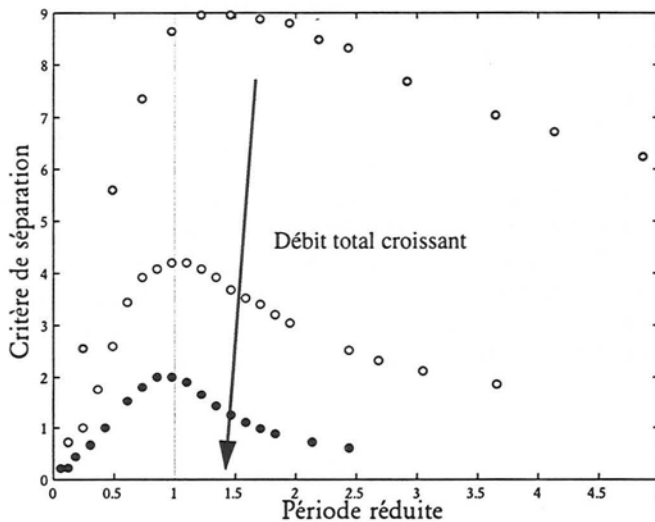


Figure 6-20 : Evolution du facteur de séparation en fonction du rapport du temps d'adsorption sur le temps de saturation de la colonne à  $-10^\circ\text{C}$ . La durée de la désorption est égale à la moitié de la durée d'adsorption. Fraction volumique de polluant 20%. Débit total : 15 ; 30 et 60  $\text{ml.s}^{-1}$ .

### 6.6.3 Conclusion

Le coefficient de séparation ainsi défini nous permet de déterminer, connaissant la fraction de polluant dans le mélange gazeux et les isothermes d'adsorption de celui-



ci sur le composite adsorbant les durées de périodes optimales de fonctionnement du dispositif d'adsorption. La méthode de détermination peut être divisée en plusieurs étapes :

- Le calcul des fractions molaires en équilibre avec le charbon actif en système fermé isobare (Figure 6-15 et Figure 6-16).
- La détermination du rapport optimal de durées d'adsorption et de désorption par la relation (6-12).
- Le calcul de la durée de saturation de la colonne à la température d'adsorption (par exemple  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) qui permet d'estimer la durée optimale de la période d'adsorption.

Cette méthode est pertinente dans le cas où les durées de cycles déterminées sont suffisamment longues pour que la température atteinte par le milieu adsorbant en fin de période soit proche de la température fixée pour cette période.

---

## 6.7 Limites du modèle

Le modèle utilisé repose sur plusieurs hypothèses que nous allons maintenant discuter.

### 6.7.1 Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques, capacité calorifique et conductivité thermique du mélange gazeux, varient en fonction de la composition du mélange gazeux et de la température qui sont elles mêmes variables le long de la colonne et au cours du temps. Afin de ne pas avoir un modèle de simulation trop complexe, nous avons utilisé des valeurs moyennes calculées à l'initialisation du programme. Dans le cas du mélange hélium - dioxyde de carbone, la capacité calorifique massique de l'hélium est deux fois plus élevée que celle du dioxyde de carbone et sa conductivité thermique dix fois plus élevée. Les propriétés thermiques du mélange dépendent donc fortement de la fraction de dioxyde de carbone.

En ce qui concerne la variation des propriétés en fonction de la température, la conductivité thermique de l'hélium double entre 200 et 400 K. Celle du dioxyde de carbone triple pratiquement dans le même intervalle.

La chaleur spécifique du graphite présente aussi une variation importante avec la température dans l'intervalle 200 - 400 K.

La prise en compte de ces variations par le programme engendre outre une complexité accrue, une augmentation des temps de calcul. En effet, les variations des propriétés thermiques des constituants du système doivent être évaluées à chaque nouvelle itération du programme et cela en tous points de la colonne.

Par conséquent, les seules variations de propriétés thermiques et électriques prises en compte ici, sont celles du semi-conducteur des modules thermoélectriques. En effet celles-ci modifient fortement les performances de chauffage et de refroidissement des modules. La Figure 6-21 montre les différentes températures froides que l'on peut

atteindre en fonction de l'intensité du courant électrique pour différents coefficients de transfert  $h$  (cf Chapitre 2). L'erreur faite sur la valeur de la température froide est importante pour les faibles coefficients d'échange ( $h = 500 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ). Lorsque le coefficient augmente, l'erreur diminue. Dans le cas de notre montage, le coefficient d'échange est de l'ordre de  $1000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  ce qui nous donne une erreur sur la température de refroidissement de 15 K et de 30 K pour celle chauffage.

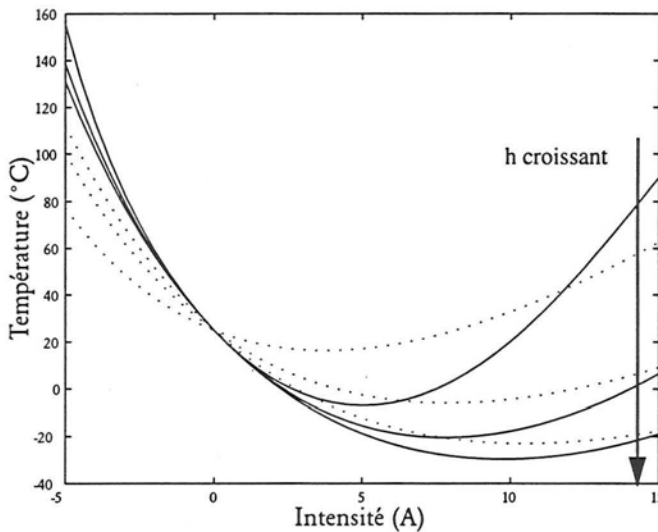


Figure 6-21: Influence de l'utilisation de grandeurs moyennes (...) et variables (-) sur la température froide en fonction du courant électrique. Valeurs de  $h$  croissantes, 500 ; 1000 et  $2000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ .

### 6.7.2 Perte de charge

En raison de la faible perte de charge de la colonne, le programme de simulation ne tient pas compte de celle-ci. Les seules variations de vitesse au sein de la colonne sont dues aux variations de température et de quantité adsorbée.

### 6.7.3 Transferts thermiques

Les deux hypothèses dont la validité peut être mise en doute sont l'absence de résistance de transfert entre les plaques d'aluminium et les plaques de graphite et l'absence de transfert entre les grains de charbon actif et les plaques de graphite. L'absence de résistance de contact entre les plaques de graphite et les plaques d'aluminium entraîne une réponse thermique rapide des plaques de graphite et une surévaluation de la température de celle-ci au début de chaque période d'adsorption.

ou de désorption.

Ainsi lors des périodes de chauffage, la température des plaques de graphite calculée par simulation dépasse  $110^{\circ}\text{C}$  au milieu de la colonne d'adsorption. Ceci suppose que l'une des parois des modules thermoélectriques dépasse  $120^{\circ}\text{C}$ . Or, les soudures des thermoéléments sont des soudures basse température qui ne peuvent pas dépasser  $110^{\circ}\text{C}$ .

D'autre part, nous avons négligé les transferts thermiques entre les grains de charbon actif et les plaques de graphite. Ce transfert direct entraîne une plus grande amplitude dans les cycles de température du charbon actif. Mais ce phénomène associé à l'existence de résistance de transfert entre les plaques de graphite et les plaques d'aluminium entraîne pour la simulation une surévaluation des écarts de température entre le gaz et le graphite et des temps de réponse pour la dynamique thermique de la colonne plus courts qu'ils ne le sont réellement. Nous pouvons observer ce phénomène avec les évolutions de la tension électrique aux bornes des modules thermoélectriques. En effet celle-ci est proportionnelle à la différence de température entre les faces des thermoéléments. Les simulations donnent des profils quasi anguleux pour la tension alors que les profils observés expérimentalement sont plus doux (Figure 6-9).

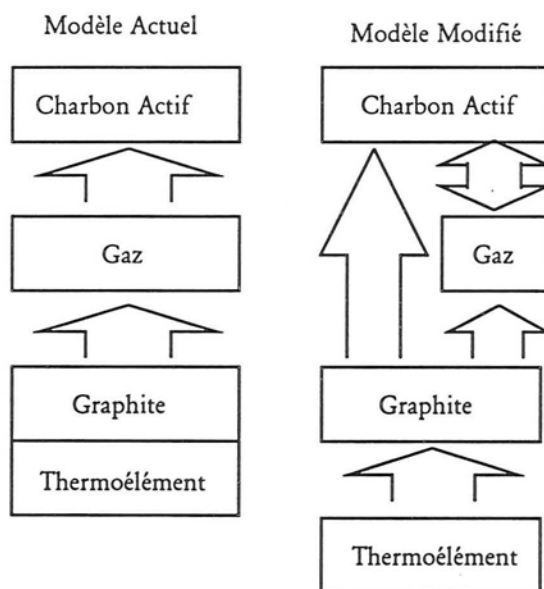


Figure 6-22: Modèle développé et modifications possibles. Les flèches représentent les transferts thermiques avec résistance.

## Convection naturelle

L'importance de la convection naturelle par rapport à la convection forcée dans un écoulement est évaluée à l'aide du nombre de Grashof. Celui-ci est défini par :

$$Gr = \frac{g\beta(T_s - T_\infty)L^3}{\nu^2} \quad (6-17)$$

où  $\beta$  est le coefficient d'expansion volumique du gaz et  $L$  une longueur caractéristique du système. Dans le cas d'un gaz parfait, nous avons :

$$\beta = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \quad (6-18)$$

Afin de déterminer l'influence de la convection naturelle par rapport aux autres modes de transfert, nous considérons le rapport du nombre de Grashof sur le carré du nombre de Reynolds (Incropera and DeWitt 1996). Les influences relatives des modes de transferts sont regroupés dans le Tableau 6-2. Lorsque le critère calculé est très inférieur à 1, seule la convection naturelle est à prendre en compte, inversement, pour des valeurs très élevées, seule la convection forcée intervient. Pour des valeurs proches de l'unité, le régime de transfert est un mode de convection mixte.

Tableau 6-2: Modes de transferts thermiques calculés pour deux longueurs caractéristiques du montage expérimental. Débit total 30 ml.s<sup>-1</sup>, différence de température 10 K.

Longueur caractéristique	Valeur (mm)	Gr/Re <sup>2</sup>	Convection
Longueur de colonne	115	85	Forcée
Distance entre plaques de graphite	2	1,5	Mixte

La Figure 6-23 montre les trois configurations principales de disposition de la colonne d'adsorption et les effets de la convection naturelle.

Dans le premier cas (1), la convection naturelle peut provoquer une circulation de fluide perpendiculaire à la direction d'écoulement.

La convection naturelle améliore les transferts thermiques sans modifier à priori les profils de concentration.

Dans le deuxième cas (2) la convection naturelle provoque une modification de l'hydrodynamique de la colonne tout en améliorant les transferts thermiques entre le gaz et les plaques de graphite. Celle-ci peut entraîner une plus grande dispersion axiale au sein de la colonne et un étalement des fronts de percée.

Dans le troisième cas, (3) la convection naturelle provoque aussi une modification de l'hydrodynamique de la colonne, celle-ci étant alternativement dans le sens de

l'écoulement et dans le sens contraire.

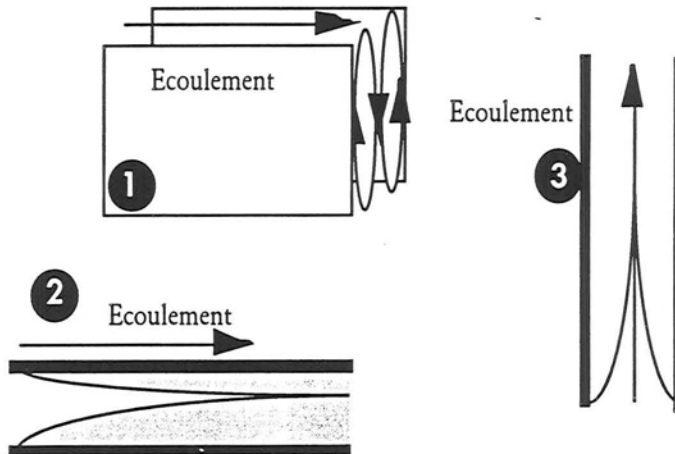


Figure 6-23: Différentes configurations d'écoulement Cas de plaques chaudes. (1) écoulement horizontal, plaques verticales (2) écoulement horizontal, plaques horizontales (3) écoulement vertical, plaques verticales.

L'influence de la convection naturelle sur le comportement thermique de la colonne peut être modélisé à l'aide de corrélations, par contre son influence sur l'écoulement et les profils de concentration est plus difficile à évaluer. Les expériences réalisées dans le cadre de ce travail ont été faites dans le cas (1) où l'écoulement est horizontal et les plaques de graphite verticales. Dans ce cas, les modifications d'écoulement dues à la convection naturelle ne doivent pas modifier le comportement de la colonne vis-à-vis de l'adsorption.

#### 6.7.4 Température du liquide de refroidissement

Dans le modèle développé la température de l'eau circulant dans les échangeurs thermiques est supposée garder une valeur constante. Or, ainsi que le montre la Figure 6-24 la température du fluide ne reste pas constante et évolue en fonction des périodes d'adsorption et de désorption. Nous observons globalement une augmentation de la température de l'eau.

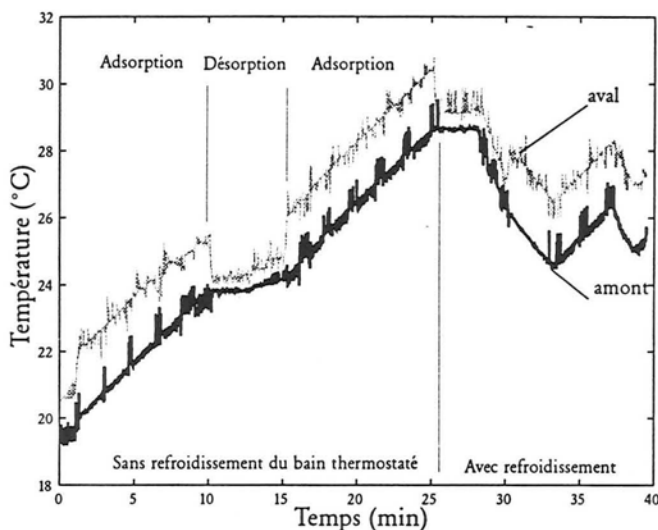


Figure 6-24: Evolution de la température de l'eau. Température mesurée en amont et en aval du dispositif d'adsorption.

Durant les périodes d'adsorption les modules thermoélectriques pompent de la chaleur dans la colonne et la rejettent dans le circuit d'eau dont la température s'élève. Inversement pendant les périodes de désorption les modules thermoélectriques pompent de la chaleur dans le circuit d'eau pour chauffer la colonne d'adsorption. La température de l'eau pendant cette période n'augmente plus.

Le bain thermostaté qui assure la circulation d'eau à travers les échangeurs thermiques provoque, lorsque la régulation de température n'est pas activée, un échauffement régulier de la température du fluide du fait de la circulation et de la pompe qui assure celle-ci. Ainsi, l'élévation de la température de l'eau au cours de l'expérience n'est pas due seulement au fonctionnement des modules thermoélectriques mais aussi à la circulation d'eau elle-même. Ce phénomène est visible pendant les périodes de désorption où théoriquement, du fait du prélèvement de chaleur dans le circuit d'eau, la température de celui-ci devrait diminuer. Or nous observons expérimentalement une légère augmentation de la température de l'eau.

Du point de vue de la modélisation les variations de la température du fluide circulant dans les échangeurs thermiques influent sur les profils de température au sein de la colonne pendant l'adsorption. En effet pendant cette étape le courant électrique imposé au système est constant et égal à 10A, la régulation de température ne fonctionne pas. Comme nous l'avons vu au Chapitre 2, les modules

thermoélectriques maintiennent dans ces conditions de fonctionnement une différence de température constante. Toute élévation de température du fluide de refroidissement entraîne une élévation identique de la température de la colonne. En revanche, pour la désorption, ces modifications de température de fluide de refroidissement n'ont pas d'influence sur la température de la colonne, mais entraînent une consommation électrique différente de celle du cas d'une température de fluide constante.

### 6.7.5 Enveloppe de la colonne d'adsorption

L'armature de la colonne d'adsorption a été réalisée dans un matériau peu conducteur de la chaleur afin que sa température reste constante quelle que soit la température du composite adsorbant.

La colonne a été réalisée en polypropylène dont les propriétés thermiques sont regroupées dans le Tableau 6-3. Comme nous pouvons le remarquer, le temps caractéristique de l'enveloppe de la colonne est assez élevé. Ceci implique que les variations de températures de celle-ci seront très lentes (500 fois plus lentes que celle du composite adsorbant environ) dans le cas de bons transferts thermiques aux extrémités. L'enveloppe de la colonne échange de la chaleur avec le composite adsorbant, essentiellement sous forme de convection<sup>3</sup>, par conduction avec les plaques d'aluminium, elles mêmes en contact avec les modules thermoélectriques et avec l'atmosphère sous forme de convection naturelle.

Tableau 6-3: Caractéristiques thermiques et géométriques du matériau de construction de la colonne d'adsorption (polypropylène)

Grandeur		Unités
Masse Volumique	907	kg.m <sup>-3</sup>
Chaleur Spécifique	1700	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Conductivité thermique	0,22	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Epaisseur	2.10 <sup>-2</sup>	m
Temps caractéristique	2803	s

## 6.8 Conclusion

Les résultats expérimentaux ont montré la possibilité de réaliser des cycles de températures de quelques dizaines de minutes et cela pour une différence de

3. La surface d'échange entre les plaques de graphite et le polypropylène est faible.

température entre adsorption et désorption de plus de 60°C.

Le programme de simulation développé permet de modéliser d'une manière relativement précise la dynamique du système d'adsorption, que ce soit pour les températures, les concentrations ou les paramètres électriques des modules thermoélectriques. Le chapitre suivant est consacré à l'étude de la consommation énergétique du dispositif d'adsorption. Les résultats utilisés sont obtenus par simulation.

