



HAL
open science

Séparation membranaire de l'azote et de l'oxygène : application à la diminution des émissions d'oxydes d'azote des moteurs Diesel

Frédéric Lagreze Lagrèze

► **To cite this version:**

Frédéric Lagreze Lagrèze. Séparation membranaire de l'azote et de l'oxygène : application à la diminution des émissions d'oxydes d'azote des moteurs Diesel. Génie des procédés. Ecole Centrale Paris, 2010. Français. NNT : 2010ECAP0002 . tel-01130397

HAL Id: tel-01130397

<https://theses.hal.science/tel-01130397v1>

Submitted on 11 Mar 2015

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.



École Centrale Paris
Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux
Grande Voie des Vignes, 92295 Chatenay-Malabry Cedex

**SÉPARATION MEMBRANAIRE
DE L'AZOTE ET DE L'OXYGÈNE
APPLICATION À LA DIMINUTION DES ÉMISSIONS
D'OXYDES D'AZOTE DES MOTEURS DIESEL**

THÈSE

Réalisée dans le cadre d'une Convention Industrielle de Formation par la
Recherche avec la société **Renault s.a.s**

Soutenue le 3 Février 2010 à l'École Centrale Paris par

Frédéric LAGRÈZE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES
(Spécialité : Génie des Procédés)

DIRIGÉE PAR :

M. Jean-Bernard Guillot	Professeur	ECP
M. Hervé Duval	Chef de Travaux	ECP

RAPPORTEURS :

M. Éric Favre	Professeur	INPL
M. José Sanchez	Directeur de Recherche CNRS	IEM

RESPONSABLE SCIENTIFIQUE EN ENTREPRISE :

M. Lomig Unger	Ingénieur de Recherche	Renault s.a.s
----------------	------------------------	---------------

EXAMINATEURS ET INVITÉS :

Mme Frédérique Battin-Leclerc	Directeur de Recherche CNRS	ENSIC
Mme Gladys Moréac	Ingénieur de Recherche	Renault s.a.s

PRÉSIDENT DU JURY :

M. Alain Jardy	Chargé de Recherche	École des Mines de Nancy
----------------	---------------------	--------------------------

Résumé / Summary

Résumé

La réduction des quantités d'oxydes d'azote (NO_x) émises par les véhicules équipés de motorisations Diesel représente une contrainte réglementaire exigeante pour les constructeurs automobiles. Aussi, afin de pouvoir proposer ces véhicules sur le marché, des systèmes de dépollution sont développés afin de limiter ces émissions. Une manière de diminuer les rejets de NO_x consiste à enrichir en azote l'air admis dans le moteur. Cet enrichissement peut être réalisé à l'aide d'un module membranaire de perméation gazeuse qui se compose de plusieurs centaines à plusieurs milliers de fibres creuses assemblées au sein d'une calandre. Notre étude s'est partagée en deux axes. Des travaux de modélisation et expérimentaux ont été conduits afin de caractériser et d'étudier les modules membranaires. Parallèlement, l'effet du dopage sur la réduction des émissions d'oxydes d'azote ainsi que l'impact de l'intégration d'un tel système sur la consommation en carburant ont également été étudiés.

Dans l'intention d'étudier un tel module membranaire, nous avons développé deux outils de modélisation numérique. Le premier est un modèle macroscopique du module en géométrie monodimensionnelle et en régime stationnaire. Il s'appuie sur la théorie des réacteurs idéaux du génie de la réaction chimique. Les écoulements dans les fibres et la calandre sont supposés de type piston et les résistances au transfert d'espèces liées à la diffusion en phase gazeuse sont négligées. La perte de charge à l'intérieur des fibres est calculée par la loi de Hagen-Poiseuille. Celle-ci est corrigée pour prendre en compte les vortex de Dean induits par l'enroulement des fibres. La perméabilité de la calandre est calculée à partir des travaux de Happel. La perméation des gaz à travers la membrane est décrite par le modèle de la solution-diffusion. Le second modèle est un modèle microscopique qui décrit les mécanismes de transfert dans une fibre unique et la portion de calandre qui l'entoure. En effet, Happel et Brenner ont montré que l'écoulement au travers d'un assemblage de cylindres peut être modélisé de façon satisfaisante en s'appuyant sur une cellule élémentaire constituée d'un cylindre et d'une enveloppe de fluide concentrique dont la surface externe est libre et indéformable. Nous considérerons, qu'au sein du module, le débit total se répartit uniformément entre les fibres. Ce modèle s'appuie sur la résolution, dans chaque compartiment (fibre et portion de calandre), de l'équation de continuité, des équations de Navier-Stokes et de l'équation de convecto-diffusion en géométrie axisymétrique. Un dispositif expérimental permettant de générer des rampes de pression et de débit en entrée d'un module membranaire et de mesurer en temps réel sa réponse a été mis en place au laboratoire. Le module utilisé a été fourni

par la société CMS. Dans un premier temps nous avons mesuré les perméances de l'azote et de l'oxygène à l'aide d'essais en gaz purs. Nous avons également déterminé les coefficients de la loi d'Arrhenius décrivant les variations des perméances avec la température. Dans un second temps, nous avons utilisé le dispositif pour enrichir de l'air en azote. Les résultats de ces essais ont été rassemblés sous forme d'abaques reliant le taux de récupération du module, la pression du gaz dans le rétentat et sa teneur en oxygène.

L'analyse des résultats expérimentaux à l'aide des modèles monodimensionnel et bidimensionnel montre que les perméances pour un mélange O_2 / N_2 sont en fait inférieures à celles mesurées en gaz pur pour chacun des deux gaz. Pour les compositions testées, il apparaît que cet effet est davantage marqué pour l'oxygène dont la perméabilité en mélange chute de 20 %. Le modèle 2D nous a permis de quantifier la plupart des phénomènes pouvant limiter les performances de séparation d'un tel module. Ainsi, la polarisation de concentration s'est avérée être faible et n'avoir de réel impact que pour des membranes de perméabilités élevées. Cet impact est essentiellement visible sur la composition du perméat. Le modèle 1D a été employée pour déterminer la taille du module nécessaire pour alimenter de façon optimale un moteur Diesel en air dopé en azote à hauteur de 82 %_{vol}. Il ressort qu'un module de 18,5 cm de diamètre et 38 cm de long est requis pour une membrane présentant une sélectivité de 3,3.

Par ailleurs, une étude numérique sur l'influence du dopage en azote a mis en évidence que la diminution des émissions d'oxydes d'azote provenait d'une diminution de la quantité d'azote réagissant lorsque le dopage est accru. Cette diminution des émissions de NO_x s'accompagne d'une modification des fractions massiques des espèces azotées formées. Enfin, une surconsommation de carburant de l'ordre de 5 %, découlant de la dégradation de la combustion par le dopage a également été calculée.

mots-clefs

membrane, fibres creuses, dopage de l'air en azote, séparation membranaire, perméation gazeuse, modélisation 1D, modélisation 2D, volumes finis, moteur Diesel, oxydes d'azote

Summary

The reduction of the amounts of nitrogen oxides (NO_x) emitted by Diesel engine vehicles is a regulatory demand that must be complied by cars manufacturers. After-treatment systems dedicated to NO_x treatment have been or are still under development. A way to reduce these emissions is to use nitrogen-doped air to supply the engine. This doping can be achieved by a hollow-fiber membrane device than can be made up of hundreds or thousands of fibers arranged inside a shell. Our study was divided in two parts. On the one hand, experimental and modeling work was performed to characterize membrane bundles. On the other hand, the effect of nitrogen doped air on NO_x emission and fuel consumption was investigated. In order to study

such a bundle, two models were developed. The first tool is a 1-D macroscopic model for stationary flows. It relies on the theory of ideal reactors widely used in chemical engineering. Plug flow is assumed both inside the fibers and the shell and mass transfer resistance for diffusing species is considered negligible. Pressure drops inside the fibers are calculated from the Hagen Poiseuille equation, with a correction to take Dean vortexes into account. Shell permeability is obtained from Happel previous work and gas permeation arise from the solution-diffusion model. The second model is a microscopic model comprising mass transfer mechanism in a single fiber and the shell portion around that fiber. Continuity, Navier-Stokes and convection-diffusion equations are solved for both axisymmetric fiber and shell sides. An experimental device generating coupled pressure and flow variations at the membrane feed was set up in the laboratory. Real-time measurements were carried on. The module has been supplied by CMS. Pure gas permeance coefficients for nitrogen and oxygen and Arrhenius equation coefficients were firstly obtained. Then, the device was used to produce nitrogen enriched air. Experimental data were collected and used to draw abacuses linking the module stage-cut to the retentate pressure and composition. The analysis of the experimental data with the two models shows that mixture permeance coefficients for O_2/N_2 are smaller than for pure gas. This effect seems to have a greater impact on oxygen whose mixture permeance coefficient decrease by 20 % with respect to pure gas. The 2-D model helped us in quantifying most of the performance limiting phenomenon. Concentration polarization was proven to be small and appears to be non negligible only for high permeability coefficients. This impact is mainly observed on the permeate composition. The 1-D model was finally used to design a bundle that could be used on a commercial Diesel engine supplied with 82 % $_{vol,N_2air}$. Calculation indicates that a 38-cm-long and 18.5cm-wide module is required. The membrane must have a selectivity of 3.3. Beside, the numerical study performed to investigate the effects of nitrogen-doped air showed that the cut off in NOx emissions arises from a diminution of the amount of nitrogen involved in chemical reactions and from a new chemical balance of nitrous species. Finally, the combustion decline, induced by reducing the amount of oxygen, leads to 5% -increase in fuel consumption.

keywords

membrane, hollow fibers, membrane separation, nitrogen-enriched air, gas permeation, 1D-model, 2D-model, finite volumes method, Diesel engine, nitrogen oxides

A mis abuelos Angelita y Celestino

"On fait la science avec des faits, comme on fait une maison avec des pierres : mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison." (Henri Poincaré)

"L'homme de science le sait bien, lui, que seule la science, a pu, au fil des siècles, lui apporter l'horloge pointeuse et le parcmètre automatique sans lesquels il n'est pas de bonheur terrestre possible." (Pierre Desproges)



Remerciements

Je remercie vivement Jean-Bernard Guillot, directeur du LGPM, d'avoir accepté de diriger ma thèse et de m'avoir accueilli dans les meilleures conditions au sein de son laboratoire. Je tiens à le remercier de sa grande disponibilité et de son écoute à chacune de mes sollicitations.