---

## Références

- Incropera F.P., DeWitt D.P., Fundamentals of Heat and Mass Transfer, 1996, Fourth Edition, Wiley & Sons, p 487.
- Petzolt L.R. "A description of DASSL : a differential / algebraic system solver", 1982.
- Pigford R. L., Knaebel K.S. "Equilibrium and dissipative effects in cycling zone adsorption", 1983, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, Vol 22, pp 336 - 346.
- 

## Nomenclature

### *Grandeurs dimensionnelles*

c	concentration	mol.m <sup>-3</sup>
d <sub>h</sub>	diamètre hydraulique	m
g	accélération de la pesanteur	m.s <sup>-2</sup>
h	coefficient de transfert thermique	W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup>
k	coefficient de transfert de masse interne	s <sup>-1</sup>
I	intensité électrique	A
L, l	longueur	m
N	nombre de couples thermoélectriques	-
q	quantité adsorbée	mol.kg <sup>-1</sup>
S	surface	m <sup>2</sup>
T	température absolue	K
t	temps	s
V	tension électrique	V
$\dot{V}$	débit volumique	m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>
x	fraction molaire	-

### *Symboles grecs*



$\alpha$	coefficient de Seebeck	$V.K^{-1}$
$\alpha$	critère de séparation	-
$\beta$	coefficient d'expansion volumique	$K^{-1}$
$\nu$	viscosité cinématique	$J.s.kg^{-1}$
$\rho$	masse volumique	$kg.m^{-3}$
$\rho$	resistivité électrique	$\Omega.m$
$\tau$	rapport $t_{des} / t_{ads}$	

*Indices*

0	initial
1	adsorption
2	désorption
ads	adsorption
des	désorption
lit	lit de particules
M	maximal
p	percée
sat	saturation
stoe	stœchiométrique
tot	total

*Grandeurs adimensionnelles*

$$Gr = \frac{g\beta(T_s - T_\infty)L^3}{\nu^2} \quad \text{Nombre de Grashof}$$

$$Re = \frac{\rho u d_h}{\mu} \quad \text{Nombre de Reynolds}$$

# Chapitre 7

## Etude énergétique

L'ORIGINALITE du système utilisé et en particulier sa faculté de refroidir le composite adsorbant pendant l'adsorption rend toute comparaison énergétique avec des systèmes classiques très difficile. Nous limiterons donc notre étude dans un premier temps au comportement énergétique des modules thermoélectriques puis, dans une deuxième partie, nous étudierons l'influence des températures d'adsorption et de désorption sur la consommation énergétique du système et sur sa capacité de séparation.

---

### 7.1 Système Thermique

Afin de réaliser une étude énergétique simple des modules thermoélectriques, nous allons considérer un système simplifié assez proche du dispositif expérimental. Ce système simplifié, décrit dans la Figure 7-1, est constitué d'un module thermo-électrique en contact thermique parfait avec sur l'une de ses faces une masse de 4 kg d'eau et sur l'autre un solide de 150 g. Ce système est parfaitement isolé du point de vue thermique. Le solide représente le composite adsorbant constituant la colonne d'adsorption. Nous supposons de plus que l'eau et le solide ont toujours une température uniforme. Toute modification de température se fait sur l'ensemble du solide ou de l'eau.

Le module thermoélectrique est alimenté par un courant électrique d'intensité constante pour chauffer ou refroidir le solide. Nous avons donc une évolution progressive des températures de l'eau et du solide lors du fonctionnement du module thermoélectrique, cette évolution étant directement liée aux flux de chaleur auxquels sont soumis l'eau et le solide. Ainsi nous avons :

$$T' = T + \frac{Qd}{mc_p} \quad (7-1)$$

où  $T'$  représente la température du solide ou de l'eau au temps  $t+dt$ ,  $Q$  la puissance thermique mise en jeu pendant la durée  $dt$ ,  $m$  et  $c_p$  la masse et la chaleur spécifique massique de l'eau ou du solide.

La puissance thermique de chauffage ou de refroidissement générée par le thermoélément est calculée par les relations (2-7) et (2-8) décrites au Chapitre 2.

En raison des propriétés de pompe à chaleur des modules thermoélectriques, les températures de l'eau et du solide sont simultanément modifiées. Les simulations réalisées ne tiennent pas compte des coefficients de transfert de chaleur.

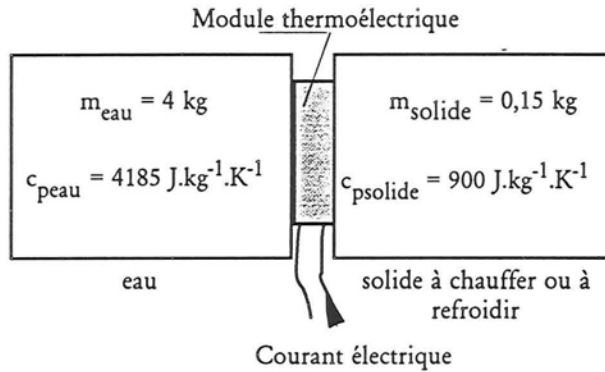


Figure 7-1: Système thermique simple.

Il est possible de définir un coefficient de performance noté  $\text{COP}^1$  caractérisant l'efficacité de chauffage ou de refroidissement du module thermoélectrique. Ce coefficient est défini par le rapport de la puissance thermique mise en jeu sur la puissance électrique consommée.

$$\text{COP} = \frac{Q}{P} \quad (7-2)$$

### Cas du refroidissement

Nous étudions dans ce paragraphe le refroidissement du solide décrit précédemment. Le module thermoélectrique est alimenté par un courant électrique de  $10 \text{ A}^2$ . L'évolution des températures de l'eau et du solide est décrite par la Figure 7-2. Le solide est refroidi rapidement par le module thermoélectrique tandis que la température de l'eau s'élève légèrement.

1. Il ne s'agit pas en réalité d'un véritable coefficient de performance, nous le définissons comme le rapport de la puissance thermique utile ("chaude" ou "froide") sur la puissance électrique consommée.
2. L'intensité maximale d'alimentation des modules thermoélectriques utilisés est de  $14 \text{ A}$ .

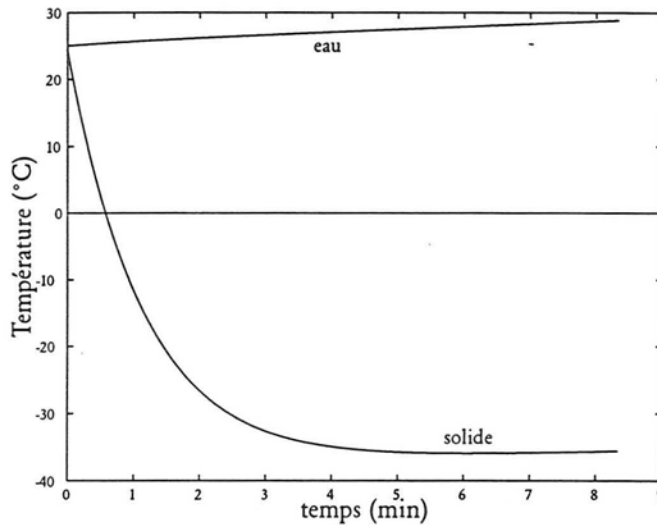


Figure 7-2: Profils de température en refroidissement. Intensité 10 A.

La puissance électrique consommée par le module thermoélectrique pour réaliser et maintenir la différence de température est représentée dans la Figure 7-3. La puissance électrique augmente au cours du temps du fait d'une part de l'augmentation de la différence de température entre les faces du thermoélément qui provoque une augmentation de la tension électrique aux bornes de celui-ci, et d'autre part du fait de l'augmentation de la résistance électrique des modules thermoélectriques avec la température.

Du fait de la dissymétrie entre le chauffage et le refroidissement engendré par le module thermoélectrique, la température moyenne de l'ensemble du système thermique considéré augmente lentement. La résistance électrique du thermoélément augmente donc aussi au cours du temps entraînant une consommation électrique accrue.

La connaissance des flux de chaleur et de la puissance électrique consommée par le module thermoélectrique permet de calculer des coefficients de performances pour chacun des flux de chaleur considérés. Ainsi le COP chaud est calculé à partir de la puissance thermique rejetée dans l'eau par le thermoélément tandis que le COP froid est calculé à partir de la puissance pompée dans le solide. La Figure 7-4 montre l'évolution de ces deux coefficients de performance.

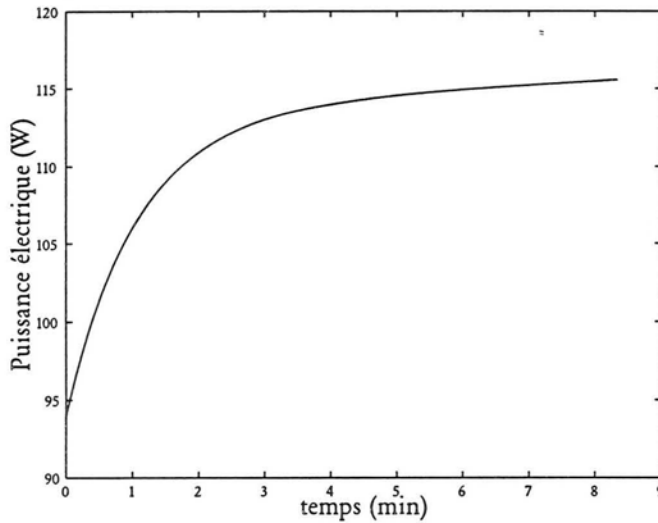


Figure 7-3: Puissance électrique utilisée pour le refroidissement. Intensité 10 A.

Comme le montre la Figure 7-4 le COP chaud tend vers la valeur 1 alors que le COP froid tend vers la valeur 0. Ceci s'explique par le fait que lorsque la différence de température entre la face chaude et la face froide atteint sa valeur maximale pour le courant électrique considéré, la puissance pompée à travers la face froide est nulle (relation (2-7)) ce qui entraîne un COP nul. D'autre part, la puissance thermique rejetée du côté chaud est égale à la puissance dégagée par effet Joule lorsque la puissance pompée est nulle. Le COP chaud devient donc égal à 1. On note les valeurs élevées des COP dans les instants initiaux.

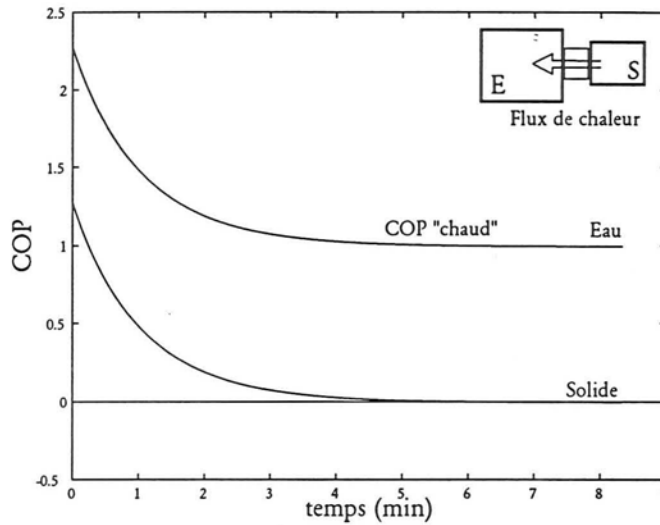


Figure 7-4: COP basés sur la puissance pompée (COP froid) et sur la puissance rejetée (COP chaud). Cas du refroidissement du solide.

### Cas du chauffage

Nous étudions dans ce paragraphe le chauffage du solide décrit précédemment. Le module thermoélectrique est alimenté par un courant électrique de 3 A. L'évolution des températures de l'eau et du solide est décrite par la Figure 7-5. Le solide s'échauffe rapidement tandis que la température de l'eau commence par refroidir faiblement puis augmente de manière constante<sup>3</sup>.

3. Cette très faible évolution de température est difficile à voir sur la Figure 7-5

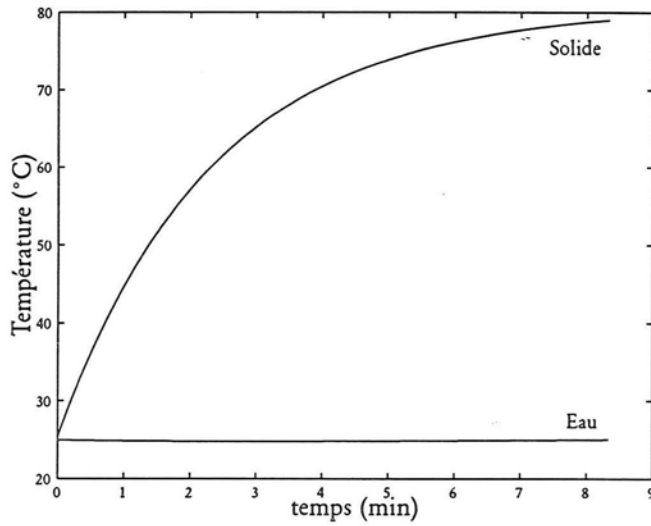


Figure 7-5: Profils de température en chauffage. Intensité 3 A.

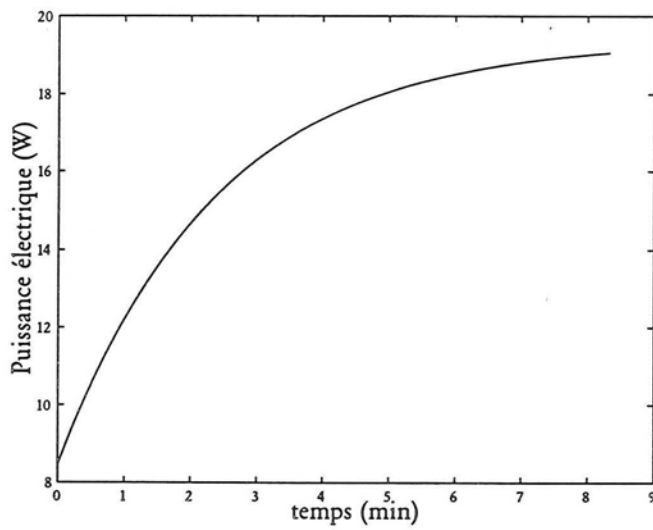


Figure 7-6: Puissance électrique consommée pour le chauffage. Intensité 3 A.

La puissance électrique consommée par le module thermoélectrique pour réaliser et maintenir la différence de température est représentée dans la Figure 7-6. La puissance électrique augmente au cours du temps du fait d'une part de l'augmentation de la différence de température entre les faces du thermoélément qui provoque une augmentation de la tension électrique aux bornes de celui-ci, et d'autre part du fait de l'augmentation de la résistance électrique des modules thermoélectriques avec la température.

La connaissance des flux de chaleur et de la puissance électrique consommée par le module thermoélectrique permet d'estimer des coefficients de performances pour chacun des flux de chaleur considérés. Ainsi le COP chaud et calculé à partir de la puissance électrique rejetée dans le solide par le thermoélément tandis que le COP froid est calculé à partir de la puissance pompée dans l'eau. La Figure 7-7 montre l'évolution de ces deux coefficients de performance.

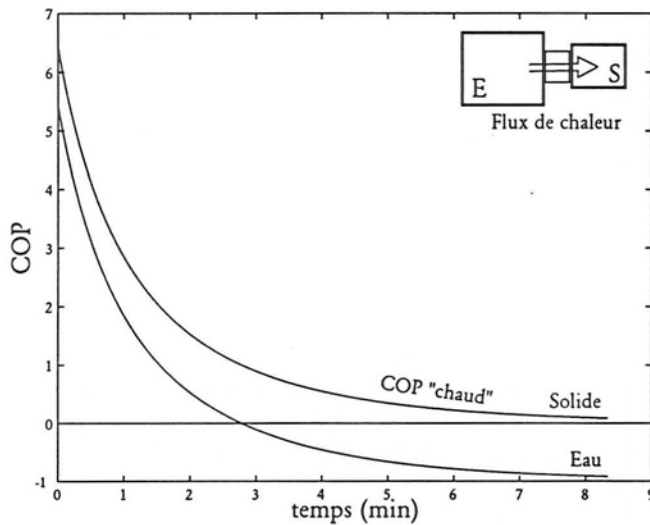


Figure 7-7: COP basés sur la puissance pompée (COP froid) et sur la puissance rejetée (COP chaud). Cas du chauffage du solide.

Il est intéressant de noter que le coefficient de performance associé au flux de chaleur de chauffage du solide tend, comme pour le refroidissement, vers zéro. Ce phénomène est dû à l'échauffement global du système par effet Joule. Le flux de chaleur généré par effet Joule provoque une élévation de température globale de l'ensemble du système. Ainsi pour des chauffages de longue durée, l'effet Joule provoque l'échauffement de l'eau ( $\text{COP eau} = -1$ ) et l'effet Peltier permet uniquement de maintenir la différence de température entre l'eau et le solide.

La réalisation de cycles d'adsorption et de désorption suppose de réaliser



alternativement des refroidissements et des chauffages du solide, qui doit avoir des températures d'adsorption et de désorption constantes. Il est donc nécessaire d'évacuer la chaleur produite par effet Joule, qui provoque une élévation globale de température du système. Le circuit d'eau doit donc comporter un système d'échange de chaleur avec puits thermique qui peut être par exemple l'atmosphère<sup>4</sup>.

### Remarque

Le système d'adsorption réalisé contient un circuit d'eau qui joue alternativement le rôle de source et de puits thermique. Une question vient rapidement à l'esprit : Est-il possible de supprimer ce circuit d'eau ? Par exemple en mettant une colonne d'adsorption sur chacune des faces des modules thermoélectriques. Le nouveau système thermique est défini dans la Figure 7-8.

Lorsque l'on désire refroidir le solide de droite et simultanément échauffer celui de gauche, la température respective de chacun des solides suit une évolution décrite en Figure 7-9.

Comme le montre la Figure 7-9, la température du solide à refroidir ne descend pas en dessous de 10°C, ce qui ne représente pas un refroidissement important. De plus, la température de l'autre solide met 8 min à atteindre la température de 80°C pour un courant électrique de 10 A alors que la Figure 7-5 montre que cette température est atteinte dans le même intervalle de temps pour un courant électrique de 3 A. Le système comporte donc des systèmes de chauffage et de refroidissement peu efficaces.