J'adresse mes plus profonds remerciements à Hervé Duval, chef de travaux au LGPM, et à Lomig Unger, ingénieur de recherche chez Renault, pour m'avoir encadré avec une grande attention tout au long de cette thèse. Sans leur précieuse aide, leurs conseils avisés et leur soutien cette thèse n'aurait jamais vu le jour. Merci les gars !!

Je souhaite sincèrement remercier Jean Trubuil, technicien au LGPM, pour avoir mis en œuvre toute sa patience et tout son talent de Mac Gyver lors de la conception et de la réalisation du dispositif expérimental. Merci également à Annie Boemare, technicienne au LGPM, pour avoir toujours su trouver une solution pour les problèmes de PC, de bouteilles de gaz, de normes de sécurité ...

Je tiens à remercier Gladys Moréac, ingénieur de recherche chez Renault, pour son aide plus que précieuse pour la modélisation de la combustion et pour son soutien attentionné tout au long de ces trois années.

Merci à Nicolas Quechon, ingénieur de recherche chez Renault et grand maître des arcanes de GT Power, pour avoir pris le temps de m'initier aux bases des secrets de la modélisation du moteur Diesel.

Je voudrais aussi adresser un grand merci à Alain Jardy, chargé de recherche à l'École des Mines de Nancy, pour son aide sur la modélisation bi-dimensionnelle. Sa bonne humeur a su rendre (presque) plaisantes certaines après-midis de maillage. Je tiens également à le remercier d'avoir présidé le jury.

Je remercie chaleureusement Éric Favre, professeur à l'INPL, et José Sanchez Marcano, directeur de recherche au CNRS, d'avoir accepté le rôle de rapporteur pour cette thèse et d'avoir composé avec des délais plus que réduits.

Merci à Frédérique Battin-Leclerc, directeur de recherche au CNRS, d'avoir aimablement accepté de prendre part au jury en qualité d'examineur.

Je souhaite remercier Grégoire Bédrossian, chef de l'UET Essais et Jean-Michel Trichard, ancien chef de l'UET Systèmes de Dépollution Avancés, pour leur sympathie et leur bienveillance. Ils ont toujours fait le nécessaire pour que les travaux que

nous avons voulu entreprendre puissent se réaliser.

Un très grand merci à Anaïs Jaussaud et Martin Lhote que j'ai eu le plaisir d'encadrer durant leurs stages et qui ont produit nombre de résultats qui figurent dans cette thèse. Je leur souhaite la meilleure réussite pour le début de leur carrière.

Merci à Emilie Bouveret, Géraldine Carbonel, Sandra Julien Anchier, Catherine Lhopital et Carole Bernard pour leur gentillesse et leur grande aide dans les méandres administratifs.

Pour leur bonne humeur, leur disponibilité, leur gentillesse, leur brio, leur patience, leur art du débat... (j'arrête là sinon des chevilles vont enfler) merci à Pierre Darcy, Xavier Jeandel, François Fresnet, Alexis Manigrasso, Guillaume Latouchent, Helena Ramirez, Florent Querini, Anita Kouakou, Gérald Peters, Fabice Rivière, Christian Viau, Nathalie Leiglon, Jamal Adib et Danielle Darius. Grâce à vous cela aura toujours été un plaisir d'entreprendre le long trajet jusqu'au Technocentre.

Merci à Barbara Clément-Larosière, Monika Kawka-Routaboul et Nathalie "Bree" Rucassier, pour plein de choses qu'il serait trop long d'énumérer mais qui ont grandement contribué à ce que cette thèse ne se termine pas sur le divan d'un psychiatre :-)

Merci aux teams "mots fléchés" et "café" : Fernando Oliveira, Cyril Breton, Arnaud Buch, Mustafa Sager, Jules Diawara, Marie-Laurence Giorgi, Amélie Ollivier-Leduc, Carole Garnier, Caroline Freissinet, Jamila El Bekri, Mourad Zaïdi, Lucie Béguin, Céline Ly, Si Chen, Arun Xayasenh et ceux que j'oublie sans doute mais qui font du laboratoire un lieu de grande convivialité que j'ai eu grand plaisir à fréquenter durant ces trois années.

Cette thèse a principalement été écrite sous l'influence sonore de la matinale d'Europe 1, de Tchaïkovski, de Lily Allen, de Gaëtan Roussel, de Placebo, de Saez, de Da Silva, de Lady Gaga (dans les moments les plus difficiles), de Chopin, de l'équipe de On va s'gêner, de Serge Gainsbourg et de Jacques Brel. Qu'ils soient ici tous remerciés.

Merci à mes amis Aurélie, Fabrice, Laurence, Hélène, Mathieu, Thomas et à ma soeur Aurore pour me supporter depuis tant d'années et s'être montrés si compréhensifs et patients au cours des mois de rédaction. Merci à Poupette pour ces mails d'encouragements et pour avoir tout fait pour être présente le jour de ma soutenance.

Un énorme merci à Olivier pour son soutien permanent, ses sessions de relativisation des événements, sa patience, ses séances de relecture, la gestion de toute la logistique domestique pendant les dernières semaines... et plein d'autres choses encore. Sans toi, mon lapin, je crois que j'y serais encore.

Enfin, un immense merci à mes parents pour m'avoir toujours permis de faire mes propres choix et m'avoir indéfectiblement soutenu quoi que je décide.

Table des matières

INTRODUCTION	1
1 CONTEXTE DE L'ÉTUDE	5
1.1 INTRODUCTION	5
1.2 PRÉDOMINANCE DU MOTEUR DIESEL SUR LE MARCHÉ	5
1.3 ÉMISSIONS POLLUANTES DES MOTEURS DIESEL	7
1.3.1 NATURE DES ÉMISSIONS ET NOCIVITÉ	7
1.3.1.1 LE MONOXYDE DE CARBONE (CO)	7
1.3.1.2 LES HYDROCARBURES IMBRÛLÉS (HC)	7
1.3.1.3 LES PARTICULES CARBONÉES (PM)	8
1.3.1.4 LES OXYDES D'AZOTE (NO _x)	8
1.3.2 RÉGLEMENTATION DES ÉMISSIONS POLLUANTES AUTOMOBILES	8
1.3.3 FORMATION DES POLLUANTS DANS LES MOTEURS DIESEL	9
1.3.3.1 PARTICULARITÉS DE LA COMBUSTION DANS LES MOTEURS DIESEL	9
1.3.3.2 FORMATION DES PARTICULES DIESEL	11
1.3.3.3 FORMATION DU CO ET DES HC	11
1.3.3.4 FORMATION DES OXYDES D'AZOTE	11
1.4 SYSTÈMES DE TRAITEMENT DES OXYDES D'AZOTE	12
1.4.1 LA RECIRCULATION DES GAZ D'ÉCHAPPEMENT (EGR)	12
1.4.2 LA CATALYSE SÉLECTIVE (SCR)	13
1.4.3 LE PIÈGE À NO _x	14
1.5 LE DOPAGE DE L'AIR	15
1.6 CONCLUSION - POSITION DE L'ÉTUDE	17
2 PERMÉATION GAZEUSE : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	21
2.1 INTRODUCTION	21
2.2 APPLICATIONS DE LA SÉPARATION MEMBRANAIRE DES GAZ	22
2.2.1 TOUR D'HORIZON DES APPLICATIONS INDUSTRIELLES	22
2.2.2 SÉPARATION DE L'AIR EMBARQUÉE	23
2.3 MATÉRIAUX ET MÉCANISMES DE TRANSPORT	24
2.3.1 LES DIFFÉRENTS MATÉRIAUX UTILISÉS EN PERMÉATION GAZEUSE ET LES MÉCANISMES ASSOCIÉS	24
2.3.2 MEMBRANES POLYMÈRES DE SÉPARATION DES GAZ	25
2.3.2.1 QUELQUES ÉLÉMENTS SUR LES POLYMÈRES	25

2.3.2.2	TRANSPORT DES GAZ DANS LES POLYMÈRES . . .	28
2.3.2.3	INFLUENCE DE LA MORPHOLOGIE	28
2.3.2.4	DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES COEFFI- CIENTS DE PERMÉABILITÉ	31
2.3.3	PERMSÉLECTIVITÉ	32
2.3.4	MISE EN FORME DES MEMBRANES	35
2.3.4.1	FILMS ULTRA-FINS	35
2.3.4.2	MEMBRANES ASYMÉTRIQUES ET COMPOSITES . .	36
2.3.4.3	FIBRES CREUSES	36
2.3.5	MODULES MEMBRANAIRES	37
2.3.5.1	TYPES DE MODULES	37
2.3.5.2	MODES D'ALIMENTATION DES MODULES	38
2.4	MODÉLISATION DES MODULES À FIBRES CREUSES	39
3	MODÈLES DE SÉPARATION MEMBRANAIRE	47
3.1	INTRODUCTION	47
3.2	MODÈLE MONO-DIMENSIONNEL	48
3.2.1	HYPOTHÈSES ET DOMAINE DE VALIDITÉ	48
3.2.2	ÉQUATIONS RÉGISSANT LA COMPOSITION ET LE DÉBIT POUR LES CONFIGURATIONS À COURANTS CROISÉS, CO- COURANT ET CONTRE-COURANT	48
3.2.2.1	BILAN DE DIFFUSION ÉLÉMENTAIRE	48
3.2.2.2	BILAN DE MATIÈRE	50
3.2.3	DESCRIPTION DES PERTES DE CHARGES	51
3.2.3.1	PERTES DE CHARGE DANS LES FIBRES	51
3.2.3.2	PERTES DE CHARGE DANS LA CALANDRE	52
3.2.4	RÉSOLUTION	53
3.2.5	DISCUSSIONS	54
3.2.6	DISCUSSION SUR LES PERTES DE CHARGE DANS LA CA- LANDRE	54
3.2.7	COMPARAISON DE L'EFFICACITÉ DE SÉPARATION DES DIF- FÉRENTS SCHÉMAS D'ÉCOULEMENT	55
3.2.8	COMPARAISON DES CALCULS AVEC DES DONNÉES EXPÉ- RIMENTALES EN COURANTS CROISÉS	57
3.2.9	UTILISATION POUR LE CHOIX DES PARAMÈTRES DE MEM- BRANE	57
3.3	MODÈLE 2D DYNAMIQUE EN RÉGIME STATIONNAIRE OU TRANSI- TOIRE	59
3.3.1	ÉQUATIONS	62
3.3.1.1	RELATIONS ENTRE LES FRACTIONS MOLAIRES ET MASSIQUES	62
3.3.1.2	EQUATION D'ÉTAT DU GAZ PARFAIT POUR L'OXY- GÈNE, L'AZOTE ET UN MÉLANGE DE CES DEUX GAZ	62
3.3.1.3	ÉQUATION DE CONVECTION-DIFFUSION DE L'OXY- GÈNE	63