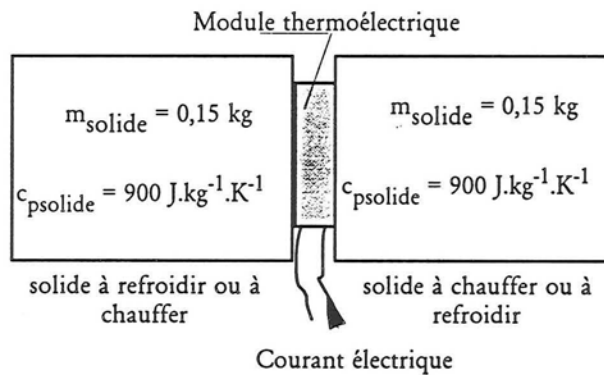


Figure 7-8: Système thermique simple comportant une colonne d'adsorption sur chacune des faces du module thermoélectrique.

De plus la différence de température entre le solide chaud (colonne en désorption)

4. Le bain thermostaté assure cette fonction dans notre montage expérimental.

et le solide froid (colonne en adsorption) est d'environ  $50^{\circ}\text{C}$  contre  $105^{\circ}\text{C}$  dans le cas d'une utilisation d'un circuit d'eau. Cette grande différence de température peut être très intéressante pour la séparation par adsorption où la différence de température entre l'adsorption et la désorption est un facteur important.

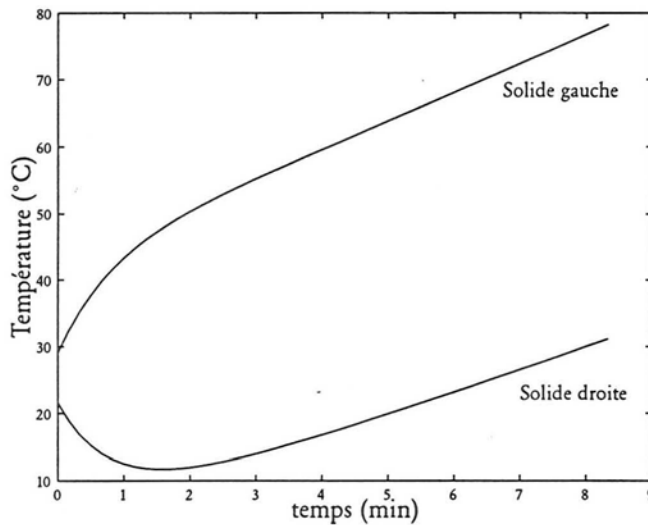


Figure 7-9: Evolutions des températures dans le cas d'un système de deux solides. Intensité électrique 10 A.

De plus, comme nous l'avons vu précédemment, un fonctionnement cyclique de chauffage et de refroidissement des solides de part et d'autre d'une température moyenne constante suppose le refroidissement du système global. Ce refroidissement correspond à l'évacuation de la chaleur créée par effet Joule. S'il est relativement aisé de réaliser cet échange de chaleur dans le cas d'un système comprenant un circuit d'eau, celui-ci est plus difficile à réaliser dans le cas des deux solides. En effet la chaleur produite par effet Joule doit être prélevée sur les deux solides. En effet, en raison du rôle symétrique joué par les solides la chaleur de l'effet Joule doit être prélevée à la fois dans la colonne froide (ce qui suppose un système de refroidissement annexe si la température de celui-ci est inférieure à la température ambiante) et dans la colonne chaude (ce qui défavorise la désorption). Le prélèvement de chaleur uniquement dans la colonne chaude suppose de disposer d'un système d'échange alternatif passant rapidement d'un état d'échangeur de chaleur à un état d'isolant parfait.

5. Dans le cas de la colonne réalisée, la différence entre la température d'adsorption et celle de désorption est inférieure à  $70^{\circ}\text{C}$ .

Bien entendu, un tel résultat peut être obtenu si les solides sont poreux et parcourus par un écoulement de fluide à des débits adéquats.

## Conclusion

Cette brève étude du comportement thermique et énergétique des modules thermoélectriques permet de dégager deux faits principaux. Le premier est la nécessité d'utiliser un dispositif de grande inertie thermique comme source et puits de chaleur. Cette grande inertie thermique peut être obtenue soit en utilisant comme précédemment un fluide caloporteur, soit en utilisant un débit important de fluide de plus faible inertie comme un gaz. Mais dans tous les cas il est nécessaire d'avoir de bons transferts thermiques entre cette phase fluide jouant le rôle de source et de puits de chaleur et les modules thermoélectriques.

Le deuxième est la nécessité d'évacuer la chaleur créée par effet Joule. Le système doit donc inclure un système d'échange de chaleur avec l'environnement qui permet de maintenir la température du bloc de forte inertie thermique constante. Ce dispositif d'échange permet à ce bloc d'avoir un comportement thermique proche d'une source ou d'un puits de chaleur parfait<sup>6</sup>.

## 7.2 Consommation énergétique

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la séparation obtenue par le système peut être caractérisée par le critère de séparation  $\alpha$ . Cependant ce critère ne permet pas de caractériser l'épuration réalisée par celui-ci. En effet la concentration minimale en polluant atteinte en sortie de colonne n'est pas directement reliée au critère de séparation tel qu'il a été défini par la relation (6-8).

Nous allons donc définir un critère supplémentaire, le critère d'épuration<sup>7</sup> défini par la relation suivante.

$$\sigma = 1 - \frac{x_1}{x_0} \quad (7-3)$$

Ainsi trois critères différents fixant le fonctionnement du système de séparation peuvent être distingués, deux se rapportent à la séparation et le troisième à la consommation énergétique du système. Selon le critère limitant fixé, il est possible de déterminer des conditions opératoires. Par exemple, si la consommation énergétique doit être minimale, il est possible de déterminer des conditions de fonctionnement (durées de cycles, températures d'adsorption et de désorption) permettant d'atteindre un optimum en ce qui concerne les deux autres critères.

- 
6. Par définition, la température d'un puits ou d'une source de chaleur parfait reste constante quelle que soit la quantité de chaleur échangée.
  7. Il est possible de définir un critère d'enrichissement avec la fraction molaire  $x_2$  calculée pour la température de désorption. Ce critère doit être utilisé dans le cas d'une opération d'enrichissement.

### 7.2.1 Consommation électrique et température utile

La température utile est en fait la température obtenue par chauffage ou refroidissement de la colonne d'adsorption. Nous allons étudier dans ce paragraphe la consommation électrique moyenne du dispositif en fonction de différentes températures d'adsorption et de désorption.

La consommation électrique moyenne du dispositif est calculée par la relation :

$$P_{elec} = \frac{1}{t_{cycle}} \int_0^{t_{cycle}} UI dt \quad (7-4)$$

La durée de cycle est calculée à l'aide de la relation (6-10). La relation (7-4) est bien sûr évaluée en tenant compte de la consommation électrique des deux modules thermoélectriques utilisés dans le système.

$$t_{cycle} = \left( 1 + \frac{x_0 - x_1}{x_2 - x_0} \right) t_{ads} \quad (7-5)$$

Nous allons nous placer dans deux cas différents :

- température de désorption fixe et température d'adsorption variable
- température d'adsorption fixe et température de désorption variable

Dans tous les cas étudiés, la température de l'eau est fixée à 25°C, la colonne est alimentée par un mélange hélium - CO<sub>2</sub> contenant 20 % de CO<sub>2</sub> pour un débit de 30 ml.s<sup>-1</sup>.

#### Température de désorption fixe

La température de désorption est fixée à 60°C. La température d'adsorption varie de 20 à -10°C. Comme le montre la Figure 7-11 la puissance consommée augmente avec la diminution de la température d'adsorption. Ainsi pour réaliser l'adsorption à 0°C il faut fournir 100 W en moyenne alors que réaliser l'adsorption à -10°C impose une consommation double soit 200 W.

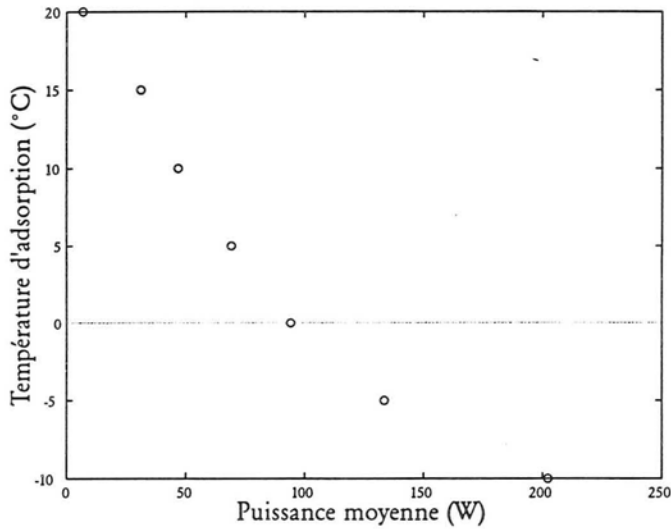


Figure 7-10: Puissance moyenne consommée pendant un cycle pour une température de désorption de 60°C.

### Température d'adsorption fixe

La température d'adsorption est fixée à -10°C. La température de désorption varie de 30 à 75°C. Nous pouvons voir sur la Figure 7-11 que la consommation électrique du système augmente plus lentement que ne le fait la température. En effet, pour des températures de désorption de l'ordre de 70°C une élévation de 5 K de celle-ci provoque une augmentation de consommation électrique d'environ 5 W. La même augmentation entre 30 et 35°C provoque une augmentation de 40 W.

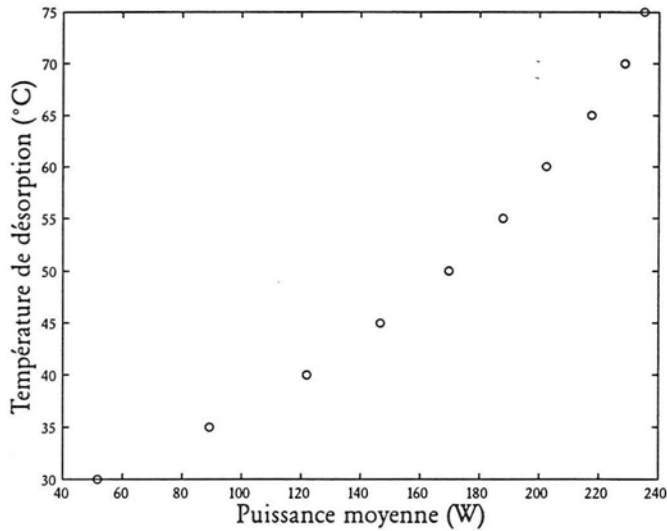


Figure 7-11: Puissance moyenne consommée pendant un cycle pour une température d'adsorption de  $-10^{\circ}\text{C}$ .

### Critères de séparation et d'épuration

Le critère d'épuration  $\sigma$  est directement lié à la température d'adsorption. Ainsi un abaissement de la température d'adsorption entraîne une augmentation de ce critère. Les valeurs importantes du critère d'épuration sont donc atteintes pour des consommations électriques importantes.

En revanche, le critère de séparation  $\alpha$  dépend à la fois de la température d'adsorption et de celle de désorption mais aussi de la durée des deux étapes.

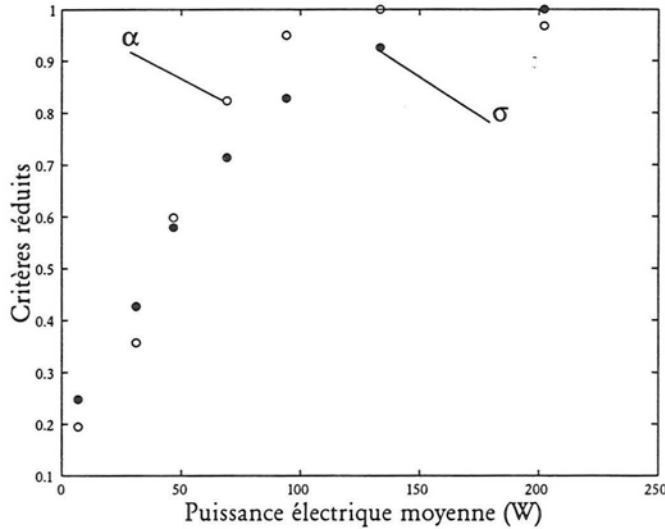


Figure 7-12: Critères de séparation  $\alpha$  et d'épuration  $\sigma$  réduits en fonction de la puissance électrique moyenne consommée.

La Figure 7-12 montre les évolutions respectives du critère de séparation et du critère d'épuration en fonction de la puissance électrique consommée. Les calculs ont été réalisés pour une température de désorption de 60°C et des températures d'adsorption variant de 20 à -10°C. Les critères réduits sont obtenus en rapportant les critères calculés à leur valeur maximale sur l'intervalle considéré.

Nous pouvons remarquer que le maximum du critère de séparation  $\alpha$  est obtenu pour une puissance électrique de 140 W ce qui correspond à une température d'adsorption de -5°C alors que le maximum du critère d'épuration  $\sigma$  est obtenu pour une puissance de 200 W soit une température de -10°C.

### Rendement énergétique

Nous avons calculé au Chapitre 1 la puissance nécessaire pour réaliser un changement de température en un temps fixé. Il est intéressant de comparer la valeur ainsi obtenue pour un cycle adsorption / désorption à la consommation électrique du système pendant la même période.

Nous allons considérer une différence de température de 65 K entre l'adsorption et la désorption et une durée de chauffage (désorption) représentant 30% de la durée d'adsorption. La puissance électrique consommée par le système est rapportée à la masse de charbon actif et non à celle du composite adsorbant, soit 100 g au lieu de 300 g.

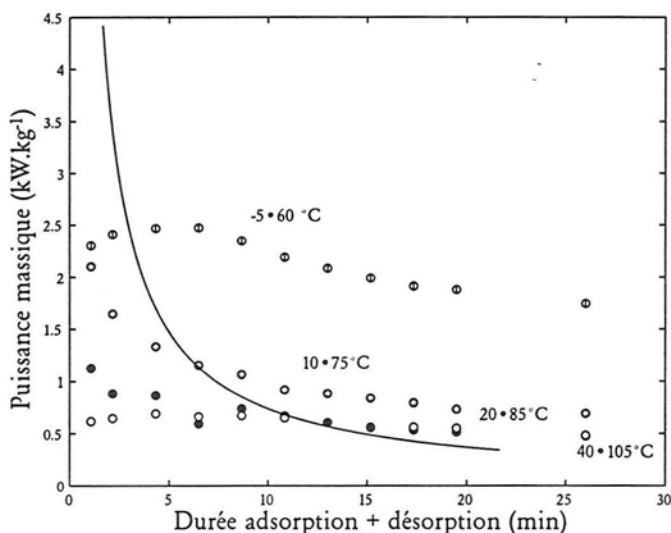


Figure 7-13: Evolution de la puissance massique thermique (trait continu) et électrique en fonction de la durée totale de cycle (adsorption et désorption) pour différentes valeurs de la température d'adsorption. Température de l'eau 25°C. Différence de température adsorption/désorption 65 K ; débit 30 ml.s<sup>-1</sup> ; 20% CO<sub>2</sub>

La Figure 7-13 montre les évolutions des différentes puissances massiques en fonction des durées de cycles adsorption désorption. La puissance massique thermique décroît lorsque l'on augmente la durée du cycle. La puissance massique électrique a été calculée pour différentes valeurs de la température d'adsorption<sup>8</sup> (-5°C ; 10°C ; 20°C et 40°C) et pour une température d'eau de 25°C. Comme le montre la Figure 7-13 il est possible de réaliser l'opération de chauffage refroidissement avec le système en consommant moins d'énergie électrique que d'énergie thermique. En effet, pour des durées de cycles courtes et certaines gammes de température, la consommation électrique du dispositif (points) est plus faible que la puissance thermique (trait continu). Par exemple, pour une gamme de température 20°C pour l'adsorption, 85°C pour la désorption (points noirs), la consommation électrique du système est inférieure à la puissance thermique pour des temps de cycles d'adsorption/désorption inférieurs à 10 minutes. Ce phénomène est dû aux modules thermoélectriques qui sont des pompes à chaleur. En effet la puissance électrique fournie au système n'est pas "transformée" directement en

8. Des températures de désorption supérieures à 80°C ont été utilisées. Celles-ci ne peuvent pas être atteintes avec les modules utilisés. Cependant, comme nous le verrons au chapitre suivant il existe des modules thermoélectriques résistants jusqu'à 220°C ce qui rend ces températures de désorption envisageables.



énergie thermique mais sert à pomper de l'énergie thermique dans le circuit d'eau. Du point de vue du coût de fonctionnement, le système utilise deux sources d'énergie, l'une électrique payante et l'autre thermique pratiquement gratuite (de l'eau à température ambiante).

Il est intéressant de noter que la température d'adsorption a une forte influence sur la consommation électrique du système. En effet, plus la température d'adsorption est élevée, plus cette consommation est faible. En fait la réfrigération du système en dessous de la température de l'eau, ici 25°C entraîne une consommation énergétique importante.

Afin de tirer parti de cette fonction de pompe à chaleur, il est nécessaire d'utiliser un adsorbant présentant un maximum de différence de quantité adsorbée entre l'adsorption et celle la désorption dans la gamme de température utilisée, ce qui n'est pas notre cas avec le charbon utilisé (cf Chapitre 4).

### 7.3 Conclusion

La consommation énergétique du système développé est de l'ordre de 1 à 2 kW.kg<sup>-1</sup> en moyenne<sup>9</sup> pour un cycle complet d'adsorption désorption. Cette consommation dépend de la durée des cycles et de leur température moyenne. Si le dispositif réalise des adsorptions à des températures inférieures à la température du fluide de refroidissement, la consommation électrique sera importante. En revanche si les températures d'adsorption et de désorption sont supérieures à la température du fluide, la consommation électrique sera plus faible.

### Nomenclature

#### *Grandeurs dimensionnelles*

COP	coefficient de performance	-
$c_p$	chaleur spécifique massique	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
dt	intervalle de temps	s
E	puissance électrique moyenne	W
I	intensité électrique	A
m	masse	kg
P	puissance électrique	W
Q	puissance thermique	W
T	température	K
U	tension électrique	V

9. Les consommations énergétiques sont rapportées à la masse de charbon actif qui était dans notre cas de 100 g.

x	fraction molaire	-
<i>Symboles grecs</i>		
$\alpha$	critère de séparation	-
$\sigma$	critère d'épuration	-
<i>Indices</i>		
o	initial	
1	adsorption	
2	désorption	
ads	adsorption	
cycle	cycle adsorption - désorption	
eau	eau de circulation	
lit	lit de particules	
M	maximal	
solide	solide de propriétés thermiques équivalentes à celles de la colonne étudiée.	