3.3.1.4	ÉQUATIONS DE NAVIER-STOKES	63
3.3.2	CONDITIONS AUX LIMITES	64
3.3.3	VISCOSITÉ ET COEFFICIENT DE DIFFUSION	66
3.3.4	RÉSOLUTION	66
3.4	DISCUSSIONS	67
3.4.1	COMPARAISON AVEC LA SOLUTION ANALYTIQUE DE YUAN ET FINKELSTEIN [1]	67
3.4.2	INFLUENCE DU NOMBRE DE PERMÉATION Π_{O_2}	68
3.4.3	INFLUENCE DU NOMBRE DE PÉCLET	73
4	ESSAIS ET CONFRONTATION ENTRE LES MODÈLES ET LES EXPÉ- RIENCES	81
4.1	INTRODUCTION	81
4.2	MISE EN PLACE DU PILOTE EXPÉRIMENTAL	81
4.2.1	ARCHITECTURE DU DISPOSITIF	81
4.3	PROGRAMME D'ESSAIS	84
4.3.1	MODULE ÉTUDIÉ	84
4.3.2	ESSAIS EN GAZ PURS	85
4.3.3	SÉPARATION DE L'AIR EN RÉGIME STATIONNAIRE	90
4.3.3.1	ESSAIS À COMPOSITION DE RÉTENTAT CONSTANTE	90
4.3.3.2	ESSAIS À TAUX DE COUPE CONSTANT	92
4.3.4	SÉPARATION DE L'AIR EN RÉGIME TRANSITOIRE	95
4.4	SIMULATIONS DES EXPÉRIENCES	99
4.4.1	FONCTIONNEMENT EN RÉGIME STATIONNAIRE	99
4.4.1.1	CALIBRATION DES MODÈLES	99
4.4.1.2	SIMULATION DES ESSAIS	101
4.4.1.3	COMPARAISON DES PERTES DE CHARGE	101
4.4.2	FONCTIONNEMENT EN RÉGIME INSTATIONNAIRE	107
4.5	CONCLUSION	107
5	INFLUENCE DU TAUX D'AZOTE SUR LA FORMATION DES NO_x ET LES ÉMISSIONS D'ESPÈCES POLLUANTES	111
5.1	INTRODUCTION	111
5.2	ASPECTS EXPÉRIMENTAUX	112
5.3	ÉTUDE NUMÉRIQUE, SIMULATION À L'AIDE DE D.A.R.S.	113
5.3.1	PRÉSENTATION DU LOGICIEL DARS	113
5.3.2	MÉCANISMES RÉACTIONNELS	115
5.3.2.1	CONDITIONS D'ESSAIS NUMÉRIQUES	118
5.3.3	RÉSULTATS	119
5.3.3.1	RÉSULTATS NUMÉRIQUES	119
5.3.3.2	COMPARAISON AVEC LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	124
5.4	CONCLUSION	126

6	ÉTUDE DE L'IMPLANTATION D'UN DISPOSITIF MEMBRANAIRE SUR UN VÉHICULE DIESEL	129
6.1	INTRODUCTION	129
6.2	ARCHITECTURE PROPOSÉE ET MÉTHODE DE DIMENSIONNEMENT DU MODULE ASSOCIÉE	131
6.3	PROCÉDURE DE DIMENSIONNEMENT	131
6.4	EXEMPLE DE DIMENSIONNEMENT DE LA MEMBRANE	134
6.5	MÉTHODE DE CALCUL DE LA SURCONSOMMATION	137
6.5.1	PRÉSENTATION DE GT POWER	137
6.5.2	MODÈLE GT-POWER UTILISÉ	139
6.5.3	RECALAGE DU MODÈLE	141
6.5.3.1	RECALAGE DU TAUX D'EGR	141
6.5.3.2	RECALAGE DU REMPLISSAGE	141
6.5.3.3	RECALAGE DE LA CONSOMMATION SPÉCIFIQUE	141
6.6	RÉSULTATS	145
6.7	CONCLUSION	148
	CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	151
	A NOMBRES ADIMENSIONNELS	155
	B CALCUL DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DES GAZ η ET D	157
	C MÉTHODE DES VOLUMES FINIS	161
C.1	MÉTHODE DES VOLUMES FINIS	161
C.1.1	GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTHODES NUMÉRIQUES	161
C.1.1.1	OBJECTIF	161
C.1.1.2	LA DISCRÉTISATION	161
C.1.2	OBTENTION DES ÉQUATIONS DISCRÉTISÉES	162
C.1.2.1	MÉTHODE DES RÉSIDUS PONDÉRÉS	162
C.1.2.2	MÉTHODE DES VOLUMES FINIS	163
C.2	DISCRÉTISATION DE L'ÉQUATION DE CONVECTION / DIFFUSION	166
C.2.1	TRAVAIL PRÉALABLE DANS LE CAS D'UN ÉCOULEMENT 1D	166
C.2.1.1	SOLUTION EXACTE POUR UN RÉGIME STATIONNAIRE	166
C.2.2	LES DIFFÉRENTS SCHÉMAS DE DISCRÉTISATION POUR UN ÉCOULEMENT UNIDIMENSIONNEL	167
C.2.2.1	SCHÉMA DES DIFFÉRENCES CENTRÉES	167
C.2.2.2	SCHÉMA AMONT	168
C.2.2.3	SCHÉMA EXPONENTIEL	169
C.2.2.4	SCHÉMA HYBRIDE	170
C.2.2.5	SCHÉMA DE TYPE LOI DE PUISSANCE	171
C.2.2.6	GÉNÉRALISATION DES FORMULATIONS	171
C.2.3	DISCRÉTISATION POUR UN PROBLÈME BIDIMENSIONNEL	173
C.3	CALCUL DU CHAMP FLUIDE	175
C.3.1	PARTICULARITÉS DU PROBLÈME	175

TABLE DES MATIÈRES

C.3.2	DIFFICULTÉS INHÉRENTES	175
C.3.2.1	EXPRESSION DU GRADIENT DE PRESSION	175
C.3.2.2	EXPRESSION DE L'ÉQUATION DE CONTINUITÉ	175
C.3.3	SOLUTION : LE MAILLAGE DÉCALÉ	176
C.3.4	EQUATIONS DES MOMENTS	177
C.3.5	CORRECTIONS DE PRESSION ET DE VITESSE	178
C.3.6	EQUATION DE CORRECTION DE PRESSION	179
C.3.7	RÉSOLUTION PAR L'ALGORITHME SIMPLE	180
C.4	EN PRATIQUE	180
C.4.1	SCHÉMA ITÉRATIF DE RÉOLUTION	180
D	SOLUTION ANALYTIQUE DE YUAN ET FINKELSTEIN	183
E	NOMENCLATURE	185

Table des figures

1	Logique de développement de l'étude.	4
1.1	Caractéristiques techniques des voitures particulières neuves en Europe en 2008.	6
1.2	Cycle NMVEG.	9
1.3	Diagramme de Pischinger.	10
1.4	Systèmes de dépollution dans la ligne d'échappement.	12
1.5	Système EGR.	13
1.6	Schéma de principe des phases de stockage et de purge du NO _x -Trap.	14
1.7	Effets de la concentration en oxygène sur les émissions.	16
1.8	Effets de la concentration en N ₂ sur les émissions de NO _x et de CO en fonction de la charge et du dopage en azote.	17
1.9	Tableau de synthèse comparative des technologies de séparation de l'air.	19
2.1	Principe de séparation membranaire.	21
2.2	Mécanismes de transport dans les différents type de membrane de séparation des gaz.	24
2.3	Représentation schématique d'un polymère vitreux.	26
2.4	Représentation schématique de la relation ente le volume spécifique et la température pour un polymère amorphe.	27
2.5	Modèle de solution-diffusion (a) et modèle des pores (b).	29
2.6	Évolution de la sélectivité oxygène/azote en fonction de la perméabilité de l'oxygène pour différents matériaux.	36
2.7	Modules spiralé et à fibres creuses.	37
2.8	Configurations usuelles des écoulements dans les modules à fibres creuses.	39
2.9	Configuration des écoulements.	41
2.10	Empilement régulier de cylindres.	43
3.1	Bilans élémentaires sur une surface dA pour les différents modes d'écoulement	49
3.2	Empilement régulier de cylindres.	52
3.3	Pertes de charge dans un empilement de cylindres imperméables en fonction de la porosité	55
3.4	Effet de la configuration des écoulements sur les performances de séparation	56

3.5	Évolution du taux de coupe en fonction du rapport des pressions pour des matériaux de sélectivités différentes	58
3.6	Exemple d'utilisation du programme pour la détermination des critères de choix du matériaux.	60
3.7	Schéma d'une fibre creuse et de l'espace annulaire associé.	61
3.8	Comparaison du profil de vitesse radiale obtenu par le modèle 2D et la solution analytique de Yuan et Finkelstein	69
3.9	Comparaison du profil de vitesse axiale obtenu par le modèle 2D et la solution analytique de Yuan et Finkelstein	70
3.10	Comparaison des profils de pression et de vitesse axiale sur l'axe obtenus par le modèle 2D et la solution analytique de Yuan et Finkelstein	71
3.11	Évolution du taux de coupe θ en fonction du nombre de perméation Π_{O_2}	72
3.12	Évolution de x_r et x_p en fonction du nombre de perméation Π_{O_2}	72
3.13	Influence du nombre de Péclet sur les teneurs en oxygène x_r et x_p pour des sélectivités α de 2, 4 et 8	74
3.14	Influence de la sélectivité α sur les teneurs en oxygène x_r et x_p pour des nombres de Péclet de 0,025 et 2	76
4.1	Dispositif expérimental.	82
4.2	Dimensions du module employé.	85
4.3	Évolution du coefficient de perméance de l'oxygène pur estimé à l'aide de l'équation 4.2 en fonction du rapport des pressions ϕ pour différentes températures.	89
4.4	Évolution du coefficient de perméance de l'azote pur estimé à l'aide de l'équation 4.2 en fonction du rapport des pressions ϕ pour différentes températures.	90
4.5	Évolution du rapport $\frac{\Delta P}{P_r}$ en fonction de ϕ pour les expériences avec de l'oxygène et de l'azote purs.	92
4.6	Évolution du taux de récupération en fonction du rapport des pressions ϕ pour différents teneurs en oxygène dans le rétentat.	93
4.7	Évolution du nombre de perméation Π_{O_2} en fonction du rapport des pressions ϕ pour différents teneurs en oxygène dans le rétentat.	93
4.8	Évolution du taux de la teneur en oxygène dans le rétentat en fonction du rapport des pressions ϕ pour différents taux de récupération.	95
4.9	Évolution du nombre de perméation Π_{O_2} en fonction du rapport des pressions ϕ pour différents taux de récupération.	96
4.10	Réponse du côté rétentat à des chutes de pression et des pics d'oxygène dans le flux d'alimentation.	97
4.11	Réponse du côté perméat à des chutes de pression et des pics d'oxygène dans le flux d'alimentation.	97
4.12	Réponse du côté rétentat à un pics d'oxygène dans le flux d'alimentation, zoom de la figure 4.10.	98
4.13	Comparaison entre le modèle 2D et l'expérience pour une teneur en oxygène dans le rétentat de 18 % _{vol}	99

4.14	Comparaison entre le modèle 2D et l'expérience pour une teneur en oxygène dans le rétentat de 19 % _{vol}	100
4.15	Comparaison des débits de rétentat entre le modèle 2D et l'expérience pour une teneur en oxygène dans le rétentat de 18 % _{vol}	100
4.16	Comparaison des débits de rétentat entre le modèle 2D et l'expérience pour une teneur en oxygène dans le rétentat de 19 % _{vol}	101
4.17	Comparaison entre le modèle 2D et l'expérience pour une teneur d'oxygène dans le rétentat de 18 % _{vol} après correction de la perméance.	102
4.18	Comparaison entre le modèle 2D et l'expérience pour une teneur d'oxygène dans le rétentat de 19 % _{vol} après correction de la perméance.	103
4.19	Comparaison entre le modèle 1D et l'expérience pour une teneur d'oxygène dans le rétentat de 18 % _{vol} après correction de la perméance.	104
4.20	Comparaison entre le modèle 1D et l'expérience pour une teneur d'oxygène dans le rétentat de 19 % _{vol} après correction de la perméance.	105
4.21	Comparaison des pertes de charge calculées par le modèle 1D aux pertes de charges expérimentales pour une teneur en oxygène dans le rétentat de 18 % _{vol}	106
4.22	Comparaison des pertes de charge calculées par le modèle 1D aux pertes de charges expérimentales pour une teneur en oxygène dans le rétentat de 19 % _{vol}	106
4.23	Insertion du capteur multi-fonction.	107
4.24	Comparaison entre l'expérience et le modèle 2D pour la réponse du module à un pic d'oxygène dans le flux d'alimentation.	108
5.1	Schéma du montage d'injection d'azote sur le banc moteur.	113
5.2	Analyse de la composition du gazole.	116
5.3	Extrait du mécanisme d'oxydation du <i>n</i> -heptane.	117
5.4	Extrait d'une table thermodynamique de la NASA.	118
5.5	Pression de chambre en fonction du degré vilebrequin pour différentes teneurs en azote dans l'air d'admission.	120
5.6	Température de chambre en fonction du degré vilebrequin pour différentes teneurs en azote dans l'air d'admission.	120
5.7	Fraction massique de CO ₂ en fonction du degré vilebrequin pour différentes teneur en azote dans l'air d'admission.	121
5.8	Fraction massique de <i>n</i> -heptane en fonction du degré vilebrequin pour différentes teneur en azote dans l'air d'admission.	122
5.9	Fraction massique de CO en fonction du degré vilebrequin pour différentes teneur en azote dans l'air d'admission.	123
5.10	Fraction massique de NO _x en fonction du degré vilebrequin pour différentes teneur en azote dans l'air d'admission.	123
5.11	Evolution de la concentration massique des espèces azotées lorsque le taux d'azote dans l'air augmente.	125
5.12	Comparaison de la diminution des émissions de NO _x pour les données expérimentales et numériques.	127
6.1	Estimation du prix de reviens des modules.	130
6.2	Architecture et insertion du système membranaire.	132

6.3	Débits, teneur en oxygène et pressions pris en compte.	133
6.4	Points d'essais du moteur en pleine charge et dans la zone de dépollution.	135
6.5	Positionnement des débits et pressions à fournir pour des points de pleine charge et de dépollution dans le champ de pressions et de débits du compresseur.	136
6.6	Résultats obtenus avec les points de pleine charge et de dépollution. .	138
6.7	Modèle GT-Power du moteur K9K.	139
6.8	Stabilisation de la pression de suralimentation autour de sa cible. . .	140
6.9	Régulateur PID.	141
6.10	Premier recalage du taux d'EGR.	142
6.11	Recalage du remplissage.	143
6.12	Second recalage du taux d'EGR.	144
6.13	Recalage de la CSE.	145
6.14	Modification de la consommation observée pour de l'air contenant 18 % d'oxygène.	146
6.15	Modèle GT-Power du moteur K9K comportant le système membranaire.	147
6.16	Moteur avec une double suralimentation en série.	149
C.1	Deux profils simples. (a) par paliers ; (b) linéaire par morceaux	162
C.2	Maillage en 1D	164
C.3	Volume de contrôle pour un problème 1D	167
C.4	Flux total entre deux points adjacents du maillage	171
C.5	Volume de contrôle pour un problème 2D	174
C.6	Exemple de champ alterné	176
C.7	Maillages décalés pour u et v	177

Liste des tableaux

1.1	Normes européennes d'émission EURO depuis 2000	9
1.2	Comparaison entre l'enrichissement en azote et l'EGR.	18
2.1	Opérations de séparation membranaire des gaz.	23
2.2	Diamètre cinétique et température critique de quelques gaz.	33
2.3	Sélectivité globale et contribution de la diffusivité et de la solubilité pour le couple CO ₂ /CH ₄	34
2.4	Rapports indicatifs surface de membrane/volume de module pour les différents types de modules membranaire.	37
3.1	Valeurs théoriques de la constante de Kozeny pour différents arrangements de cylindres.	53
3.2	Données nécessaires au calcul des pertes de charges pour les cas extrêmes.	54
3.3	Exemples de couples sélectivité/perméabilité	57
3.4	Données nécessaires pour les calculs du 3.4.2.	77
3.5	Données nécessaires pour les calculs du 3.4.3.	78
3.6	Données nécessaires pour les calculs du 3.4.3, 2ème partie.	79
4.1	Références techniques du matériel utilisé	83
4.2	Mesures expérimentales pour l'oxygène pur	87
4.3	Mesures expérimentales pour l'azote pur	88
4.4	Perméance de l'azote et de l'oxygène et sélectivité idéale à 20, 25 et 30 °C	88
4.5	Données expérimentales pour x_r constant.	91
4.6	Données expérimentales pour θ constant.	94
5.1	Capacité calorifiques molaires des gaz à 1,013 bars et 15°C.	112
5.2	Points expérimentaux étudiés lors des essais.	114
5.3	Caractéristiques du moteur Renault G9T600.	118
5.4	Composition des mélanges initiaux.	119
5.5	Fraction massique initiale et finale de l'azote.	124
5.6	Émissions de NO _x et de CO ₂ mesurées pour différentes valeurs du dopage à l'azote.	126
6.1	Paramètres de fibres testés.	134

B.1 Pression limite d'application de la théorie cinétique des gaz pour
l'azote et l'oxygène. 158

C.1 Expression de la fonction $A(|Pe|)$ pour les schémas présentés 173

Introduction générale

La nécessité de réduire les émissions polluantes des véhicules équipés d'un moteur Diesel contraint les constructeurs automobiles à les équiper de systèmes de dépollution et en particulier de systèmes capables de réduire les émissions d'oxydes d'azote (NO_x). En effet, le dégagement de ce type d'émissions constitue un problème préoccupant sur le plan environnemental et sanitaire. Les systèmes de recirculation des gaz d'échappement (EGR : Exhaust Gas Recirculation) qui permettaient jusqu'à présent de satisfaire les réglementations en vigueur sur les émissions de NO_x s'avèreront insuffisants face aux futures normes européennes, japonaises ou états-uniennes. L'industrie automobile doit donc proposer de nouveaux procédés afin de diminuer les quantités d'oxydes d'azote émises.

Deux solutions ont à ce jour retenu les faveurs des constructeurs et équipent déjà certains modèles de véhicules particuliers ou de poids lourds. Il s'agit des systèmes de réduction catalytique sélective (ou encore SCR pour Selective Catalytic Reduction) et du piège à NO_x (couramment désigné par l'anglicisme NO_x - trap). Ces dispositifs sont placés en aval du moteur et effectuent le post-traitement des gaz d'échappement afin de transformer en espèces non polluantes (N_2 , H_2O , CO_2) les oxydes d'azote formés lors de la combustion. Une voie alternative au post-traitement consisterait à limiter la formation des NO_x à la source, c'est à dire directement dans la chambre de combustion. Pour ce faire, il pourrait être envisagé de réaliser la combustion avec un air légèrement dopé en azote qui permet de réduire ainsi leurs émissions en modifiant la cinétique des réactions conduisant aux NO_x . Cela implique bien évidemment d'être en mesure de réaliser ce dopage à bord du véhicule. Un module membranaire de séparation gazeuse N_2/O_2 produisant un flux d'air enrichi en azote constituerait une solution efficace.

Cette option technique a été envisagée par l'équipe Combustion et Système de Dépollution Avancés de la Direction de la Recherche (DREAM¹) du Groupe Renault. Le développement de cette activité nécessitant des compétences en séparation membranaire et en simulation numérique des phénomènes de transport, une collaboration scientifique avec le LGPM² a été mise en place sous la forme d'une thèse CIFRE.

L'étude des modules membranaires de séparation gazeuse nécessite la prise en compte de multiples phénomènes intervenant dans l'écoulement des gaz, le transport et la discrimination des espèces en présence. Pour un module donné, les caractéristiques de la séparation dépendront essentiellement du débit et de la pression du flux gazeux à traiter. Par conséquent, l'application automobile embarquée requiert de

1. DREAM : Direction de la Recherche, des Études Avancées et des Matériaux

2. LGPM : Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, École Centrale Paris

pouvoir appréhender le comportement dynamique du système afin d'apporter une réponse valable autant sur les points de fonctionnement stabilisés que lors des phases d'accélération et de ralentissement du véhicule qui se traduisent par des augmentations ou des diminutions de débit et de pression de l'air admis dans le moteur.

Il est par ailleurs indispensable de connaître le taux de dopage à atteindre afin de réduire les émissions d'oxyde d'azote et de se pencher sur la manière dont le dopage affecte l'ensemble des polluants.

Enfin, l'ajout d'un système membranaire au sein du groupe moto-propulseur va en perturber le fonctionnement nominal en induisant une perte de charge et de débit massique qui vont exiger un effort accru de la part du turbo-compresseur.