# Chapitre 8

## Perspectives, Applications

**C**E CHAPITRE rassemble les modifications que l'on peut apporter au système pour en améliorer le fonctionnement et les diverses applications envisagées pour le module d'adsorption. Ce chapitre présente aussi une application de ce procédé qui semble prometteuse : l'adsorption cyclique en zone. Ce procédé particulier est brièvement présenté dans ce chapitre ainsi que des résultats de simulation réalisés à l'aide du programme présenté précédemment.

---

### 8.1 Améliorations du procédé actuel

#### 8.1.1 Modules thermoélectriques

Les modules thermoélectriques utilisés présentent le grand inconvénient de ne pas pouvoir fonctionner longtemps à une température dépassant 80°C. Cependant les fabricants de modules thermoélectriques ont mis au point récemment des modules thermoélectriques résistants jusqu'à des températures de l'ordre de 240°C. L'emploi de tels modules dans des dispositifs de même type que celui développé permet d'envisager l'adsorption et la désorption de la plupart des gaz. En effet les températures couramment utilisées pour la désorption sont de l'ordre de 150 à 200°C.

Ces modules permettent en outre de faire fonctionner le système avec des températures d'adsorption et de désorption supérieures à celle du fluide de refroidissement et ainsi d'avoir une faible consommation énergétique.

#### 8.1.2 Composite adsorbant

Le composite adsorbant tel qu'il a été réalisé et utilisé dans le cadre de cette étude, présente deux défauts majeurs résultant de l'utilisations de particules de matériau adsorbant.

En effet, l'utilisation de grains de charbon actif<sup>1</sup> impose l'emploi de dispositifs permettant de les maintenir entre les plaques de graphite. Ces dispositifs peuvent être des grilles métalliques. L'emploi de tels dispositifs entraîne l'ajout dans le milieu poreux<sup>2</sup> de matériaux n'intervenant ni dans le transfert thermique comme le

- 
1. Nous parlons ici de charbon actif mais tout matériau présentant des propriétés catalytiques ou d'adsorption peut être utilisé.
  2. Ici le milieu poreux comprend le graphite, le charbon actif et les dispositifs de maintien des grains d'adsorbant.

graphite, ni dans le transfert de matière comme le charbon actif, mais dont la température sera soumise aux mêmes variations que le lit d'adsorbant. De tels dispositifs entraînent donc une augmentation de l'inertie thermique de l'ensemble et donc un allongement des durées de chauffage et de refroidissement.

L'utilisation de grains d'adsorbant et de plaques de graphite entraîne une augmentation de la porosité extragranulaire du lit. En effet, la présence de parois planes au sein du lit de charbon entraîne une diminution de la quantité de charbon actif par rapport au volume équivalent ne contenant pas de plaques de graphite. Ce phénomène provoque une diminution de la capacité d'adsorption de la colonne. Il peut être réduit en utilisant des particules de petite taille mais, outre la perte de charge accrue, le confinement entre les plaques de graphite de petites particules n'est pas aisé.

De plus, comme nous l'avons vu au Chapitre 6, les transferts de chaleur entre les plaques de graphite et les grains d'adsorbant sont assez mauvais et dépendent pour une grande part de l'écoulement du gaz.

Tous ces problèmes entraînés par l'utilisation de grains d'adsorbant peuvent être résolus par l'utilisation de monolithes de charbon actif. En effet en réalisant des blocs parallélépipédiques de faible épaisseur et en intercalant des plaques de graphite entre eux, les transferts thermiques entre le graphite et le charbon actif pourraient se faire directement par conduction et non par l'intermédiaire du gaz. Un tel composite permet donc de chauffer et de refroidir plus efficacement le matériau adsorbant et d'augmenter l'efficacité de séparation de la colonne.

### 8.1.3 Charbon actif

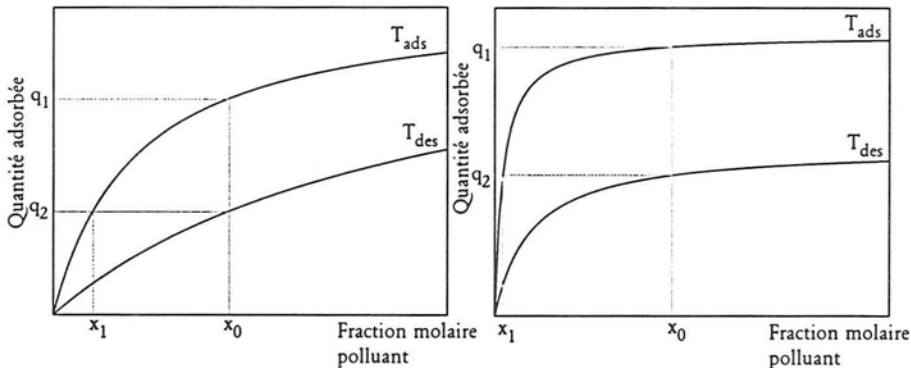


Figure 8-1: Isothermes d'adsorption (a) utilisée dans cette étude, (b). Cas d'une séparation

Le charbon actif utilisé dans le cadre de cette étude ne convient pas pour réaliser la séparation du dioxyde de carbone et de l'hélium. En effet les isothermes obtenues

avec le charbon actif ROX 0,8 sont du type (a) (Figure 8-1). Lors de l'adsorption, la fraction molaire de polluant est déterminée grâce à l'isotherme à la température considérée soit  $x_1$ . Dans ce type d'isothermes,  $x_1$  est relativement élevé contrairement aux cas où les isothermes sont de type (b) et dans ce cas  $x_1$  est très faible. Il faut cependant que  $x_1$  en désorption soit nettement plus faible que  $x_1$  en adsorption.

Un milieu adsorbant présentant vis à vis des polluant de telles isothermes permet de réaliser avec une colonne d'adsorption de faible longueur, des séparations poussées. Dans notre cas, pour séparer du  $\text{CO}_2$  et de l'hélium, il faut utiliser un tamis 5A plutôt qu'un charbon actif.

#### 8.1.4 *Système de contrôle et de régulation*

Le système de régulation réalisé dans cette étude est simplement basé sur des consignes de températures. Comme la variable d'action, l'intensité électrique, est facilement modulable, il est possible de réaliser un système de régulation minimisant par exemple la consommation énergétique en gardant le critère de séparation constant.

#### 8.1.5 *Direction d'écoulement*

Le sens d'écoulement de la chaleur et du gaz au sein du composité adsorbant peut se faire dans deux directions. Dans le montage expérimental réalisé, ces deux directions sont identiques ce qui impose l'existence de zones de distribution de gaz.

Une configuration d'écoulement plus efficace consiste à réaliser un écoulement perpendiculaire aux transferts de chaleur. Dans ce cas, les volumes occupés par les zones de distribution peuvent être occupés par du charbon actif. Une telle configuration permet en outre d'associer facilement plusieurs colonnes en série ou en parallèle.

#### 8.1.6 *Système modulaire*

L'association en parallèle permet de traiter des débits importants tandis que l'association en série permet d'accroître la séparation en augmentant la longueur de la colonne de séparation (Figure 8-2). Un tel système modulaire présente de nombreux avantages. Ainsi en cas de défaillance d'un module le dispositif entier ne doit pas être totalement arrêté mais peut continuer à fonctionner.

Le dispositif ainsi obtenu peut être alimenté en gaz en continu comme nous l'avons fait dans cette étude mais il est possible de réaliser des régénérations à contre courant, comme dans les procédés de TSA "classiques", ou des recyclages d'une fraction des produits.

Un procédé semble intéressant du point de vue de la séparation : l'adsorption cyclique en zone. Ce procédé est détaillé dans le paragraphe suivant.

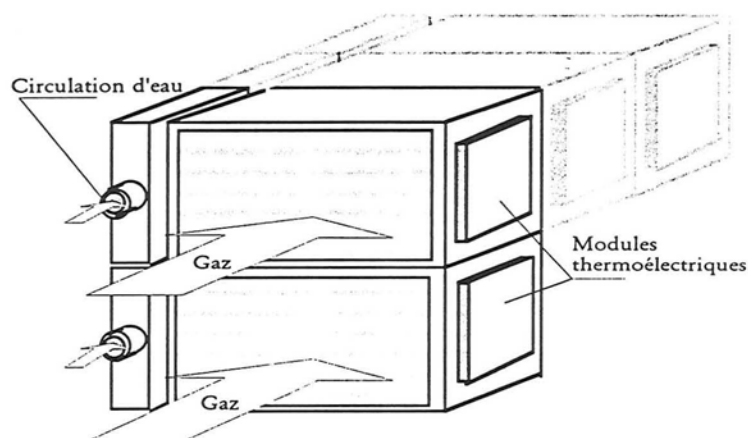


Figure 8-2: Association en série ou en parallèle de plusieurs modules d'adsorption.

## 8.2 Adsorption cyclique en zone

### 8.2.1 Introduction

En 1969, Pigford (Pigford et al 1969, Baker et al 1971) ont présenté une nouvelle technique de séparation appelée "adsorption cyclique en zone" (cycling zone adsorption). Ce type de séparation met en jeu la variation périodique d'une variable thermodynamique comme la température ou la pression, ce qui modifie les équilibres adsorbant / adsorbé au sein de la colonne. Il en résulte une variation périodique de la composition du fluide en sortie de colonne celle-ci étant alimentée de manière uniforme.

Deux méthodes distinctes pour modifier la température ont été utilisées.

La première dite "onde mobile" ("travelling - wave") où la chaleur est alternativement fournie et retirée du milieu en chauffant et en refroidissant la phase mobile (gaz ou liquide). Ainsi, une onde de température avance progressivement le long de la colonne à une vitesse qui dépend des chaleurs spécifiques du fluide et du matériau adsorbant ainsi que de la vitesse d'écoulement. La deuxième dite onde immobile ("standing - wave" ou "direct mode") dans laquelle les transferts thermiques se font à travers les parois de la colonne. Les colonnes d'adsorption cycliques en zones sont séparées en plusieurs zones dont les températures au même instant sont déphasées. Ainsi lorsque la première zone est en adsorption, la suivante est en désorption (Figure 8-3). La séparation induite par la première zone peut être amplifiée dans la seconde puis dans la troisième en choisissant judicieusement les temps de changement de température. Baker (Baker et al 1971) et Gupta (Gupta et al 1971)

ont montré l'existence de trois types de séparations selon le débit de fluide, la durée des périodes d'adsorption et de désorption et les pentes des isothermes :

- le facteur de séparation est indépendant du nombre de zones et a une valeur constante égale à l'unité.
- le facteur de séparation augmente régulièrement avec le nombre de zones.
- le facteur de séparation présente des oscillations en fonction du nombre de zones.

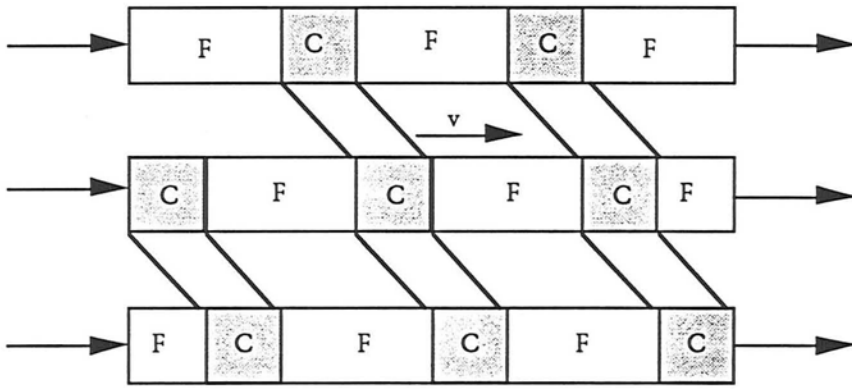


Figure 8-3: Adsorption cyclique en zone. Principe de propagation de zones alternativement froides et chaudes. La distribution des températures est représentée à trois instants successifs, correspondant à trois phases du cycle.

Le Tableau 8-1 rassemble les différentes études réalisées depuis la fin des années soixante. Les études les plus nombreuses portent sur les séparations liquide/solide. L'un des problèmes principaux rencontrés lors de la réalisation de l'adsorption cyclique en zone est le changement rapide et localisé de la variable choisie (température, pression, force ionique...).



Tableau 8-1 : Séparations cycliques en zone d'après "Handbook of Heat Transfer" (Grewillot 1986)

Adsorbant ou phase stationnaire	Mélange	Variable	Mode	Référence
<i>Liquide - Solide</i>				
Charbon actif	Acide acétique - eau	T	DM, TWM	Pigford 1969, Baker 1971
Mélange de résines d'échange d'ions	NaCl - eau	T	DM	Ginde 1972, Shih 1977
Résine polyvinylpyrrolidone	Anthracène - pyrenne acenaphtylène - propanol 2	T	DM	Foo 1980
Cellulose DBAE	Glucose - fructose - eau	pH, T pH	DM, TWM TWM	Busbice 1975 Dore 1976
Adsorbant HPLC (C18)	Dipeptides - eau	FI	TWM	Nelson 1976
Carbone vitreux	b - naphtol - eau	PE	DM	Alkire 1983, Eisinger 1983
T : température, FI : force ionique, PE : potentiel électrique, DM : direct mode, TWM travelling wave mode.				

Tableau 8-1 : Séparations cycliques en zone d'après "Handbook of Heat Transfer" (Grevillot 1986)

Adsorbant ou phase stationnaire	Mélange	Variable	Mode	Référence
<i>Gaz - Solide</i>				
Charbon actif	He - CH <sub>4</sub>	T	DM	Pigford 1969
	H <sub>2</sub> - CH <sub>4</sub>	T	DM	Tsai 1983
Tamis moléculaire	N <sub>2</sub> - O <sub>2</sub>	T	DM	Van Der Vlist 1971
	n - pentane - isopentane	T	TWM	Jacob 1983
<i>Liquide - Liquide</i>				
Toluène	Diéthylamine - eau	T	DM	Wankat 1973
Butanol 2	Phénol - bromocrésol	IS	TWM	Wankat 1974
	Bromocrésol - eau	IS	TWM	Wankat 1975, Wankat 1976

T : température, FI : force ionique, PE : potentiel électrique, DM : direct mode, TWM travelling wave mode.

### 8.2.2 Réalisation possible

L'utilisation du dispositif mis au point dans cette étude permet d'envisager, par association en série de plusieurs modules d'adsorption<sup>3</sup>, un dispositif d'adsorption cyclique en zone de type onde immobile (direct mode). Des simulations, à partir du

- Le terme module d'adsorption décrit le système développé, c'est à dire la colonne de séparation constitué de composite adsorbant, de deux modules thermoélectriques et de la circulation d'eau.

modèle développé, font apparaître, dans certaines conditions de déphasage entre les colonnes, une augmentation de la séparation (Figure 8-4).

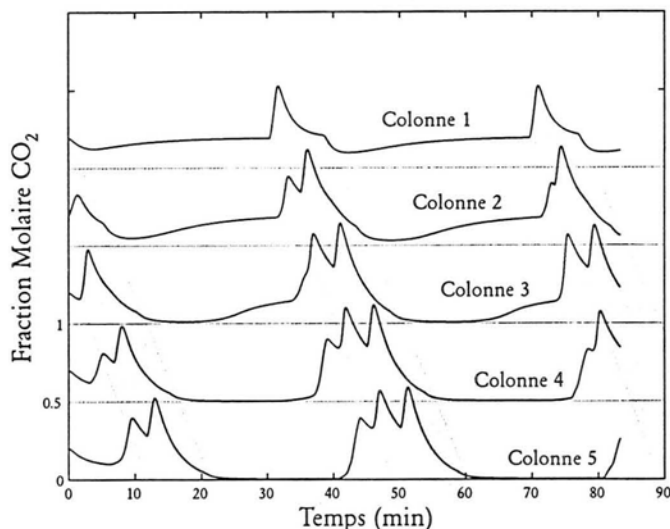


Figure 8-4: Adsorption cyclique en zone, résultats de simulation débit  $30 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $20\% \text{ CO}_2$ , refroidissement  $30 \text{ min}$ , chauffage  $10 \text{ min}$ . Les zones grises sont des périodes de chauffage.

Ainsi la fraction molaire la plus petite obtenue pendant l'adsorption est, pour une alimentation de  $20\%$  en  $\text{CO}_2$ , de  $5\%$  pour la première colonne,  $1\%$  pour la seconde,  $0,2\%$  pour la troisième, et est inférieure à  $0,05\%$  pour les deux suivantes. La concentration en polluant en sortie de la cinquième zone est donc inférieure à  $0,1\%$  pendant  $20 \text{ min}$  et de  $40\%$  en moyenne pendant  $20\%$ .

Du point de vue énergétique, l'adsorption cyclique en zone permet d'augmenter la séparation d'une colonne d'adsorption sans augmenter la dépense énergétique. Ainsi, comme le montre la Figure 8-5, le nombre de périodes de chauffage et de refroidissement est identique pour un système classique et l'adsorption cyclique en zone pour la même période. Le système est constitué de trois modules d'adsorption mis en série. Dans le cas dit classique, les trois modules ont la même histoire de température alors que dans le cas de l'adsorption cyclique en zone les températures des modules sont déphasées.

Pour le système d'adsorption cyclique en zone, à gauche, la totalité du volume de la colonne est en période de transfert, soit adsorption, soit désorption. En revanche, pour un système classique, à droite, seul un tiers de la colonne est en période de

transfert, l'autre partie de la colonne est soit saturée, soit vierge et donc ne participe pas à la séparation. Cependant cette partie de la colonne est chauffée et refroidie ce qui entraîne une consommation énergétique ne participant pas à la séparation.