Dans ce cadre, les objectifs industriels de cette étude sont :

1. la mise en place d'un outils de dimensionnement permettant de définir les caractéristiques requises des modules membranaires à utiliser en fonction des conditions opératoires,
2. la confirmation des bénéfices du dopage à l'azote et la définition d'un taux de dopage cible,
3. l'estimation des opportunités et des risques d'un tel système en termes de coût de revient, de pénalités de consommation de carburant et de facilité d'implantation.

Ces trois points correspondent à trois "fonctions de transfert" qui s'organisent selon le schéma présenté Figure 1.

Les enjeux scientifiques sous-jacents se déclinent selon les points suivants :

1. la modélisation adéquate des phénomènes hydrodynamiques et de transport. Notre approche du problème s'est déclinée selon deux niveaux de raffinement : une approche de type génie chimique, comprenant une description simplifiée des phénomènes, mais offrant des temps de calculs courts ; une approche bi-dimensionnelle dynamique, bénéficiant d'une description plus rigoureuse des phénomènes et permettant un traitement des aspects transitoires du problème.
2. la mise en place d'un pilote et d'un programme d'essais permettant de confronter les résultats de simulations à des données expérimentales,
3. la compréhension du mode d'action du dopage au N_2 sur la formation des NO_x .

Dans un premier chapitre, le contexte général de l'étude est détaillé. Y sont abordés : la nature des émissions réglementées, leur impact sanitaire et environnemental, le cadre législatif réglementant les taux admis pour chaque espèce ainsi que les conditions de combustion favorisant leur formation. Les systèmes de dépollution usuels seront alors présentés succinctement avant de s'intéresser au dopage en azote par séparation membranaire.

La présentation des membranes de perméation gazeuse constitue le deuxième chapitre. Celui-ci a pour ambition, par le biais d'une étude bibliographique, de familiariser le lecteur avec les principes de la perméation des gaz dans les polymères,

les critères de choix des matériaux et le fonctionnement des modules dits à *fibres creuses* ("hollow-fiber" en anglais). Un état des lieux des modélisations existantes y est dressé.

Le troisième chapitre est dédié à la présentation et à la discussion de chacun des deux modèles proposés.

Le quatrième chapitre présente le montage expérimental développé ainsi que les résultats qui ont pu en être tirés. Une comparaison avec les sorties des deux modèles précédemment décrits est réalisée.

Le cinquième chapitre comprend l'étude réalisée sur l'influence du taux de dopage en azote sur la formation des NO_x et les émissions d'espèces polluantes.

Enfin, l'impact d'un tel système en termes de consommation et la discussion de son implantation seront discutés dans le sixième chapitre.

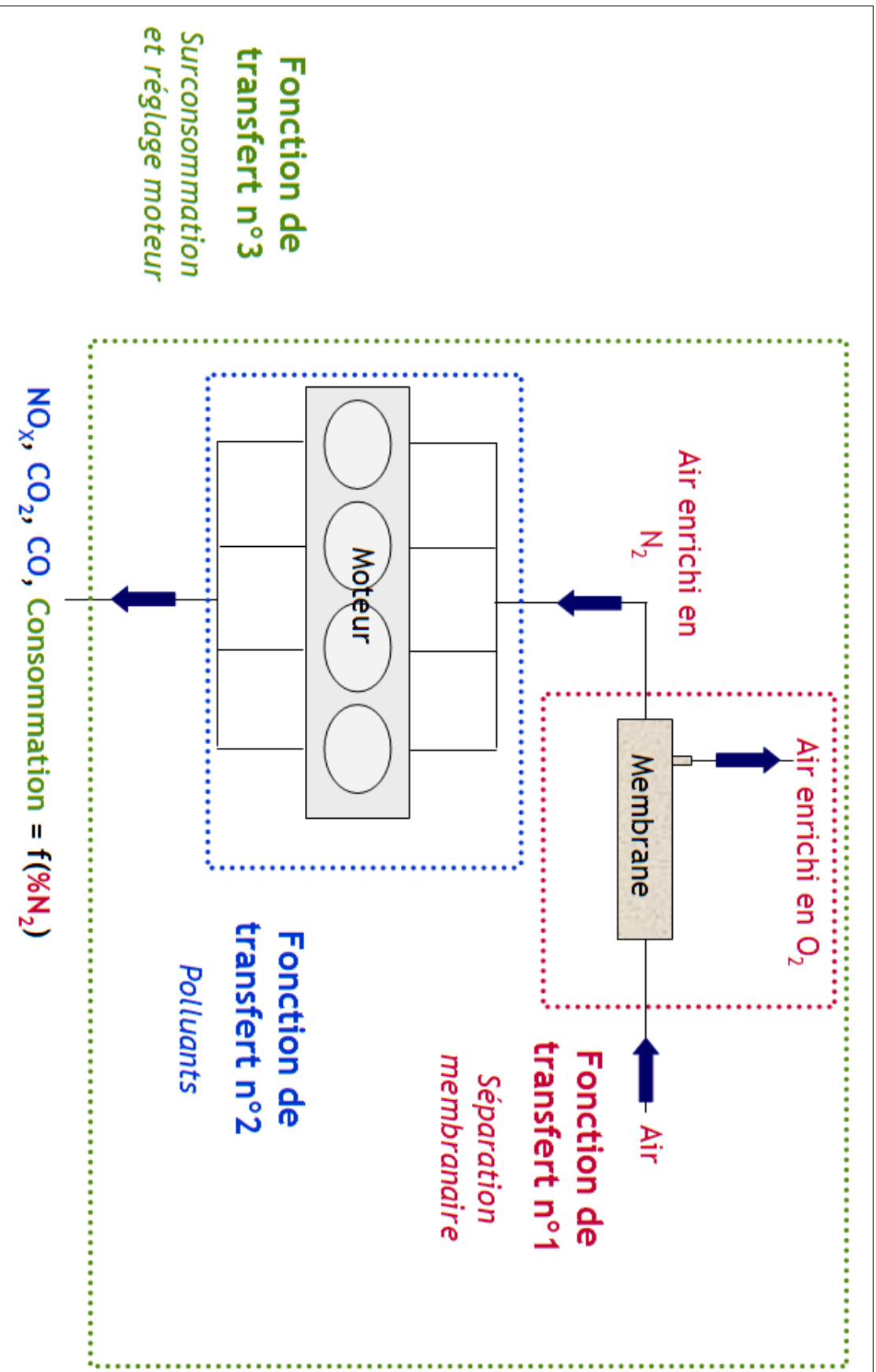


FIGURE 1 – Logique de développement de l'étude.

Chapitre 1

Contexte de l'étude

1.1 Introduction

Dans ce premier chapitre, nous précisons le contexte de cette étude en présentant tout d'abord quelques généralités sur la nature, la nocivité et les taux limites des émissions polluantes réglementées. Les facteurs favorisant la formation de ces polluants seront ensuite abordés avant de s'intéresser aux systèmes de traitement des NO_x . Enfin, le principe du dopage à l'azote et les performances escomptées en termes de réduction des émissions de NO_x seront présentés.

1.2 Prédominance du moteur Diesel sur le marché

En Europe, au cours de l'année 2008, les véhicules particuliers équipés d'une motorisation Diesel représentaient 32,4% de la flotte roulante et 52,7% des nouvelles immatriculations (Fig. 1.1). La proportion de motorisations Diesel au sein du parc automobile européen a connu une progression constante depuis le début des années 90, avec comme plus gros contributeurs à cette progression la Belgique, la France et l'Espagne pour lesquelles le Diesel représente respectivement 78,9%, 77,3% et 69,3% des nouvelles immatriculations ; les pays du Nord de l'Europe qui restaient fidèles au moteur à essence ont vu leur taux de diésélisation s'aligner sur le reste de l'Europe, essentiellement en raison de changements de fiscalité. Seule la Grèce demeure avec un taux de diésélisation très faible résultant d'une législation hostile au moteur Diesel [2].

Après des années de croissance, le comité des constructeurs français d'automobiles relève cependant que la part du Diesel n'a pas augmenté en 2008 et semble se stabiliser aux environs de 53 % des nouvelles immatriculations.

Le succès du moteur Diesel s'explique essentiellement par un gain de consommation en carburant de l'ordre de 35% pour des performances équivalentes au moteur à essence [3]. Si le bénéfice substantiel en termes de consommation, et par voie de fait en termes de CO_2 rejeté, constitue l'une des forces du moteur Diesel, les particularités de la combustion Diesel conduisent à des émissions de polluants soumis à des seuils réglementaires.

	Cylindrée moyenne cm ³	Puissance moyenne kW	4X4 %	Diesel %
Allemagne	1832	96	10,8	44,1
Autriche	1730	84	14,2	54,6
Belgique	1710	81	6,0	78,9
Danemark	1587	79	2,0	46,2
Espagne	1746	86	8,5	69,3
Finlande	1815	93	9,4	49,6
France	1611	76	4,6	77,3
Grèce	1536		11,3	3,6
Irlande	1623	82	6,6	33,5
Italie	1547	75	10,1	50,7
Luxembourg	1938	102	12,0	77,0
Pays-Bas	1640	83	5,3	25,1
Portugal	1550	76	2,3	69,3
Royaume-Uni	1743	90	7,9	43,6
Suède	1904	102	13,4	36,2
Union européenne 15 pays	1700	85	8,5	52,9
Norvège	1820	91	24,2	72,4
Suisse	1924	107	24,7	32,3
Ensemble 17 pays	1706	86	9,0	52,7

FIGURE 1.1 – Caractéristiques techniques des voitures particulières neuves en Europe en 2008 [2].

1.3 Émissions Polluantes des Moteurs Diesel

Avant toute chose, il est important de bien préciser ici ce que le terme "*polluant*" désigne. Le dictionnaire normalisé de l'environnement de l'AFNOR¹ définit un polluant comme « un altéragène biologique, physique ou chimique, qui au delà d'un certain seuil, et parfois dans certaines conditions (potentialisation), développe des impacts négatifs sur tout ou partie d'un écosystème ou de l'Environnement en général ».

Par conséquent, le CO₂, qui ne présente pas de toxicité directe, n'est pas assimilé à un polluant contrairement à une idée généralement répandue. Néanmoins, retenant son pouvoir de réchauffement, couplé aux énormes quantités émises par l'activité humaine (26,5 gigatonnes en 2006, dont 20 à 25% seraient imputables à l'automobile [4]), les pouvoirs politiques européens ont décidé de fixer des limites sur les rejets automobiles de CO₂ [5].

Les polluants à proprement parler se divisent en deux catégories : les espèces réglementées et les espèces non réglementées [6, 7]. Nous nous limiterons par la suite aux seules espèces réglementées.

1.3.1 Nature des Émissions et Nocivité

A l'heure actuelle, quatre espèces chimiques sont soumises à réglementation : le monoxyde de carbone, les particules carbonées, les hydrocarbures imbrûlés et les oxydes d'azote (Table 1.1).

1.3.1.1 Le Monoxyde de Carbone (CO)

Le monoxyde de carbone est un gaz inodore et incolore qui résulte de la combustion incomplète du carburant. Sa toxicité provient essentiellement de sa capacité à réduire l'oxygénation des organes et des tissus en se liant à l'hémoglobine (hypoxie). Les cibles préférentielles sont le système nerveux central, le coeur et le fœtus ([8] [9]).

1.3.1.2 Les Hydrocarbures Imbrûlés (HC)

Les hydrocarbures imbrûlés sont généralement constitués de carbone et d'hydrogène, à l'exception de quelques composés oxygénés. Cette appellation regroupe une variété de composés organiques volatils, simples, mono-cycliques ou aromatiques, parmi lesquels se trouvent le formaldéhyde ou le benzène. Le secteur automobile contribue à hauteur de 58% aux émissions d'hydrocarbures.

Les hydrocarbures peuvent avoir des effets sur le système nerveux, les globules et les plaquettes du sang. Ils possèdent en outre un effet déprimant sur le système nerveux qui engendre neurasthénie, dépression, anxiété. Dans le cas d'une exposition aiguë, ce sont des irritants des muqueuses et de la peau. Dans le cas d'une exposition de longue durée, ils provoquent des dégénérescences cérébrales. Ils interviennent aussi dans la formation photochimique de l'ozone.

1. AFNOR : Association Française de Normalisation

1.3.1.3 Les Particules Carbonées (PM)

Les particules solides sont majoritairement composées de carbone et proviennent de la combustion incomplète à basse température du carburant et du lubrifiant. La majorité des particules émises par les véhicules Diesel sont dites "fines" c'est-à-dire que leur diamètre est inférieur à 2,5 microns. Les particules mesurant moins de 10 microns ont la capacité d'atteindre les tissus pulmonaires. Outre des problèmes respiratoires, les particules Diesel peuvent causer des complications cardiaques [7]. Elles présenteraient en outre un pouvoir mutagène initiateur de cancer en particulier du poumon [10].

Sur le plan environnemental, les particules dont la taille est inférieure à 2,5 microns peuvent former des brouillards qui réduisent la visibilité. Elles peuvent également se déposer en couches noires sur certains monuments [8].

1.3.1.4 Les Oxydes d'Azote (NO_x)

Sous l'appellation oxydes d'azote se cachent essentiellement deux composés : le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂). Ils proviennent de l'oxydation de l'azote de l'air à haute température.

Les principaux effets environnementaux des NO_x comprennent :

- la pollution due à l'ozone : sous l'effet du rayonnement solaire, les NO_x réagissent avec certains composés organiques volatils pour former de l'ozone, gaz nocif pour les tissus pulmonaires
- les pluies acides : dans l'air, les NO_x peuvent conduire à la formation d'espèces acides qui se retrouvent sous formes de pluies, de brouillard ou de neige. Les principaux effets de cette pollution sont l'acidification des eaux de surface ainsi que la détérioration des monuments
- l'eutrophisation : les NO_x émis dans l'air sont une source d'enrichissement en azote des milieux aquatiques qui entraîne une surpopulation de certaines espèces d'algues responsables de l'asphyxie de ces milieux
- la formation de substances toxiques : en se combinant à d'autres polluants, les NO_x peuvent conduire à la formation de nitro-amines ou de radicaux azotés inducteurs de mutations biologiques [8].

1.3.2 Réglementation des émissions polluantes automobiles

Face au développement du parc automobile, à la nocivité des espèces émises et afin de limiter la dégradation de la qualité de l'air induite par le secteur automobile, les autorités politiques ont instauré des règles de plus en plus strictes sur les émissions [7]. Prenant exemple sur la Californie, les gouvernements états-uniens, européens et japonais ont intensifié, depuis le milieu des années 90, leurs efforts dans la lutte contre les émissions de polluants.

A l'échelle européenne, un cadre de directives évolutives (EURO) (Table 1.1), élaboré en collaboration avec les constructeurs européens et l'industrie pétrolière, fixe les limites admises [11]. La procédure de validation prévoit la mesure des polluants émis lorsque que le véhicule est soumis à un cycle de conduite normalisé dit cycle NMVEG (New Motor Vehicle Exhaust Gas, Fig.1.2) comprenant une phase de

1.3. ÉMISSIONS POLLUANTES DES MOTEURS DIESEL

TABLE 1.1 – Normes européennes d'émission EURO depuis 2000

	EURO 3	EURO 4	EURO 5	EURO 6
Véhicules immatriculés en	2000	2005	2011	2015
NO _x (mg/km)	500	250	180	80
CO (mg/km)	640	500	500	500
HC + NO _x (mg/km)	560	300	230	170
PM (mg/km)	50	25	5	5
PM (nombre/km)	-	-	$6,0 \times 10^{11}$	$6,0 \times 10^{11}$

conduite typée "ville" suivie d'une phase typée "route". Le Japon et les États-Unis se sont également dotés de cadres législatifs similaires. Le reste du monde adopte de façon progressive des réglementations basées sur les normes européennes ou nord-américaines.

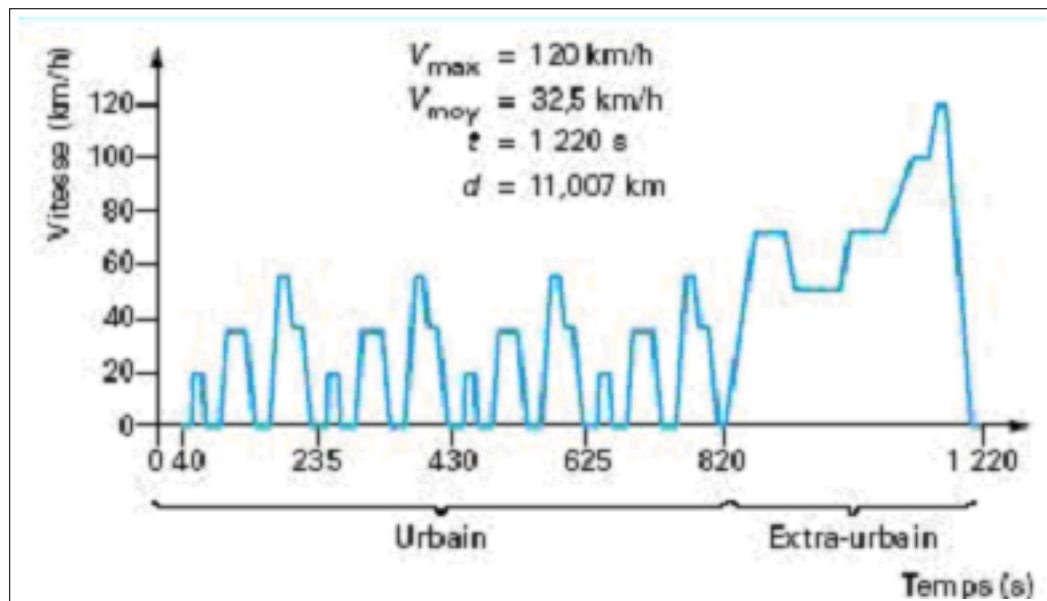


FIGURE 1.2 – Cycle NMVEG.

1.3.3 Formation des polluants dans les moteurs Diesel

1.3.3.1 Particularités de la combustion dans les moteurs Diesel

Dans le cas du moteur à essence, le carburant et l'air sont mélangés de façon homogène avant d'être introduits dans la chambre de combustion et enflammés à l'aide d'une bougie. Le moteur Diesel nécessite de comprimer séparément l'air et le carburant avant de les mélanger pour provoquer l'auto-inflammation du carburant.

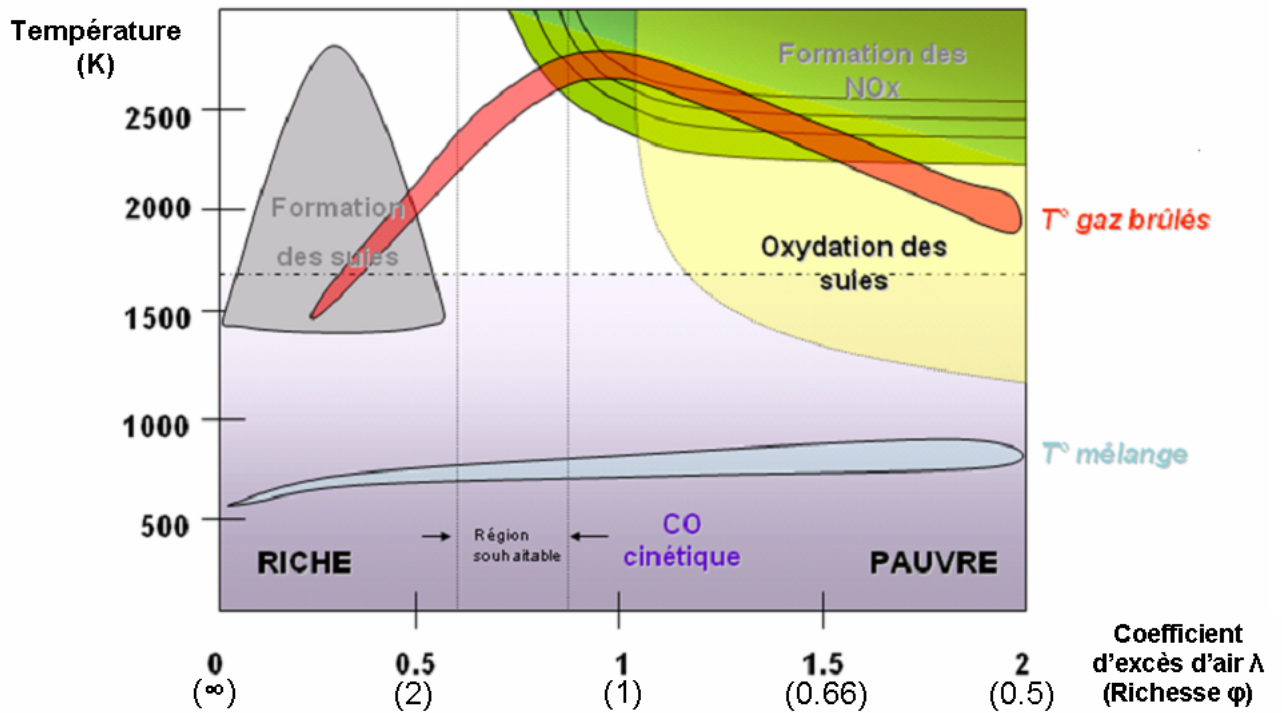


FIGURE 1.3 – Diagramme de Pischinger : polluants formés en fonction des conditions de richesse et de température [12].