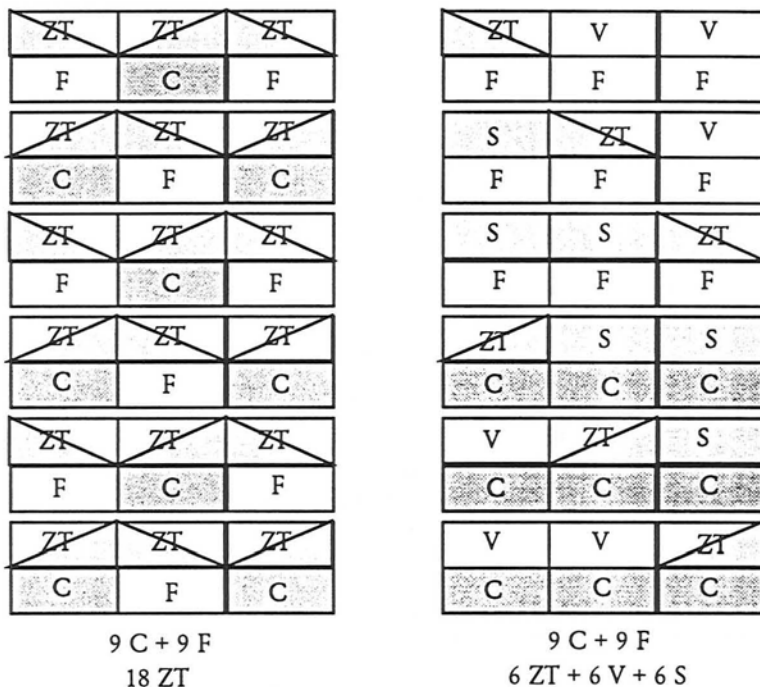


Figure 8-5: Comparaison énergétique d'une colonne d'adsorption formée de trois modules d'adsorption avec adsorption cyclique en zone à gauche et méthode classique à droite. F froid, C chaud, V vierge, ZT zone de transfert, S saturée.

L'adsorption cyclique en zone permet une utilisation plus efficace du charbon actif dans la colonne d'adsorption. A consommation énergétique équivalente, la séparation observée est plus importante.

### 8.2.3 Conclusion

Le système développé utilisé avec le procédé d'adsorption cyclique en zone permet d'envisager la réalisation de systèmes compacts de grande efficacité. De plus, grâce aux performances énergétiques des modules d'adsorption, le dispositif pourra présenter une faible consommation énergétique.

### 8.3 Applications

Le module d'adsorption réalisé présente de nombreux avantages que nous avons rassemblé dans le Tableau 8-2. Le dispositif développé présente un faible volume (inférieur à un litre) et permet de traiter des volumes de gaz de l'ordre de  $0,1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pour des teneurs en polluant de l'ordre de 20%. Ces performances sont obtenues en utilisant de façon efficace la petite quantité d'adsorbant entrant dans le composite. La mise en série de plusieurs modules d'adsorption et leur pilotage avec un déphasage temporel permet d'obtenir des séparations élevées avec des colonnes de petites tailles.

Le système, bien que de conception assez complexe, est simple d'utilisation. Il ne nécessite que l'utilisation d'une source de courant électrique et d'un puits de chaleur permettant d'évacuer la chaleur excédentaire due à l'effet Joule. Le pilotage du dispositif se fait par modulation du courant électrique et peut être entièrement automatisé. De plus l'assemblage en série ou en parallèle de plusieurs modules d'adsorption permet d'adapter le dispositif à des débits importants (association en parallèle) et de réaliser des séparations poussées (association en série).

Les désavantages du système développé sont liés aux coûts entraînés par l'utilisation de modules thermoélectriques, (entre 500 et 700 francs pièce), et à la nécessité d'instrumenter le module d'adsorption afin d'en connaître la température.

Tableau 8-2: Avantages et désavantages du module d'adsorption développé.

Avantages	Désavantages
Faible encombrement	Coûts des modules thermoélectriques
Faible quantité d'adsorbant	Instrumentation nécessaire
Séparation élevée	Alimentation en courant continu
Système quasi autonome <ul style="list-style-type: none"> <li>• alimentation électrique</li> <li>• évacuation de chaleur</li> </ul>	
Séparation sans dilution	
Simplicité de fonctionnement	
Système modulaire par modules élémentaires	
Gamme de température de fonctionnement étendue, de $-20^\circ\text{C}$ à $200^\circ\text{C}$ .	

Les applications envisagées pour les modules d'adsorption sont de plusieurs types selon les caractéristiques recherchées. Ainsi en raison de leur faible volume et de leur faible poids, ils peuvent être employés pour le traitement de l'air dans des véhicules spatiaux, terrestres, aériens ou maritimes.

La climatisation des véhicules est une des réponses à l'attente de confort des utilisateurs. C'est un système qui permet de maintenir automatiquement une température et un degré d'humidité constants à l'intérieur du véhicule, quelle que soit la température extérieure. Les efforts de développement portent surtout sur une réduction de la consommation énergétique de ces systèmes. Il est envisageable d'utiliser des modules d'adsorption à la fois pour purifier et refroidir l'air de l'habitacle qui est alors recyclé.

La gamme de température de fonctionnement est étendue ce qui peut être intéressant pour le captage de COV, dans les ateliers de peinture par exemple. En effet, à basse température ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) il est possible de condenser de nombreux composés organiques. Le dispositif peut donc comporter deux parties, la première est une colonne d'adsorption permettant de concentrer les COV et la deuxième un dispositif de condensation permettant de récupérer les COV sous forme liquide.

---

## 8.4 Conclusion

Les perspectives ouvertes par ce travail sont nombreuses. Tout d'abord du point de vue de l'adsorption, il convient d'étudier le comportement d'un tel système dans un cas multiconstituants et en particulier l'influence de la présence de vapeur d'eau dans le gaz à traiter pour toute application au traitement de l'air. Le nouveau composite adsorbant permet en utilisant le matériau adsorbant ou réactif de réaliser plus facilement des opérations unitaires où les transferts thermiques sont limitants (réactions exothermiques ou endothermiques par exemple) qui étaient difficiles à mettre en oeuvre jusqu'à présent.

L'emploi de modules thermoélectriques dans des applications courantes est très récent. Ces derniers ne sont actuellement compétitifs que pour une gamme de puissance inférieure à quelques centaines de watts. Cependant le coût des composants thermoélectriques varie en fonction de la demande annuelle en matériel thermoélectrique. D'ici quelques années, le prix de modules thermoélectriques devrait baisser et donc permettre l'emploi de tels dispositifs à plus grande échelle.

---

## Références

- Alkire R.C. and Eisinger R.S., "Separation by Electrosorption of Organic Compounds in a Flow-Through Porous Electrode. I. Mathematical Model for One-Dimensional Geometry", *J. Electrochem. Soc.*, 1983, Vol 130, N°1, pp 85-93.

- Baker B. and Pigford R.L., "Cycling Zone Adsorption : Quantitative Theory and Experimental Results", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1971, Vol 10, N° 2, pp 283 - 292.
- Busbice M.E. and Wankat P.C., "pH Cycling Zone Separation of Sugars. A Preparative Separation Technique for Counter-Current Distribution and Chromatography," *J. of Chromatography*, 1975, Vol 114, pp 369 - 381.
- Dore J.C. and Wankat P.C., "Multicomponent Cycling Zone Adsorption," *Chemical Engineering Science*, 1976, Vol 31, pp 921 - 927.
- Eisinger R.S. and Alkire R.C., "II Experimental Validation of Model", *J. Electrochem. Soc.*, 1983, Vol 130, N° 1, pp 94 - 101.
- Foo S.C., Bergsman K.H. and Wankat P.C., "Multicomponent Fractionation by Direct, Thermal Mode Cycling Zone Adsorption," *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1980, Vol 19, N° 1, pp 86 - 93.
- Ginde V.R., and Chu C., Desalination, 1972, Vol 10, p 309.
- Grevillot G. "Principles of Parametric Pumping", *Handbook of Heat Transfer*, Vol 2, Mass Transfer and Reactor Design, Chermisinoff 1986, Chapter 36, pp 1429 - 1472
- Gupta R., and Sweed N.H. "Equilibrium Theory of Cycling Zone Adsorption", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1971, Vol 10, N° 2, pp 280 - 283.
- Jacob P., Tondeur D., "Adsorption Non Isotherme de gaz en lit fixe III - Etude expérimentale des effets de guillotine et de focalisation. Séparation n-pentane-isopentane sur tamis 5A," *The Chem. Eng. J.*, 1983, Vol 26, pp 143 - 156.
- Nelson C.W., Silarski D.F. and Wankat P.C., "Continuous Flow Equilibrium staged Model for Cycling Zone Adsorption," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1978, Vol 17, N° 1, pp 32 - 38.
- Nelson W.C., and Wankat P.C. "Application of Cycling Zone Separation to Preparative High Pressure Liquid Chromatography" *J. of Chromatography*, 1976, Vol 121, pp 205 - 212.
- Pigford, R.L., Baker B. and Blum D.E., "Cycling Zone Adsorption, A New Separation Process", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1969, Vol 8, N° 4, pp 848 - 851.
- Shih T.T. and Pigford R.L. "Removal of Salt from Water by Thermal Cycling of Ion Exchange Resins" in *Recent Developments in Separation Science*, N.N. Li (Ed.) Cleveland : CRC Press Inc. 1977, Vol 3, Part A, pp 129 - 150.
- Tsai M.C., Wang S.S., and Yang R.T., "Pore Diffusion Model for Cyclic

- Separation : Temperature Swing Separation of Hydrogen and Methane at Elevated Pressures," *AIChE Journal*, 1983, Vol 29, N° 6, pp 966 - 875.
- Van Der Vlist E. "Oxygen and Nitrogen Enrichment in Air by Cycling Zone Adsorption", *Separation Science*, 1971, Vol 6, N° 5, pp 727 - 732.
- Wankat P.C., "Thermal Wave Cycling Zone Separation. A Preparative Technique for Counter-Current Distribution and Chromatography," *J. of Chromatography*, 1974, Vol 88, pp 211 - 228.
- Wankat P.C. and Ross J.W., "Partial Fractionation of Dyes by Cycling Zone Separation," *Separation Science*, 1976, Vol 11, N° 3, pp 207 - 213.
- Wankat P.C., Dore J.C. and Nelson W.C., "Cycling Zone Separations," *Separation and Purification Methods*, 1975, Vol 4, N° 2, pp 215 - 266.
- Wankat P.C., "Cycling Zone Extraction", *Separation Science*, 1973, Vol 8, N° 4, pp 473 - 500.





## CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans cette thèse, nous avons essayé d'ouvrir des perspectives nouvelles aux procédés d'adsorption de gaz, en nous attaquant à l'un des verrous : la gestion de la thermique.

En effet, dans les procédés cycliques en lit fixe comme l'adsorption, les matériaux adsorbants apparaissent en général sous forme de grains. Les milieux poreux ainsi formés ont donc une conductivité thermique très faible qui implique des temps de chauffage et de refroidissement importants, les transferts de chaleur ne se faisant pratiquement que par convection. La séparation par adsorption fait appel à de grands inventaires d'adsorbant et les colonnes sont donc de grande taille, ce qui rend d'autant plus difficile les étapes de chauffage et de refroidissement.

Pendant l'adsorption, une grande partie de la capacité est immobilisée inutilement en attente de désorption en raison de la longueur des cycles imposés par la thermique. Une réduction de l'inventaire de l'adsorbant, donc une compaction peut être obtenue en travaillant en mode continu (lit mobile), mais aussi en faisant "tourner" plus vite la capacité d'adsorption, donc en accélérant les cycles.

Pour débloquer ce verrou thermique, nous avons donc cherché comment chauffer et/ou refroidir rapidement un lit d'adsorbant. Pour ce faire, nous avons choisi deux domaines d'action : la manière d'apporter ou d'évacuer l'énergie aux bornes du système et la manière de la "conduire" à l'intérieur du système. Les sources d'énergie thermique utilisées dans cette étude sont des modules thermoélectriques et l'amélioration des propriétés thermiques du lit d'adsorbant a été réalisée en combinant du charbon actif et du graphite.

### **Une nouvelle gamme de procédés d'adsorption ; les "RTSA"**

Cette thèse a consisté en la conception, l'étude et la mise au point d'un nouveau procédé rapide et compact d'adsorption de gaz (Rapid Thermal Swing Adsorption) permettant de réaliser des cycles d'adsorption - désorption de quelques dizaines de minutes. Cet objectif a été atteint en combinant un dispositif permettant rapidement de chauffer ou de refroidir le milieu poreux et un nouveau composite adsorbant présentant à la fois une forte conductivité thermique et une faible inertie thermique.

### **Vers une nouvelle gamme de composites adsorbants : les "CAPTI"**

Nous avons développé un composite adsorbant anisotrope présentant une conductivité thermique équivalente à celle d'un métal (Composite Adsorbant à Propriétés Thermiques Intensifiées) en nous inspirant des travaux des Professeurs Spinner de l'université de Perpignan et Meunier du LIMSIS à Orsay. Leurs travaux portent sur la conception et l'étude de nouveaux matériaux actifs à base de graphite expansé en vue de réaliser des machines réfrigérantes solaires. Les propriétés thermiques du graphite expansé recomprimé ont été mises en évidence. En effet l'utilisation de plaques de graphite permet de multiplier d'un facteur 600 environ la conductivité thermique équivalente du milieu poreux. Cette augmentation entraîne une diminution de la capacité d'adsorption de 20 % environ, et ne modifie pas la perte de charge du système. La conductivité thermique importante du graphite expansé recomprimé ( $320 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour une masse volumique de  $1400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )

alliée à une faible masse volumique permet à la fois une augmentation spectaculaire de la conductivité thermique apparente du milieu poreux mais aussi une augmentation importante de la diffusivité thermique du composite (1000 environ) qui devient alors supérieure à celle de métaux tels que le cuivre ou l'argent. Cette propriété permet de réduire fortement les temps de variation de température de la colonne d'adsorption. Notre étude a en outre mis en évidence des phénomènes de résistances thermiques entre le graphite et le charbon actif. Différentes solutions ont été envisagées pour résoudre ce problème, la plus prometteuse semble l'emploi de matériau actif sous forme de monolithe directement moulé entre des plaques de graphite. Cette configuration permet, au prix d'une perte de charge plus élevée, d'améliorer les transferts thermiques entre le matériau actif et le graphite et d'augmenter la quantité de matière active en éliminant la porosité extragranulaire du lit d'adsorbant.

L'emploi du graphite expansé recomprimé permet d'envisager de réaliser des CAPTI présentant des conductivités thermiques équivalentes du même ordre de grandeur que celle de métaux comme l'aluminium. Cependant, toute augmentation des propriétés thermiques du composite se fait au détriment de sa capacité d'adsorption. Il se pose donc un problème complexe d'optimisation des propriétés du matériau faisant intervenir de nombreux paramètres :

- géométrie de la colonne, section de passage modifiant la vitesse d'écoulement, longueur de colonne modifiant la séparation
- géométrie du composite, taux de graphite jouant sur la capacité d'adsorption et les propriétés thermiques du composite, distance entre les plaques jouant sur l'homogénéisation de la température dans le composite,
- puissance des sources de chaleur qui vont fixer les temps des cycles de chauffage et de refroidissement pour une masse de CAPTI fixée et qu'il faut faire coïncider avec la durée optimale des cycles fixée par les phénomènes d'adsorption.

Une telle optimisation doit être faite pour chaque cas particulier correspondant à un couple polluant/adsorbant, une gamme de débit et une teneur en polluant.

### **Les modules thermoélectriques dans les procédés d'adsorption**

Les modules thermoélectriques employés dans le procédé d'adsorption permettent alternativement de chauffer et de refroidir rapidement le système. Leur petite taille permet des changements rapides de température et la réalisation de systèmes compacts. Cependant les modules employés dans le cadre de cette étude présentent, avec une température limite de fonctionnement de 80°C, une limitation importante si l'on souhaite les utiliser pour le chauffage. Les fabricants de thermoéléments ont mis récemment sur le marché des modules pouvant fonctionner jusqu'à 225°C pour des puissances pompées de 60 W soit la moitié de la puissance des modules que nous utilisons.

Outre ces avantages de rapidité et de compacité, les modules thermoélectriques présentent l'avantage d'être des pompes à chaleur. En effet, la puissance de chauffage des modules n'est pas créée comme pour l'effet Joule mais pompée sur la face opposée des thermoéléments. La consommation électrique des dispositifs d'adsorption peut être dans certaines conditions de fonctionnement plus faible que celle que l'opération demanderait en utilisant une autre méthode de chauffage et de

refroidissement.

En raison de leur petite taille et de leur coût unitaire, les modules thermoélectriques ne peuvent pas actuellement être employés dans des procédés classiques que ce soit pour le chauffage ou la réfrigération. Cependant la demande industrielle et domestique actuelle porte sur des nouveaux procédés ou dispositifs compacts, propres, consommant peu d'énergie, silencieux, d'entretien réduit et d'utilisation simple. Les thermoéléments, en raison de leurs qualités s'intègrent aisément dans la conception de tels systèmes. Ils peuvent même être à la base de nouveaux dispositifs. Les Professeurs Hubert et Stanislas Scherrer de l'Ecole des Mines de Nancy, développent actuellement un nouvel axe de recherche portant sur la conception et la réalisation de dispositifs utilisant la thermoélectricité.

### **Un travail de modélisation original**

L'étude du couplage thermique entre les modules thermoélectriques pour lesquels la puissance thermique utile est fonction des températures des faces des modules, et le milieu adsorbant siège de phénomènes exothermiques, a été faite en réalisant un modèle informatique. Ce modèle prend en compte des isothermes non linéaires, une cinétique de transfert de matière et une non uniformité de la température des différents constituants le long de la colonne d'adsorption. Il permet de rendre compte assez fidèlement du comportement thermique, électrique et d'adsorption du dispositif expérimental.

### **Vers un renouveau de l'adsorption cyclique en zone**

Le système d'adsorption développé permet un contrôle précis et localisé de la température du composite adsorbant. Ce contrôle permet de fournir ou de prélever de la chaleur à l'endroit où cela doit être fait et donc de diminuer la consommation énergétique de l'ensemble. Cependant la connaissance de l'état de la colonne ne peut se faire qu'au prix de diverses mesures faites sur le procédé et d'une modélisation du système. Ces informations prises sur le système associées à la facilité et à la rapidité de contrôle des modules thermoélectriques permettent à l'aide d'un programme informatique, de réaliser, en consommant une faible quantité d'énergie, des séparations poussées avec des colonnes d'adsorption de faible longueur.

L'emploi de tels dispositifs paraît intéressant pour réaliser de l'adsorption cyclique en zone, procédé consistant à propager le long de la colonne des ondes de température ce qui entraîne dans certaines conditions, une augmentation importante de la séparation. En effet ces modules d'adsorption présentent la possibilité de modifier rapidement et localement la température d'un lit d'adsorption. Ces deux qualités sont recherchées pour réaliser de l'adsorption cyclique en zone.