En pratique, l'air admis dans la chambre de combustion est comprimé puis le carburant est pulvérisé dans la chambre par le biais d'un injecteur. On se retrouve donc avec un système diphasique de gouttelettes dispersées dans de l'air comprimé qui vont s'auto-enflammer. Localement, il existera des zones beaucoup plus riches en carburant que d'autres, la combustion Diesel est de ce fait qualifiée d'*hétérogène*. En fonction de la richesse locale du mélange, la combustion ne se déroulera pas dans les mêmes conditions et ne conduira pas aux mêmes polluants.

On doit à Pischinger [12] une représentation graphique très utilisée qui décrit les zones de formation des NO_x et des suies dans un plan richesse² / température du mélange (Fig. 1.3). Ce diagramme est issu de la modélisation et a été établi pour différents carburants. La zone " T° mélange" représente la température du mélange air/carburant en fin de compression, juste avant l'auto-inflammation. Pour un point de richesse donnée, il suffit ensuite de se reporter verticalement sur la zone " T° gaz brûlé" qui donne la température des gaz en fin de combustion et indique s'il y a formation de polluant et de quel type.

2. la richesse ϕ du mélange est définie comme la masse de carburant divisée par la masse d'air, normalisée par rapport au rapport stoechiométrique carburant/air. En pratique, $\phi = 14,5 * \frac{m_{\text{carb}}}{m_{\text{air}}}$. L'excès d'air est l'inverse de la richesse

1.3.3.2 Formation des particules Diesel

La formation des particules est liée à la richesse et à la température locale du mélange (Fig. 1.3) qui doit être portée à une température supérieure à 1500 K en présence d'une faible concentration en oxygène (excès d'air inférieur à 0,6). Dans ces conditions, des structures carbonées graphitiques vont apparaître. Ces structures hexagonales élémentaires vont s'assembler et former des agglomérats mesurant de 0,01 à 1 micron de diamètre qui constituent les suies. Une fois dans la ligne d'échappement, les suies vont être transportées par des gaz dont la température va chuter progressivement. Aux environs de 750 K, les hydrocarbures imbrûlés présents dans les gaz d'échappement vont se condenser à la surface des suies pour former les particules Diesel [3].

Les précurseurs des suies sont essentiellement des noyaux aromatiques et l'acétylène. Par conséquent, la composition du carburant jouera également un rôle important puisque sa teneur en composés aromatiques va directement influencer sur la disponibilité des précurseurs.

Précisons également que seulement 2 à 5 % des suies générées se retrouvent dans la ligne d'échappement. En effet, les mouvements d'air dans la chambre permettent la mise en contact des suies avec une concentration d'oxygène suffisante à leur oxydation. La quantité de particules émises va donc être la résultante de deux phénomènes antagonistes : la formation en zones localement riches et la post-oxydation en présence d'oxygène.

1.3.3.3 Formation du CO et des HC

L'oxydation du carbone est un mécanisme en deux étapes : le carbone est oxydé en CO, puis le CO est à son tour oxydé en CO₂. La seconde réaction est cinétiquement déterminante.

En mélange riche ($\phi > 1$), il n'y a pas assez d'oxygène en présence pour garantir l'oxydation complète des hydrocarbures (C_xH_y en CO₂ et H₂O). Par conséquent, une partie du carbone est partiellement oxydée en CO et une partie de l'hydrogène se retrouve sous forme moléculaire H₂ [3]. Le ratio H₂/CO est conditionné par la constante d'équilibre de la réaction dite du gaz à l'eau : $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Ainsi, lorsque le manque d'oxygène est responsable de la formation du CO, H₂ sera présent dans les gaz.

Si la concentration en oxygène est suffisante mais la température trop basse, l'étape d'oxydation du CO en CO₂ impose alors un contrôle cinétique et les réactions d'oxydation des hydrocarbures n'arrivent pas à complétion. Dans ces cas, certains hydrocarbures ne sont pas oxydés et on retrouve à l'échappement du CO et des HC.

1.3.3.4 Formation des oxydes d'azote

Au-delà de 2200 K, l'oxygène et l'azote se combinent pour former du monoxyde d'azote NO, stable même lorsque la température diminue. En présence d'oxygène, NO s'oxyde en NO₂. Le monoxyde d'azote se forme en proportions bien plus importantes que le dioxyde d'azote ; cependant, la quasi-totalité du NO dégagé s'oxyde très rapidement en NO₂ dans l'atmosphère. L'usage consacre le regroupement des

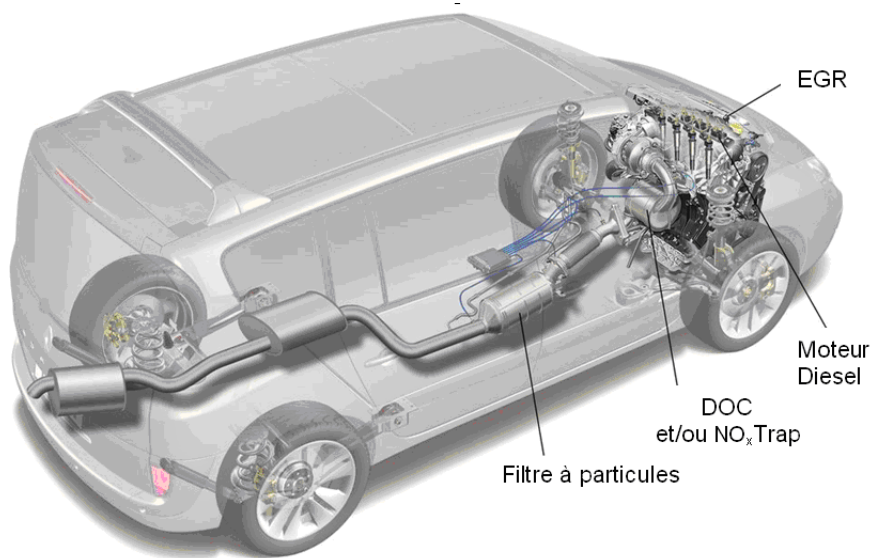


FIGURE 1.4 – Systèmes de dépollution dans la ligne d'échappement (Document Renault).

deux espèces sous l'appellation NO_x qui désigne « un mélange de NO et de NO_2 en proportions variables, et qui va évoluer vers du NO_2 » [3].

Les mécanismes de formation des NO_x furent étudiés par Zeldovich [13]. Les réactions chimiques seront présentées par ailleurs (Chap. 5), retenons pour l'instant que les deux paramètres essentiels conditionnant la formation des NO_x sont la température et la concentration en oxygène (Fig. 1.3).

1.4 Systèmes de traitement des oxydes d'azote

La dépollution des gaz d'échappement des véhicules Diesel est effectuée tout le long de la ligne d'échappement (Fig. 1.4). Les particules sont retenues par un filtre à particules. Le monoxyde de carbone et les hydrocarbures imbrûlés sont traités par un catalyseur d'oxydation. En ce qui concerne les oxydes d'azote, ils ne peuvent pas être réduits avec les pots catalytiques communément utilisés sur les motorisations à essence. En effet, la combustion Diesel se faisant à richesse globale faible, la concentration en oxygène à l'échappement peut avoisiner les $19\%_{vol}$ rendant le milieu trop oxydant pour les réductions catalytiques classiques. Il faut donc utiliser des systèmes particuliers.

1.4.1 La recirculation des gaz d'échappement (EGR)

L'EGR (Fig. 1.5) consiste à réintroduire à l'admission du moteur des gaz d'échappement refroidis en remplacement d'une portion de l'air frais. Ce dispositif entraîne :

- une diminution de la concentration en O_2 du mélange,

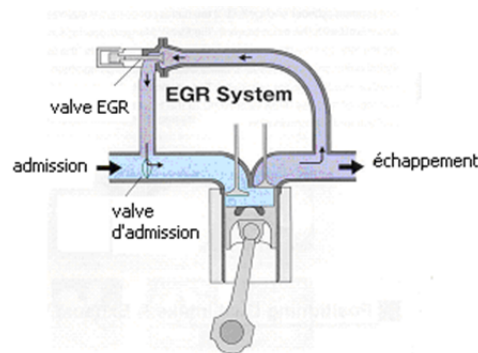


FIGURE 1.5 – Système EGR.

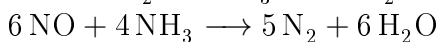
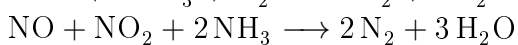
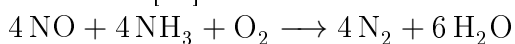
- une augmentation de la capacité calorifique du mélange par la présence de CO_2 qui permet une réduction de la température de flamme.

L'EGR permet donc une diminution des émissions d'oxydes d'azote mais induit des émissions de particules et de HC plus importantes ainsi qu'un rendement du moteur affaibli. Ces effets augmentent avec le taux d'EGR utilisé. Il est donc nécessaire de trouver le meilleur compromis possible entre gains sur les NO_x et pénalités sur les particules.

L'EGR constitue aujourd'hui un dispositif standard sur les véhicules équipés de motorisation Diesel. Bien que non obligatoire, il n'en est pas moins indispensable pour satisfaire les normes en vigueur. L'arrivée d'EURO 6 impliquera le recours à un système additionnel ou de substitution afin de réduire davantage encore les émissions de NO_x . Les constructeurs se sont plutôt concentrés sur deux systèmes de post-traitement la SCR et le piège à NO_x que nous allons brièvement introduire.

1.4.2 La catalyse sélective (SCR)

Les systèmes de réduction catalytique sélective sont commercialisés depuis 2006 sur les poids-lourds. Le principe de la SCR est d'utiliser des catalyseurs sélectifs de la réduction des NO_x en présence d'agents réducteurs. L'agent réducteur le plus courant est l'ammoniac (NH_3) et la conversion des NO_x se fait selon les trois réactions suivantes [14] :



L'ammoniac étant nocif par inhalation, il n'est pas stocké tel quel à bord du véhicule mais sous forme de précurseurs solides (*p.ex.* carbamate d'ammonium) ou liquide (*p.ex.* urée).