L'une des spécificités des modules d'adsorption est la possibilité d'adapter les propriétés du milieu poreux au problème à résoudre. Ainsi, connaissant le débit total de fluide, la nature et la teneur de polluant il est possible de déterminer la conductivité thermique, la diffusivité thermique et le taux de graphite du composite formant la colonne d'adsorption.

### **De l'intensification à la compaction**

La réalisation de procédés compacts est intéressante à plus d'un titre. En effet, outre

les avantages liés à la réduction de la taille qui entraînent un investissement moindre, ces procédés mettent en jeu des quantités d'énergie et de matière moindres que des procédés classiques pour une opération donnée. Les procédés compacts sont basés sur une intensification des transferts de matière et de chaleur obtenue par l'utilisation de nouveaux dispositifs et matériaux et de l'informatique. A travers et au delà de la réalisation ponctuelle qui rend tangible et crédible ces idées, nous pensons avoir ouvert quelques voies de recherches prometteuses.

-o0o-

# Annexe I

## Thermodynamique irréversible

### I.1 Bilans

Nous allons écrire les bilans de matière, de quantité de mouvement et d'énergie totale pour un système constitué d'une phase homogène. Cette phase sera supposée être un fluide constitué de  $n$  constituants.

#### I.1.1 Forme générale du bilan différentiel d'une grandeur extensive

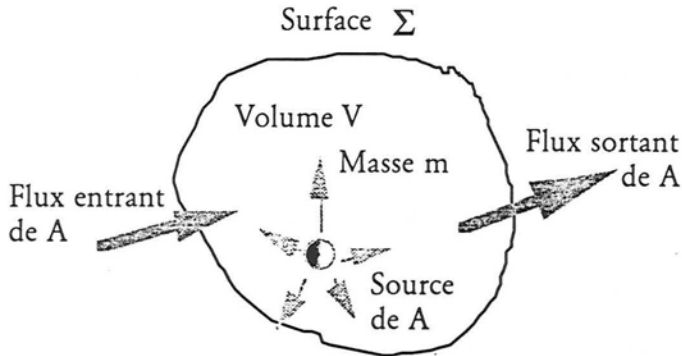


Figure I-1: Système thermodynamique considéré : une masse  $m$  de matière occupant le volume  $V$  et de surface  $\Sigma$ . Ce système est soumis à un flux d'une grandeur extensive  $A$  et contient une source de cette grandeur.

Soit  $A$  une grandeur extensive et  $a$  sa grandeur massique associée. Le bilan de conservation de  $a$  dans le volume  $V$  s'écrit :

(Accumulation de  $a$  dans  $V$ ) = (Flux de  $a$  à travers  $\Sigma$ ) + (Création de  $a$  dans  $V$ )

Soit en termes mathématiques :

$$\frac{\partial A}{\partial T} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_A + \sigma_A \quad (\text{I-1})$$

Ce qui donne en utilisant la densité massique de  $A$  dans l'équation et la vitesse

globale  $u$  :

$$\frac{\partial \rho a}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho a u) + \sigma_a \quad (I-2)$$

Considérons maintenant que le fluide au sein du volume  $V$  soit constitué de  $n$  constituants, chaque constituant vérifie l'équation précédente. Pour chaque constituant, on peut définir une masse volumique. La masse volumique totale de l'ensemble est :

$$\rho = \sum_{i=1}^n \rho_i \quad (I-3)$$

Chaque constituant a sa vitesse propre  $u_i$ . Nous pouvons alors définir une vitesse moyenne barycentrique  $u$  définie par :

$$\rho u = \sum_{i=1}^n \rho_i u_i \quad (I-4)$$

### 1.1.2 Bilan de masse

Comme il n'y a pas de création de masse dans le système, l'équation de conservation de la masse s'écrit :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho u) \quad (I-5)$$

Pour le constituant  $i$ , nous pouvons définir :

$$J_i = \rho_i (u_i - u) \quad (I-6)$$

$J_i$  est une densité de flux de diffusion par rapport à la vitesse barycentrique. L'équation (I-5) devient donc, pour le constituant  $i$  :

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_i u + J_i) \quad (I-7)$$

Tous les flux ne sont pas linéairement indépendants ; en effet, ils sont liés par :

$$\sum_{i=1}^n J_i = \sum_{i=1}^n \rho_i u_i - u \sum_{i=1}^n \rho_i = 0 \quad (I-8)$$

### 1.1.3 Bilan de quantité de mouvement

Le bilan de quantité de mouvement correspond à la forme locale de la seconde loi du mouvement de Newton :

$$\frac{d}{dt}(\mu u) = F \quad (\text{I-9})$$

F représente les forces agissant sur le système considéré. Les forces agissant sur un volume V sont de deux types :

Les forces volumiques  $F_i$  qui sont proportionnelles au volume V. Elles résultent d'un champ extérieur (exemples : la gravité, la force électromagnétique de Laplace-Lorentz, les forces inertielles).

- Les forces surfaciques qui sont proportionnelles à la surface S du volume V. Ce sont les forces de liaison du volume V avec les volumes l'entourant.

Le bilan de quantité de mouvement s'écrit :

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho u u + \tau) + \sum_{i=1}^n \rho_i F_i \quad (\text{I-10})$$

où  $\tau$  représente le tenseur des contraintes résultant des forces surfaciques agissant sur le volume V. Les  $F_i$  sont les forces extérieures de volume s'exerçant sur le volume V (par exemple la gravité  $F_g = g$ ).

### 1.1.4 Bilan d'énergie

Le premier principe de la thermodynamique, ou principe de conservation de l'énergie, stipule qu'il n'existe pas de source d'énergie.

En posant  $e_{\text{tot}}$  énergie massique totale, nous avons :

$$\frac{\partial \rho e_{\text{tot}}}{\partial t} = -\nabla \cdot J_{e_{\text{tot}}} \quad (\text{I-11})$$

L'énergie totale peut se décomposer en une somme de trois contributions :

$$e_{\text{tot}} = e_{\text{cin}} + e_{\text{pot}} + e_{\text{int}} \quad (\text{I-12})$$

L'énergie cinétique  $e_{\text{cin}}$  est lié aux mouvements effectifs du système se déplaçant avec la vitesse barycentrique u. L'énergie potentielle,  $e_{\text{pot}}$ , résulte de l'action des champs de forces extérieurs. L'énergie interne traduit l'énergie calorifique, l'énergie chimique et le travail des forces de pression.

### Bilan d'énergie cinétique

Le bilan d'énergie cinétique s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} \rho u^2 \right) = -\nabla \cdot \left( \frac{1}{2} \rho u^2 u + \tau u \right) + (\tau : \nabla u) + \sum_{i=1}^n \rho_i F_i u \quad (\text{I-13})$$

Dans le membre de droite, les deux termes de divergence représentent respectivement la convection et la conduction de l'énergie cinétique. Les autres termes (sources)



correspondent à l'énergie de déformation due au tenseur des contraintes, et au travail par unité de temps des forces extérieures.

### Bilan d'énergie potentielle

Le bilan d'énergie potentielle s'écrit pour un ensemble de forces extérieures conservatives et dérivant d'un potentiel :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) = -\nabla \cdot \left( \rho\phi\mathbf{u} + \sum_{i=1}^n \phi_i \mathbf{J}_i \right) - \sum_{i=1}^n \rho_i F_i \mathbf{u} - \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i F_i \quad (\text{I-14})$$

### Bilan d'énergie mécanique

En additionnant membre à membre les bilans d'énergie potentielle et cinétique, on obtient le bilan d'énergie mécanique :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} \rho \mathbf{u}^2 + \rho\phi \right) &= -\nabla \cdot \left( \rho \left( \frac{1}{2} \mathbf{u}^2 + \phi \right) \mathbf{u} + \tau \mathbf{u} + \sum_{i=1}^n \phi_i \mathbf{J}_i \right) \\ &+ (\tau : \nabla \mathbf{u}) - \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i F_i \end{aligned} \quad (\text{I-15})$$

### Bilan d'énergie interne

L'équation de bilan local d'énergie interne peut s'écrire sous la forme:

$$\frac{\partial \rho e_{\text{int}}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho e_{\text{int}} \mathbf{u} + \mathbf{J}_q) + \sigma_{e_{\text{int}}} \quad (\text{I-16})$$

Qui fait apparaître explicitement le terme de flux convectif<sup>1</sup> et un terme de flux conductif pour lequel est introduite la densité de flux de chaleur  $\mathbf{J}_q$ . En raison de la conservation de l'énergie totale, la source d'énergie interne doit être égale et de signe opposée à la source d'énergie mécanique, d'où :

$$\frac{\partial \rho e_{\text{int}}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho e_{\text{int}} \mathbf{u} + \mathbf{J}_q) - \tau : \nabla \mathbf{u} - \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i F_i \quad (\text{I-17})$$

#### 1.1.5 Bilans particulières

Il est possible d'écrire les bilans précédents sous la forme de bilans particulières. La dérivée particulière est définie par :

---

1. Ce flux convectif n'est pas nécessairement purement convectif et peut contenir des termes de diffusion de la matière.

$$\frac{Da}{Dt} = \frac{\partial a}{\partial t} + u \nabla a \quad (\text{I-18})$$

De plus, le bilan de masse multiplié par  $a$  est :

$$a \frac{\partial \rho}{\partial t} + a \nabla(\rho u) = 0 \quad (\text{I-19})$$

Ce qui donne, en multipliant l'équation de la dérivée particulaire par  $\rho$  et en lui ajoutant l'équation précédente :

$$\rho \frac{Da}{Dt} = \rho \frac{\partial a}{\partial t} + a \frac{\partial \rho}{\partial t} + a \nabla \rho u + \rho u \nabla a \quad (\text{I-20})$$

Soit après regroupement :

$$\rho \frac{Da}{Dt} = \rho \frac{\partial \rho a}{\partial t} + \nabla \rho u a \quad (\text{I-21})$$

Il est possible d'écrire, avec l'équation précédente et en posant  $\rho Y_i = \rho_i$  les différents bilans sous la forme :

$$\rho \frac{DY_i}{Dt} = -\nabla J_i \quad (\text{I-22})$$

$$\rho \frac{Du}{Dt} = -\nabla \cdot \tau + \sum_{i=1}^n \rho_i F_i \quad (\text{I-23})$$

$$\rho \frac{De_{int}}{Dt} = -\nabla \cdot J_q - \tau : \nabla u + \sum_{i=1}^n J_i F_i \quad (\text{I-24})$$

Ces trois équations sont écrites pour un système thermodynamique quelconque, nous allons les détailler pour certains cas particuliers.

## 1.2 Energie Interne

La différentielle totale de l'énergie interne est :

$$de_{int} = c_v dT + \left[ -p + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v, Y_i} \right] dv + \sum_{i=1}^n \mu_i dY_i \quad (\text{I-25})$$

Pour un gaz parfait nous avons

$$de_{\text{int}} = c_v dT + \sum_{i=1}^n \mu_i dY_i \quad (\text{I-26})$$

Dans les cas que nous étudions, il est plus judicieux de considérer l'enthalpie que l'énergie interne. L'enthalpie est définie par :

$$h = e_{\text{int}} + \frac{p}{\rho} \quad (\text{I-27})$$

Nous avons donc la différentielle totale de l'énergie interne :

$$de_{\text{int}} = dh - p d\left(\frac{1}{\rho}\right) - \frac{1}{\rho} dp \quad (\text{I-28})$$

Nous avons la différentielle totale de l'enthalpie :

$$h = c_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{T, Y_i} dp + \left(\frac{\partial h}{\partial Y_i}\right)_{T, p, Y_j} dY_i \quad (\text{I-29})$$

En posant l'enthalpie du constituant  $i$  :

$$h_i = \left(\frac{\partial h}{\partial Y_i}\right)_{T, p, Y_j} \quad (\text{I-30})$$

Nous avons :

$$\rho \frac{De_{\text{int}}}{Dt} = \rho c_p \frac{DT}{Dt} + \left[ \rho \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{T, Y_i} - 1 \right] \frac{Dp}{Dt} - p \nabla u + \sum_{i=1}^n h_i \frac{DY_i}{Dt} \quad (\text{I-31})$$

Or, pour un gaz parfait, nous avons :

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{T, Y_i} = \frac{1}{\rho} \left[ 1 - \frac{T}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] = 0 \quad (\text{I-32})$$

Nous avons donc, pour un mélange de gaz parfaits.

$$\rho \frac{De_{\text{int}}}{Dt} = \rho c_p \frac{DT}{Dt} - \frac{Dp}{Dt} - p \nabla u + \sum_{i=1}^n h_i \frac{DY_i}{Dt} \quad (\text{I-33})$$

### 1.2.1 Equations phénoménologiques

Les équations bilan établies précédemment ne forment pas un système complet. En effet, à chaque grandeur extensive est associé un terme de flux qui n'est pas connu a priori. Les équations phénoménologiques supposent que chaque composante d'un

flux peut être écrite comme une combinaison linéaire des composantes de toutes les forces thermodynamiques présentes.

Dans notre cas nous avons :

Pour le flux de chaleur dans le cas d'un milieu isotrope et pour un mélange binaire

$$J_q = -\lambda \nabla T - \rho_1 \mu_{1,1}^Y T D_D \nabla Y_1 \quad (I-34)$$

avec :

$$\mu_{1,1}^Y = \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial Y_1} \right)_{p, T, Y_2} \quad (I-35)$$

Le premier terme est un terme de conduction thermique. Le second est un terme de thermodiffusion.  $D_D$  est le coefficient de Dufour.

Pour le flux de matière, toujours dans les mêmes conditions :

$$J_q = -\rho Y_1 Y_2 D_T \nabla T - \rho D \nabla Y_1 \quad (I-36)$$

$D_T$  est le coefficient de thermodiffusion de Soret. Les relations d'Onsager nous donnent :

$$D_D = D_T \quad (I-37)$$

### Coefficient de thermodiffusion

Le coefficient de thermodiffusion est très difficile à mesurer (Chavepeyer et Platten 1995). Des mesures ont été réalisées et les résultats sont regroupés dans le Tableau I-1.

Tableau I-1: Coefficients de diffusion et de thermodiffusion pour les liquides et pour les gaz.

Phase	D (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	D <sub>T</sub> (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
gaz	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-8</sup> à 10 <sup>-10</sup>
liquide	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-12</sup> à 10 <sup>-14</sup>

Le coefficient de thermodiffusion est mille à cent mille fois inférieur au coefficient de diffusion. Nous négligerons alors le terme de thermodiffusion dans tout ce qui suivra. Les flux de matière et de chaleur deviennent donc :

$$J_q = -\lambda \nabla T \quad (I-38)$$

$$J_q = -\rho D \nabla Y_1 \quad (I-39)$$

Pour le flux de contrainte surfacique apparaissant dans le bilan de quantité de matière, il nous faut développer le tenseur de contrainte. Lorsque le fluide considéré est en mouvement, il est de coutume de décomposer le tenseur des contraintes en deux parties :

$$\underline{\tau} = p \underline{1} + \underline{\Pi} \quad (I-40)$$

$\underline{1}$  est le tenseur unitaire et  $\underline{\Pi}$  représente le tenseur des contraintes visqueuses résultant des forces de friction.  $\underline{\Pi}$  se décompose en deux termes, l'un scalaire et l'autre en tenseur symétrique de trace nulle :

$$\underline{\Pi} = -\eta_v (\nabla u) \underline{1} - 2\eta (\nabla u)_0^s \quad (I-41)$$

où :

$\eta_v$  : viscosité de volume

$\eta$  : viscosité de cisaillement

Nous avons donc :

$$\underline{\tau} = p \underline{1} - \eta_v (\nabla u) \underline{1} - 2\eta (\nabla u)_0^s \quad (I-42)$$

Les équations phénoménologiques permettent de préciser les termes de densité de flux de chaleur, de diffusion et de contrainte dans les bilans de masse, de quantité de mouvement et d'énergie interne. Ces bilans s'écrivent donc, pour un mélange de deux gaz parfaits ou pour des solides incompressibles :

$$\rho \frac{DY_i}{Dt} = \nabla(\rho D \nabla Y_i) \quad (I-43)$$

$$\rho \frac{Du}{Dt} = -\nabla p + \eta \nabla^2 u + \left( \eta_v + \frac{1}{3} \eta \right) \nabla(\nabla u) \quad (I-44)$$

$$\rho c_p \frac{DT}{Dt} = \nabla(\lambda \nabla T) + \frac{DP}{Dt} - \sum_{i=1}^2 \nabla(\rho D \nabla Y_i) h_i + p \nabla u - \tau : \nabla u \quad (I-45)$$

soit après développement du tenseur des contraintes et simplifications :

$$\begin{aligned} \rho c_p \frac{DT}{Dt} = & \nabla(\lambda \nabla T) + \frac{DP}{Dt} - \nabla(\rho D \nabla Y_1) h_1 - \nabla(\rho D \nabla Y_1) h_1 \\ & + \eta_v (\nabla u)^2 + 2\eta (\nabla u)_0^s : (\nabla u)_0^s \end{aligned} \quad (8-1)$$

Les deux derniers termes du membre de droite représentent la contribution des frottements visqueux. Celle - ci n'est guère mesurable que dans les écoulements rapides, sièges de forts gradients. Nous négligerons donc ces termes.

$$\rho c_p \frac{DT}{Dt} = \nabla(\lambda \nabla T) + \frac{DP}{Dt} - \nabla(\rho D \nabla Y_1) h_1 - \nabla(\rho D \nabla Y_2) h_2 \quad (I-46)$$

## 1.3 Cas d'une phase adsorbée

### 1.3.1 Bilan de masse

Le bilan de masse de la phase adsorbée s'écrit :

$$\rho c_p \frac{DY_{lads}}{Dt} = \Phi_{ads} \quad (I-47)$$

### 1.3.2 Thermodynamique de la phase adsorbée

Considérons que la phase adsorbée est formée de  $m_s$  kilogrammes d'adsorbat et de  $m_a$  kilogrammes d'adsorbant. L'énergie interne massique est donc :

$$de_{int} = Tds - Pd v + \mu_a dY_a + \mu_s dY_s \quad (I-48)$$

En l'absence de corps adsorbé, cette même équation appliquée à l'adsorbant donne :

$$de_{int0a} = Tds_{0a} - Pd v_{0a} + \mu_{0a} dY_a \quad (I-49)$$

En soustrayant ces deux équations et en posant  $-\Phi = \mu_a - \mu_{0a}$  nous avons :

$$de_{int_s} = Tds_s - Pd v_s - \Phi dY_a + \mu_s dY_s \quad (I-50)$$

Si nous adoptons le point de vue de Gibbs ( $m_a$  kilogrammes d'adsorbant inerte thermodynamiquement vis-à-vis de l'adsorption), les différentes grandeurs extensives définies ci-dessus traduisent simplement les propriétés thermodynamiques de la phase adsorbée en l'absence de l'adsorbant.

### Pression d'étalement

Tout comme un gaz exerce une pression volumique sur les parois d'un récipient qui le contient, un corps adsorbé sur un solide exerce à la surface de celui-ci une pression appelée pression d'étalement ( $\pi$ ), directement reliée au nombre de molécules adsorbées.

Cette pression peut être définie comme étant l'énergie fournie à l'extérieur lorsque la surface occupée par l'adsorbant s'accroît de  $dA$  :

Elle s'exprime donc par :

$$\pi = \frac{\partial W}{\partial A} \quad (I-51)$$

Dans la relation (I-50),  $\Phi$  s'écrit :

$$\Phi = \mu_{0a} - \mu_a = \left( \frac{\partial e_{int0a}}{\partial Y_a} \right)_{s_{0a}, v_{0a}} - \left( \frac{\partial e_{int}}{\partial Y_a} \right)_{s, v, Y_s} = - \left( \frac{\partial e_{ints}}{\partial Y_a} \right)_{s_s, v_s, Y_s} \quad (I-52)$$

$\Phi$  est donc la variation d'énergie interne de la phase adsorbée induite par l'étalement de l'adsorbat sur ou dans le solide. Si l'adsorption est "surfacique", l'aire  $A$  occupée par l'adsorbat est directement proportionnelle à la masse adsorbée  $m_a$ . On peut écrire dans ce cas :

$$\Phi dY_a = \pi dA \quad (I-53)$$

### Bilan d'énergie interne

En utilisant la pression d'étalement, l'énergie interne s'écrit, en négligeant le volume de la phase adsorbée devant le volume de la phase gaz :

$$de_{int} = T ds_s - \pi dA \quad (I-54)$$

En exprimant la différentielle de l'énergie interne en fonctions des variables  $T$  et  $v$ , par analogie avec un fluide, nous avons :

$$de_{int_s} = c_v dT + \left[ -\pi + T \left( \frac{\partial \pi}{\partial T} \right)_{A, Y_s} \right] dA + \mu_s dY_s \quad (I-55)$$

Dans le cas de la loi de Henry, ou des isothermes de Langmuir, de Volmer ou de Van der Waals, la pression d'étalement vérifie une équation du type :

$$\pi \cdot f(A) = R M_s T Y_s \quad (I-56)$$

Nous avons donc :

$$T \left( \frac{\partial \pi}{\partial T} \right)_{A, Y_s} = \pi \quad (I-57)$$

d'où :

$$de_{int_s} = c_v dT + \mu_s dY_s \quad (I-58)$$

La phase adsorbée est supposée incompressible, nous pouvons donc assimiler capacité calorifique à volume constant et capacité calorifique à pression constante.

Nous avons donc le bilan d'énergie interne pour la phase adsorbée

$$\rho c_p \frac{DT}{Dt} + \rho h_s \frac{DY_s}{Dt} = -\nabla J_s \quad (\text{I-59})$$

## 1.4 Cas de la thermoélectricité

Nous allons envisager maintenant une situation dans laquelle survient un couplage entre un courant électrique et une diffusion de chaleur par conduction. Nous allons nous limiter un solide isotrope non polarisé au sein duquel ne se déroule aucune réaction chimique. nous admettrons en outre que le courant électrique résulte uniquement du mouvement d'un seul type de charges électriques élémentaires<sup>2</sup>. Enfin le milieu conducteur n'est soumis à l'action d'aucun champ extérieur autre que le champ électrique E.

### 1.4.1 Relations phénoménologiques

Dans le domaine linéaire, les relations entre flux et forces sont (Vidal et al 1994) :

$$J_q = L_{qq} \nabla T^{-1} + \frac{L_{qe}}{T} E \quad (\text{I-60})$$

$$I = L_{eq} \nabla T^{-1} + \frac{L_{ee}}{T} E \quad (\text{I-61})$$

Le théorème d'Onsager nous donne :

$$L_{eq} = L_{qe} \quad (\text{I-62})$$

Dans la pratique, les grandeurs mesurées nous donnent le système flux forces suivant, différent du précédent.

$$J_q = -\lambda \nabla T + \pi I \quad (\text{I-63})$$

$$E = -\alpha \nabla T + RI \quad (\text{I-64})$$

Nous pouvons remarquer qu'en l'absence de gradient thermique, l'équation (I-63) montre l'existence d'un flux de chaleur proportionnel au courant électrique : l'effet Peltier. L'équation (I-64) en l'absence de courant électrique met en évidence une différence de potentiel proportionnelle au gradient thermique : l'effet Seebeck utilisé dans les thermocouples.

Par identification, avec les coefficients des équations (I-60) et (I-61) nous avons :

La conductivité thermique

---

2. Telles que des électrons, des ions, des "trous" suivant le cas.



$$\lambda = \frac{1}{T^2} \left( L_{qq} - \frac{L_{qe} L_{eq}}{L_{ee}} \right) \quad (I-65)$$

La résistance électrique

$$R = \frac{T}{L_{ee}} \quad (I-66)$$

Le coefficient de Peltier

$$\pi = \frac{L_{qe}}{L_{ee}} \quad (I-67)$$

Le coefficient de Seebeck

$$\alpha = -\frac{1}{T} \frac{L_{eq}}{L_{ee}} \quad (I-68)$$

La relation (I-62) permet d'obtenir une relation entre le coefficient de Peltier et de Seebeck :

$$\pi = -\alpha T \quad (I-69)$$

#### *1.4.2 Chaleur de Thomson*

Nous avons le bilan d'enthalpie :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) = \nabla(\lambda \nabla T) - T \nabla \cdot \left( \frac{\pi I}{T} \right) + R I^2 \quad (I-70)$$

Celui-ci est constitué de trois termes : le premier la conduction thermique, le troisième l'effet Joule. Le second est une contribution liée au couplage thermoélectrique. En régime permanent, ce terme s'écrit :

$$-T \nabla \cdot \left( \frac{\pi I}{T} \right) = -I \cdot \left[ (\nabla \pi)_T + \left( \frac{\partial \pi}{\partial T} - \frac{\pi}{T} \right) \nabla T \right] \quad (I-71)$$

Cette expression montre que la chaleur associée au couplage thermoélectrique comporte une double origine :

- d'une part, une inhomogénéité du conducteur (ou du système) considéré qui même en l'absence de gradient de température, suffit à elle seule  $((\nabla \pi)_T \neq 0)$  à produire un dégagement de chaleur. C'est le phénomène là qui constitue l'effet Peltier proprement dit.
- d'autre part, dans un conducteur parfaitement homogène  $((\nabla \pi)_T = 0)$ , un processus qui découle de l'interaction entre le courant électrique  $I$  et gradient de

température  $\bar{V}T$ . Le dégagement de chaleur correspondant s'appelle la chaleur de Thomson. C'est une grandeur directement accessible à l'expérience. Grâce à sa mesure, on peut donc caractériser un matériau par le paramètre  $\tau$  connu sous le nom de coefficient de Thomson :

$$\tau = \frac{\pi}{T} - \frac{\partial \pi}{\partial T} = T \frac{\partial \alpha}{\partial T} \quad (1-72)$$

## Nomenclature

### Grandeurs dimensionnelles

A	grandeur extensive	
A	surface d'adsorbant	m <sup>2</sup>
a	grandeur extensive massique associée à A	
c <sub>v</sub>	chaleur spécifique massique à volume constant	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
c <sub>p</sub>	chaleur spécifique massique à pression constante	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
D	coefficient de diffusion	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
D <sub>T</sub> , D <sub>D</sub>	coefficient de thermodiffusion	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
E	potentiel électrique	V
e	densité massique d'énergie	J.kg <sup>-1</sup>
F	force	N
h	enthalpie	J.kg <sup>-1</sup>
I	intensité électrique	A
J	densité de flux de diffusion	kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>
L	coefficient des relations linéaires flux forces	-
M	masse molaire	kg.mol <sup>-1</sup>
m	masse	kg
p	pression	Pa
R	résistance électrique	Ω
R	constante des gaz parfaits	8,314 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
T	température absolue	K
t	temps	s
u	vitesse barycentrique	m.s <sup>-1</sup>
V	volume	m <sup>3</sup>
W	densité d'énergie massique	J.kg <sup>-1</sup>
Y	fraction massique	-
<u>1</u>	tenseur unitaire	-

*Symboles grecs*

$\alpha$	coefficient de Seebeck	$V.K^{-1}$
$\Phi$	densité de flux de matière	$kg.m^{-3}.s^{-1}$
$\Phi$	variation d'énergie interne de la phase adsorbée	$J.kg^{-1}$
$f$	densité de force conservative	$N.m^{-3}$
$h$	viscosité	$Pa.s$
$l$	conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
$m$	potentiel chimique	$J.kg^{-1}$
$P$	tenseur de contraintes visqueuses	$N.m^{-2}$
$p$	pression d'étalement	$Pa$
$p$	coefficient de Peltier	$V$
$\rho$	masse volumique	$kg.m^{-3}$
$\sigma$	source de grandeur A	
$\Sigma$	surface	$m^2$
$\tau$	tenseur de contraintes des forces surfaciques	$N.m^{-2}$
$\tau$	coefficient de Thomson	$V.K^{-1}$

*Indices*

1,2	phase 1 et 2 dans le cas biphasique.
a, ads	phase adsorbée
ee, eq, qe, qq	indices des coefficients flux force.
i	phase i
int	interne
n	nombre total de phases
q	chaleur
s	solide
tot	total

*Opérateurs*

$D$	dérivée partielle
$\nabla$	opérateur nabla

**Références**

- Chavepeyer G., Platten J.K. "Proposition d'une Nouvelle Méthode de Mesure du Coefficient de Soret aux Valeurs Positives", *JETC IV actes*, 27-28-29 Sep 1995, Nancy, pp 345-352.

Vidal C., Dewel G., Borckmans P., "Au-delà de l'équilibre", Collection  
Enseignement des Sciences, Hermann, 1994.

-o0o-

:

## Annexe II

### Programme de simulation

LE PROGRAMME de simulation adste (adsorption thermoélectrique) a été réalisé en langage C. Il en existe deux versions, une fonctionnant sous UNIX et l'autre sous MacOS. Ce programme utilise deux fichiers de données différents, l'un, `donnees.ini` rassemble des données thermiques et hydrodynamiques relatives aux corps entrants dans la composition de la colonne ; l'autre `simul2.ini` rassemble les données relatives au fonctionnement du procédé. Dans ces deux fichiers toute ligne vide ou commençant par le caractère "\*" sont considérées par le programme comme des commentaires et sont donc ignorées.

#### II.1 Fichier `donnees.dat`

Ce fichier rassemble les données électriques, thermique et hydrodynamiques relatives aux corps présents dans le système. Ainsi nous avons par exemple pour les modules thermoélectriques

```

Thermoelement
* grandeurs thermoelectriques et caracteristiques
du module
* coefficient Seebeck
22224e-9 930.6e-9 -0.9905e-9
* resistivite electrique
5112e-10 163.4e-10 0.6279e-10
* facteur de forme
0.00296
*nombre de couples thermoelectriques
127

```

Toutes les unités sont dans des unités du Système International. Les trois valeurs numériques relatives au coefficient Seebeck correspondent aux facteurs du polynôme de degré deux décrivant les variations de ce coefficient en fonction de la température absolue. Ces valeurs ont été calculées à partir de celles du formulaire technique du fabricant.

Pour les gaz et les solides entrant dans la composition du système, la structure et l'ordre des grandeurs est la même. Nous avons d'abord le nom du corps<sup>1</sup> puis la masse molaire pour un gaz et la masse volumique pour un solide. Viennent en suite la capacité calorifique massique et la conductivité thermique du corps. Pour un

1. Attention, le langage C permet de faire la différence entre majuscules et minuscules contrairement au FORTRAN.

solide entrant dans la composition des modules thermoélectriques nous trouvons l'épaisseur de la couche de matériaux et la fraction de surface de thermoélément. Cette fraction de surface représente la surface occupée par le matériau dans le thermoélément rapportée à la surface des plaques de céramiques prise comme référence. Cette fraction est estimée d'après les dimensions géométriques du corps considéré. Les données des géométriques et thermiques des corps constituant les modules thermoélectriques ont été mesurées par Leong et Martorana au début des années 80 (Leong and Martorana 1980).

Dans le cas d'un solide nous avons :

```
Semiconducteur
* module thermoelectrique
* masse volumique kg/m3
3800
* capacite calorifique J/kgK
543.4
* conductivite thermique W/m.K
62605e-4 -277.7e-4 0.4131e-4
* epaisseur m
1.6e-3
* fraction surface thermoelement
0.27
```

Dans le cas d'un gaz le fichier indique sa viscosité à 25°C :

```
air
* masse molaire kg/mol
29e-3
* capacite calorifique J/kgK
1003.2
* conductivite thermique W/m.K
0.025
* viscosite Pa.s
1.8e-5
```

L'ordre des grandeurs relatives à chacun des corps ne peut être changé, il n'est pas possible en effet d'inverser par exemple l'ordre entre la masse volumique et la conductivité thermique d'un corps. Cependant l'ordre d'apparition des corps dans le fichier est sans importance et peut être modifié Il est tout à fait envisageable de mettre au début du fichier les données relatives aux gaz.

---

## II.2 Fichier simul2.ini

Le fichier simul2.ini rassemble à la fois des données relatives au procédé et au programme de calcul. La plupart des grandeurs présentes dans ce fichier sont explicitées par la ligne de commentaire les précédant. Cependant, certaines doivent être précisées car elles n'apparaissent pas explicitement dans le modèle et les simulations réalisées.

Ainsi, la durée représente l'intervalle de temps sur lequel le programme va calculer les paramètres du modèle. Le nombre de points représente le nombre de points calculés par le programme sur l'intervalle de simulation. Dans le fichier présenté, nous utilisons 4000 points pour une durée de 20000 secondes ce qui représente un résultat calculé toute les 5 secondes.

Les coefficients de l'isotherme de Langmuir Freundlich  $k_1, k_2, k_3, k_4$  et  $k_5$  sont les coefficients notés A, B, C, D et n au Chapitre 4.

Le nombre d'intervalles sur z correspond à la discrétisation spatiale de la colonne d'adsorption, partie contenant du charbon actif, du gaz et du graphite, pour la méthode des éléments finis.

Les données suivantes sont relatives au mélange gazeux et aux particules et permettent l'évaluation des différents nombres adimensionnels du modèle.

Les dernières données se rapportent au procédé lui même avec les consignes de température pour l'adsorption et la désorption, les durées des ces deux phases et le nombre de colonnes utilisées en série et leur déphasage relatif. Ce fichier permet de simuler des opérations d'adsorption cyclique en zone avec un maximum de cinq zones. Il est possible de se limiter à l'étude d'une seule colonne et ainsi de se limiter au cas étudié dans cette étude.

```
* Fichier de donnees simul.ini
* longueur colonne
0.085
* diametre m
0.058
* fraction volumique graphite
0.25
* porosite lit
0.45
* porosite intragranulaire
0.5
* Pression sortie Pa
101325
* Temperature entree K
298
* Debit ads m3/s
30e-6
* Duree s
20000
* Nombre de points
4000
* Masse volumique apparente charbon kg/m3
388
* Isotherme Langmuir Freundlich CO2/Elorit
* k1
13.5969132
* k2
```



```

-1.2452e-2
* k3
0.00020252
* k4
1.8299e4
* k5
1.37116456
* Constante cinétique s-1
0.25
* Nombre intervalles sur z
40
* Fraction volumique CO2 entrée %
0.2
* capacité calorifique J.kg-1K-1
1000
* conductivité thermique Wm-1K-1
0.065
* Viscosité gaz Pa.s
2e-5
* diamètre particules m
1.42e-3
* Consigne Température froid degC
-10
* Consigne Température chaud degC
60
* Temps ads s
900
* Temps des s
400
* nombre de colonnes (inférieur à 5)
5
* déphasage entre colonnes s
-400

```

---

### II.3 Utilisation du programme

Le programme de simulation permet de modéliser une ou plusieurs colonnes d'adsorption disposées en série et pouvant présenter un déphasage dans les périodes d'adsorption et de désorption. Les conditions initiales du programme sont une colonne d'adsorption à température uniforme égale à la température d'alimentation de gaz, saturée par le polluant. Le calcul des cycles d'adsorption - désorption commence toujours par une période d'adsorption<sup>2</sup>.

---

2. Pour la première zone dans une adsorption cyclique en zone.

### II.3.1 Utilisation

L'utilisation du programme est simple et consiste à modifier le fichier `simul2.ini` pour obtenir les conditions de simulation souhaitées et à lancer le programme. Celui-ci enregistre les résultats du calcul dans plusieurs fichiers et signale à l'utilisateur la fin du calcul. Il est possible d'arrêter l'exécution du programme en cours de calcul en utilisant les simultanément touches contrôle et c (`ctrl - c`) que se soit sous UNIX ou MacOS.

Les calculs réalisés par le programme sont assez importants et donc demandent un certain temps. Les temps de calculs dépendent des conditions opératoires décrites dans le fichier `simul2.ini`. Ils sont d'environ 2 minutes pour une colonne unique et pour 4000 points sur un Macintosh 6100/60. Dans le cas de cinq zones en série, ce temps est multiplié par cinq.

Pour faire fonctionner l'application, il est nécessaire que les fichiers `donnees.ini` et `simul2.ini` se trouvent dans le même dossier que l'application. Le programme crée six fichiers de résultats par zone d'adsorption. Les fichiers sont recréés à chaque lancement du programme et les fichiers antérieurs ne sont pas sauvegardés. Il est donc nécessaire de changer le nom des fichiers que l'on souhaite utiliser ultérieurement. En raison du nombre important de valeurs numériques sauvegardées, il est nécessaire de disposer de plusieurs dizaines de mégaoctets de livres sur le disque dur.

### II.3.2 Résultats

Les résultats des calculs sont sauvegardés dans six fichiers différents et ce pour chaque zone d'adsorption. Ces fichiers portent tous un nom codé du type `simulXA.dat` où X représente le numéro de la zone considérée (de 1 à 5) et A deux caractères caractérisant la type de données contenues dans le fichier. Les significations des différents caractères sont regroupés dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Caractères utilisés dans la désignation des fichiers de résultats.

Caractères	Signification
a	quantité adsorbée
c	fraction molaire CO <sub>2</sub>
t1	température graphite <sup>a</sup>
t2	température gaz
t3	température charbon actif
s	fichier résumé

a. Ce fichier contient aussi les températures des modules thermoelectriques.

Le fichier résumé regroupe les intensités et tensions aux bornes des modules thermoélectriques et la fraction molaire de  $\text{CO}_2$  en sortie de colonne.

Tous les fichiers de résultats comportent dans une première colonne le temps et dans les autres la grandeur calculée en partant de l'entrée de la colonne.

### Valeurs renvoyées par le programme

Le programme évalue à chaque lancement les différentes grandeurs adimensionnelles nécessaires aux calculs. Dans le cas d'un débit de  $30 \text{ ml.s}^{-1}$  d'un mélange contenant 30% de  $\text{CO}_2$  à  $25^\circ\text{C}$ , nous obtenons à l'écran :

#### Transferts de matière

Peclet matériel	= 163.361
Schmidt	= 4074.67
Coef de dispersion axiale	= $1.86012 \times 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
Stanton matériel	= 1.08804
NUT matériel	= 528.697

#### Transferts de chaleur

Reynolds particule	= 0.920846
Prandtl	= 0.307692
Peclet thermique	= 12.9145
Nusselt	
Nusselt graphite	= 7
Nusselt grain	= 4.42795
Stanton thermique	
Stanton th graphite	= 35.4563
Stanton th grain	= 651.502
Coefficient d'échange thermique	
Coef échange g/gr	= $4.68696 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
Coef échange g/ch	= $240.107 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
Nombre de Biot	
Biot	= 0.681904
Nombre d'Unités de Transfert	
NUT thermique graphite	= 70.3012
NUT thermique charbon	= 316575
Nombre adsorption	= 8.60318
Nombre adimensionnel Jou	= 17027.4
Nombre adimensionnel Pel	= 911.367

Nous pouvons remarquer que pour les transferts de matière, le nombre de Peclet est assez élevé, ce qui se retrouve dans les écoulements piston sans dispersion axiale. En ce qui concerne les transferts thermiques, le coefficient d'échange entre le gaz et les grains ( $240,1 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ) est très supérieur à celui entre le gaz et le graphite ( $4,7 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ). Cette différence est à l'origine de la différence de température entre le graphite et le gaz.

## Références

Leong H.T. and Martorana R.T. "Finite - Element Thermal Stress Analysis of a Thermoelectric Cooler", 1980, *The 3th International Thermoelectric Energy Conversion*, pp 86 - 91.

-o0o-



---

 INDEX
 

---

 A
 

---

Acquisition .....	86	Adsorption cyclique en zone .....	180
Adsorption .....	19, 138, 146	Alimentation électrique .....	86

 B
 

---

Bilan de masse .....	98, 103	Bilans d'énergie interne .....	100, 104
Bilan de quantité de mouvement .....	99		

 C
 

---

Charbon actif .....	82	Compression .....	49
Chimisorption .....	19	Conductivité thermique .....	53, 63
Coefficient de dispersion axiale .....	115	Convection naturelle .....	153
Coefficient de transfert de matière .....	129	COP .....	160
Coefficient de transfert thermique .....	37, 116	Critère d'épuration .....	171
Colonne d'adsorption .....	80	Critère de séparation .....	142, 171
Composite .....	65		

 D
 

---

Déformation .....	58	Dioxyde de carbone .....	79
Désorption .....	138, 146	DPA .....	20
Diffusivité thermique .....	61		

 E
 

---

Echangeur thermique .....	85	Elution .....	129
Effets thermoélectriques .....	29	Equation d'Ergun .....	104

 G
 

---

Graphite expansé .....	48
------------------------	----

 I
 

---

Isothermes .....	19
------------------	----

 K
 

---

Kelvin .....	31
--------------	----

---

**L**

---

Langmuir - Freundlich 83

Liquide de refroidissement 154

---

**M**

---

Masse volumique locale ..... 50    Module thermoélectrique .33, 85, 110, 177

---

**P**

---

Peltier .....	30	Physisorption .....	19
Percée .....	129	Programme de simulation .....	127
Perméabilité .....	54	PSA .....	20
Perte de charge .....	151		

---

**R**

---

Régulation ..... 86    Rendement énergétique .....172

---

**S**

---

Seebeck ..... 29

---

**T**

---

Temps caractéristique .....	24, 66	Thermocouples .....	86
Temps stœchiométrique .....	130	Thomson .....	31
TestPoint .....	87	TSA .....	20

---

 INDEX DES AUTEURS
 

---

 A
 

---

Abbott G.L. ....	76	Alkire R.C. ....	182
------------------	----	------------------	-----

 B
 

---

Baker B. ....	180	Borckmans P. ....	209
Barile R.G. ....	122	Börger G.G. ....	21
Basmadjian D. ....	21	Buist R.J. ....	41
Bauer T.H. ....	47	Busbice M.E. ....	182
Bergsman K.H. ....	188	Butler C.P. ....	76
Blum D.E. ....	188		

 C
 

---

Carmichael K.R. ....	26	Chen K. ....	41
Carter J.W. ....	21	Chilton T.H. ....	121
Chalfen J.B. ....	76	Choisier A. ....	76
Chavepeyer G. ....	208	Chu C. ....	188
Chen A.Q. ....	21	Colburn A.P. ....	117

 D
 

---

Dan H.K. ....	25	Dore J.C. ....	182
De Witt D.P. ....	153	Douss N. ....	47
Degiovanni A. ....	119	Drapier C. ....	76
Deltour A. ....	26	Duquenne P. ....	22
Dewel G. ....	209		

 E
 

---

Edwards M.F. ....	115	Eisinge R.S. ....	182
Eiden U. ....	21	Entezam B. ....	41

 F
 

---

Fabre F. ....	22	Friday D.K. ....	21
Foo S.C. ....	182		

 G
 

---

Galev V. ....	121	Germerdon R. ....	21
German R.M. ....	75	Germerdonk R. ....	27



Ginde V.R. ....	182	Gupta R. ....	180
Granger J. ....	27	Gurgel J.M. ....	76
Grevillot G. ....	27, 182	Gwilliam E. ....	41
Guilleminot J.J. ....	47		

---

**H**


---

Hashin Z. ....	53	Hougen O. A. ....	122
Heckel R.W. ....	49		

---

**I**


---

Incropera F.P. ....	153	Ioffe A.F. ....	31
---------------------	-----	-----------------	----

---

**J**


---

Jacob P. ....	183	Jonas A. ....	26
Jenkins R.J. ....	76		

---

**K**


---

Kagney S. ....	119	Knaebel K.S. ....	157
Kaviany M. ....	53	Kokudai T. ....	122
Kelly T.W. ....	26	Koyama H. ....	122
Kiya F. ....	119	Kramers H. ....	117

---

**L**


---

Lacoste G. ....	26	Lee Y.N. ....	41
Larson S.M. ....	26	Leong H.T. ....	212
Le Cloirec P. ....	27	Littman H. ....	118
Le Van M.D. ....	26	Lordgooei M. ....	22

---

**M**


---

Marshall W.R. ....	122	Meunier F. ....	75
Martorana R.T. ....	212	Midoux N. ....	45, 54
Matsuura K. ....	41	Minelli-Figueira M.E. ....	21
Mauran S. ....	76	Mitrovic M. ....	27
Mazet N. ....	76	Mocho P. ....	22
Melcor ....	41, 91	Musaka K. ....	121

---

**N**


---

Nagao J. ....	121	Nakayama A. ....	116
---------------	-----	------------------	-----

---

Nelson C.W. ....	182	Norit. ....	91
------------------	-----	-------------	----

## O

---

Ogawa Y. ....	121
---------------	-----

## P

---

Parker W.J. ....	76	Pigford R.L. ....	145, 180
Pascal P. ....	59	Platten J.K. ....	208
Peltier J.C.A. ....	30	Proulx D. P. ....	25
Petkovska M. ....	22	Pulsifer A.H. ....	122
Petzolt L.R. ....	127		

## R

---

Ramaswami D. ....	122	Rood M.J. ....	26
Richardson J.F. ....	115	Ross J.W. ....	189

## S

---

Sakai M. ....	121	Shtrikman S. ....	53
Sasa N. ....	121	Silarski D.F. ....	188
Schlickling P.M. ....	41	Spinner B. ....	59
Schlünder E.U. ....	26, 44	Spokojny M. ....	121
Schumann T.E.W. ....	118	Stanley-Wood N.G. ....	49
Seebeck T.J. ....	29	Stockholm J.G. ....	34
Shih T.T. ....	182	Sweed N.H. ....	188

## T

---

Tanaka T. ....	121	Tondeur D. ....	27, 188
Test Point. ....	91	Tsai M.C. ....	183
Thomson W. ....	31		

## V

---

Van Der Vlist E. ....	183	Vidal C. ....	209
-----------------------	-----	---------------	-----

## W

---

Wakao N. ....	119	Wankat P.C. ....	26, 183
Wang A. ....	26		
Wang S.S. ....	188		
Wanka P.C. ....	21		

**Y**

---

Yang R.T. ....121      Yoshida R. ....117

**Z**

---

Zehner P. ....44

-o0o-

## GLOSSAIRE

### **Adsorption**

Changement de concentration à une interface du fait de l'intervention de forces superficielles.

### **Adsorbat**

Produit adsorbé.

### **Adsorbant**

Se dit d'une substance qui en adsorbe une autre, désigne les substances servant à garnir les colonnes chromatographiques.

### **Alumine activée**

Adsorbant à base d'alumine présentant une résistance à la température et à la pression supérieure à celle des gels de silice.

Applications :

Séchage de gaz, de solvants organiques et d'huiles.

Élimination de HCl dans H<sub>2</sub>.

### **Charbon actif**

Charbon de bois ou de tourbe spécialement traité pour accroître ses propriétés d'adsorption de gaz.

Applications :

Purification de l'eau, extraction de l'azote dans l'air, captage de COV dans l'air, décoloration des sirops de sucre et de mélasse.

### **Conductivité thermique apparente**

Moyenne volumique de la conductivité thermique locale utilisée pour les milieux poreux saturés en supposant un équilibre thermique local entre le solide et le fluide.

### **COV**

Composé organique volatil.

### **Eluant**

Fluide ou mélange de fluides servant à pratiquer l'élution.

### **Elution**

Destruction par un fluide dissolvant convenable d'un produit d'adsorption.

### **Équilibre thermique local**

Cas où la différence de température entre le solide et le fluide est plus petite que la plus petite différence de température dans le système au niveau d'un volume

élémentaire.

### **Gel de silice**

Adsorbant fabriqué à partir d'une solution colloïdale de silice, présente des propriétés hydrophiles.

Applications :

Séchage de gaz, de solvants organiques et d'huiles.

### **Isotherme**

Courbe expérimentale donnant le volume de gaz adsorbé sur un solide à une température donnée en fonction de la pression.

### **Matrice ou matrice solide**

Structure solide présentant des cavités tant dans son volume qu'à sa surface ; structure solide dans un milieu poreux.

### **Matrice saturée**

Matrice entièrement emplie d'un unique fluide.

### **Module d'adsorption**

Le terme module d'adsorption recouvre dans notre cas les modules thermoélectriques, la colonne d'adsorption, et le circuit d'eau.

### **Perçage**

Lorsque le front de saturation atteint les dernières couches du lit, l'effluent laisse apparaître du polluant. On appelle point de perçage (en anglais : breakthrough point) le point où l'on décèle les premières traces de polluant (point défini par exemple par la valeur du temps, de fluide passé ou de concentration maximale admissible de polluant dans le mélange gazeux).

### **Porosité**

Rapport du volume de vide au volume total (solide et vide).

### **Surface spécifique**

Surface des pores par unité de volume de milieu poreux.

### **Thermobalance**

Dispositif permettant d'enregistrer en fonction de la température ou du temps les variations de masse d'une substance chauffée, refroidie ou maintenue à température constante, dans l'air, sous pression réduite, dans un gaz, sous pression élevée.

### **Tortuosité**

rapport entre la distance effectivement parcourue entre deux points par le fluide et la distance géométrique entre ces deux points.

## Zéolithe

Aluminosilicates cristallisés dont la structure unitaire consiste en un assemblage tétraédrique d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) et d'oxyde d'aluminium ( $\text{AlO}_2$ )

*Applications :*

Oxygène de l'air, séchage de gaz, purification de l'hydrogène, récupération du  $\text{CO}_2$ ...

-o0o-

;

## RÉSUMÉ

Cette thèse présente un nouveau procédé d'adsorption modulée en température basé sur l'utilisation d'éléments thermoélectriques à effet Peltier et d'un nouveau composite adsorbant comprenant du graphite expansé recomprimé. Le contexte de ce travail est la recherche de petits dispositifs compacts et souples adaptés à des installations embarquées.

L'adsorption de gaz sur charbon actif provoque un dégagement de chaleur, qui en augmentant la température du milieu poreux, défavorise celle-ci. Inversement la désorption ne peut se faire que par un apport important de chaleur. Dans les systèmes classiques de séparation, le milieu poreux n'est pas refroidi pendant l'adsorption et est régénéré par circulation de vapeur d'eau ou de gaz chaud. L'étape de régénération prend en général 4 à 6 heures. Le refroidissement du lit après régénération est long du fait de la faible conductivité thermique des milieux poreux. Ces systèmes comportent en général deux colonnes d'adsorption fonctionnant l'une en adsorption et l'autre en désorption. La taille des colonnes doit être suffisante pour que la colonne en phase d'adsorption ne soit pas saturée pendant la régénération de l'autre. Ces tailles importantes utilisent une grande quantité de matériaux adsorbants et ne facilitent pas les transferts de chaleur et de matière.

La combinaison de graphite expansé naturel recomprimé avec un composé adsorbant tel que du charbon actif, permet d'obtenir un composite présentant à la fois des propriétés d'adsorption, et des propriétés de transfert de chaleur. Associé à des modules thermo-électriques, ce nouveau matériau permet d'envisager une intensification des transferts de chaleur et de matière en vue d'obtenir des installations plus compactes et des cycles thermiques rapides d'adsorption. Le nouveau composite fabriqué présente en effet une conductivité thermique six cent fois supérieure à celle d'un lit de charbon actif classique et une diffusivité thermique proche de celle du laiton pour une perte de capacité d'adsorption d'environ 20%, et cela sans diminution de la perméabilité.

Les modules thermoélectriques, pompes à chaleur sans pièces mobiles, permettent de refroidir le milieu poreux pendant la période d'adsorption et ainsi d'augmenter la quantité de matière adsorbée, et de chauffer celui-ci par simple inversion du sens du courant électrique pour la régénération. Les résultats obtenus avec le montage réalisé montrent que des cycles d'adsorption/désorption d'une dizaine de minutes au lieu d'une dizaine d'heures pour des procédés classiques, sont réalisables.

Cette étude porte à la fois sur une étude expérimentale expérimentaux et des résultats de simulation. Les expériences cycliques sont des essais d'orientation et d'évaluation. Ils portent sur l'adsorption de dioxyde de carbone mélangé à de l'hélium en écoulement unidirectionnel.

La modélisation de ce système prend en compte, outre les mécanismes habituels de l'adsorption non isotherme, le couplage thermique bilatéral avec les modules à effet Peltier. En effet, la chaleur d'adsorption et le transfert thermique entre le milieu adsorbant et l'élément Peltier influencent le fonctionnement de ce dernier.

Les simulations permettent d'évaluer les performances d'un tel système en mode d'adsorption cyclique en zones, c'est à dire le fonctionnement de plusieurs modules placés en série sur l'écoulement du gaz, mais déphasés dans un cycle de



fonctionnement. Ce mode de fonctionnement est bien adapté à la dynamique de ces modules, et permet d'amplifier la séparation.

## ABSTRACT

This thesis presents a new rapid adsorption process of thermal swing adsorption (RTSA) using thermoelectric devices and a new graphite-based adsorbent. One of the objectives of this work is the realization of small compact shipped systems of gas treatment.

Gas adsorption is an exothermic process in which, when the adsorbent temperature is increased the amount adsorbed is reduced. On the other hand, heat is needed for desorption. In classical processes steam or hot gases are used to regenerate the bed. The heating, the drying and the cooling of the bed using gas usually take a long time, resulting in large cycle times and high adsorbent inventory. Conductive heating using heat transfer surfaces is limited by the low thermal conductivity of granular adsorbents.

The process presented here is based on the use of thermoelectric devices to heat or to cool rapidly the adsorption bed and on a new high thermal conductivity adsorbent to distribute quickly this heat along the bed.

The adsorbent with high thermal conductivity is made of sheets of compressed natural exfoliated graphite and layers of activated carbon or molecular sieves. The thermal conductivity of this composite is about six hundred times higher than the conductivity of activated carbon without graphite. The graphite fills 20% of the total volume and doesn't decrease the permeability of the porous medium.

The thermoelectric devices are heat pumps without moving parts. They are used to cool the bed during the adsorption stage, thus increasing the quantity adsorbed. By switching the electric current, the bed is heated for regeneration. Experimental results show that cycles of adsorption/desorption of about ten minutes are feasible. This article presents experimental and simulation results on the adsorption of carbon dioxide in helium. The modelization takes into account the usual mechanisms of equilibrium and heat and mass transfer kinetics in adsorption. Those are coupled with the specific dynamic behaviour of the thermoelectric devices.



AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur SPINNER Bernard, Professeur, Université de Perpignan,  
Monsieur BARON Gino V., Professeur, Université de Bruxelles (Belgique).

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur BONNISSEL Marc

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :


"Adsorption de gaz modulée en température par des éléments".


en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : "GÉNIE DES PROCÉDÉS"

Fait à Vandoeuvre le, 17 Septembre 1997  
Le Président de l'I.N.P.L.,

  
J. HARDY



INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE  
LORRAINE  
NANCY

NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDOEUVRE CEDEX

Service Commun de la Documentation  
INPL  
Nancy-Brabois

TEL 33/83.59.59.59  
FAX 33/83.59.59.55



**Laboratoire des Sciences du Génie Chimique CNRS  
Institut National Polytechnique de Lorraine Nancy 1997**