Les principaux points faibles de la SCR sont :

- une architecture de système contraignante qui nécessite un réservoir additionnel pour le précurseur d'ammoniac, ainsi qu'un système d'injection dédié couplé à un système électronique pour contrôler les quantités injectées,
- le ravitaillement en précurseur d'ammoniac,

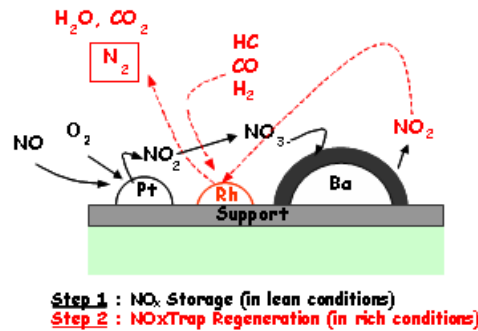


FIGURE 1.6 – Schéma de principe des phases de stockage et de purges du NO_x-Trap [14].

- la plage de températures de fonctionnement optimal qui s'étend entre 250 et 400 °C, laissant difficiles à traiter certains points du cycle NMVEG.

1.4.3 Le piège à NO_x

Le "NO_x-Trap" piège les oxydes d'azote dans le but de les convertir en gaz neutres qui pourront être rejetés. Le NO_x-Trap fonctionne selon une alternance de phases de chargement et de phases de purge. Il est constitué d'un monolithe en céramique pouvant résister à des températures élevées (1500 K). Le monolithe est alvéolé et présente une structure en nid d'abeille avec 50 à 70 canaux par cm². Il est imprégné d'un oxyde d'alcalino-terreux (par exemple l'oxyde de baryum, BaO) et de métaux nobles (platine, Pt et rhodium, Rh).

Durant la phase de chargement, le NO est oxydé en NO₂ sur platine. Le NO₂ va alors réagir avec le BaO pour se retrouver piégé sous forme de nitrate de baryum BaNO₃ jusqu'à saturation des sites disponibles. Une fois le piège saturé, une opération de contrôle moteur permet, en augmentant la richesse globale de la combustion, :

1. d'avoir une température plus élevée dans la ligne d'échappement qui va permettre la désorption du NO₂,
2. de créer des réducteurs (HC, CO et H₂) qui vont pouvoir réduire le NO₂ en N₂ sur les métaux nobles.

Le piège est ainsi restauré et prêt pour un nouveau cycle de charge [14].

Les principaux défauts du NO_x-Trap sont :

- une surconsommation de carburant due aux pics de richesse pendant les phases de régénération,
- des émissions élevées de méthane qui se forme durant les phases de fonctionnement en richesse élevée,
- une grande sensibilité de l'imprégnation au soufre,
- un coût de revient élevé en raison du prix des métaux nobles.

En fonction des constructeurs, le développement s'est plutôt orienté vers l'un ou l'autre de ces deux systèmes. Renault a par exemple pris le parti du NO_x-Trap, même si quelques études sont encore menées sur la SCR.

Ces systèmes illustrent parfaitement la délicatesse du traitement des émissions polluantes qui requiert le meilleur compromis entre l'efficacité de la dépollution et les performances du véhicule. Le fonctionnement de ces systèmes est en effet coûteux en énergie ce qui se traduit directement sur un véhicule par une augmentation de la consommation. Cela est d'autant plus problématique qu'une consommation accrue s'accompagne d'émissions de CO₂ plus importantes ; à l'heure de la chasse aux gaz à effet de serre, les constructeurs font face à un véritable casse-tête pour pouvoir espérer poursuivre l'exploitation des moteurs thermiques. Ils cherchent donc à maximiser le rendement du moteur, tout en essayant de réduire la consommation énergétique du véhicule pour les actions annexes à sa propulsion (par exemple : la consommation de la climatisation ou la dépollution). La force d'un système de dépollution dépend donc :

- de son efficacité à traiter les polluants pendant la durée de vie du véhicule,
- de son impact sur l'agrément d'utilisation et la consommation du véhicule,
- de son prix de revient.

C'est dans l'optique de pouvoir proposer un système offrant un meilleur compromis que l'étude du dopage en azote de l'air d'admission a été lancée.

1.5 Le dopage de l'air

Le principal intérêt du dopage en azote de l'air d'admission est de se placer dans des conditions de combustion moins favorables à la formation des NO_x. On évite ainsi de former des polluants qui devraient être éliminés par la suite. Contrairement à l'EGR, le dopage en azote ne permet aucun gain sur la capacité calorifique du mélange ($C_p^{\text{azote}} \simeq C_p^{\text{oxygène}} \simeq C_p^{\text{air}} = 29 \text{ J/mol/K}$ et $C_p^{\text{CO}_2} = 37 \text{ J/mol/K}$) ; cependant, différents travaux [15, 16, 17] concluent que l'enrichissement en azote conduit à une combustion qui, si elle dégage davantage de particules et de fumées, génère moins de NO_x.

Li & al. [15] ont étudié l'influence de divers gaz diluant dont l'azote (Fig. 1.7). Il en ressort que les émissions d'oxydes d'azote sont réduites, que l'enrichissement soit fait en azote, en dioxyde de carbone ou en argon. L'opacité des fumées (et donc la quantité de particules émises) est augmentée avec l'argon et dans une moindre mesure avec l'azote, elle est en revanche diminuée avec le CO₂. Cependant, l'enrichissement en CO₂ tend à provoquer des ratés d'allumage. L'utilisation d'azote s'avère plus efficace que celle d'argon tant sur la réduction des émissions d'oxydes d'azote que sur la limitation de fumées excédentaires. Ces résultats, obtenus sur un moteur mono-cylindre de laboratoire, ont été confirmés par des travaux sur un moteur poly-cylindre.

Röpke & al. ont également observé la diminution des NO_x [17]. Dans leurs travaux théoriques et expérimentaux, ils mettent en évidence que le facteur essentiel de la réduction des NO_x est la diminution du taux d'oxygène, quelque soit le gaz utilisé (H₂O, CO₂, N₂). Les changements de capacité calorifique à pression constante

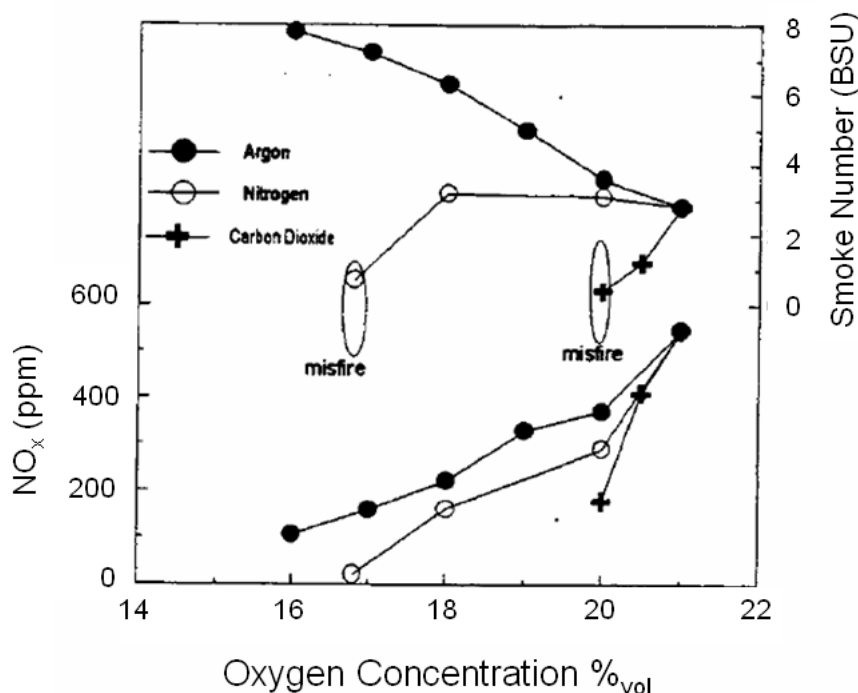


FIGURE 1.7 – Effets de la concentration en oxygène sur les émissions de fumées et de NO_x [15].

ne montrent pas de gains ou de pertes significatifs au premier ordre.

D'autre part, les résultats publiés en 1998 par Callaghan & *al.* [16] et Stork & *al.* [18] confirment l'intérêt de l'augmentation de la part de N_2 dans le mélange d'admission. Les tests ont été conduits sur un moteur de poids lourd avec des charges³ de 0, 35, 70 et 100 %. Les mesures de polluants ont été effectuées sur points stabilisés⁴. Les teneurs en N_2 dans l'air admis étaient de 81 et 83%_{vol} ainsi que celle de l'air à composition standard. Les résultats reportés pour les émissions de NO_x indiquent clairement que l'enrichissement en azote permet de diminuer efficacement les émissions d'oxydes d'azote, à charge faible et intermédiaire. Les effets sont moins remarquables en pleine charge (Fig. 1.8). Les auteurs ne rapportent pas de véritable détérioration de la combustion avec un dopage en azote à hauteur de 81%_{vol}, puisque les émissions de CO sont faiblement augmentées voire même réduites aux charges intermédiaires. En revanche une augmentation sensible du CO est relevée pour un dopage à 83%_{vol} en azote. Enfin, concernant les fumées, les auteurs n'ont noté aucun effet réel sur leur opacité pour un dopage à 81%_{vol}. Néanmoins, pour un dopage à 83%_{vol}, l'opacité des fumées passe de 9 à 12% aux charges intermédiaires.

L'ensemble de ces travaux met en évidence deux points :

- le dopage à l'azote semble permettre un gain significatif sur les émissions de

3. La charge correspond au rapport du travail fourni par un moteur à un régime donné sur le travail maximal possible à ce même régime

4. Un point stabilisé est un point de fonctionnement du moteur pour lequel le régime et la charge sont fixes

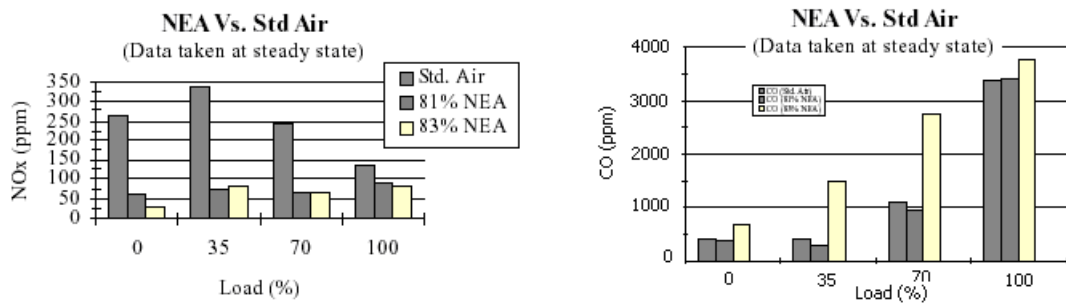


FIGURE 1.8 – Effets de la concentration en N_2 sur les émissions de NO_x et de CO en fonction de la charge et du dopage en azote [16].

NO_x ,

- un dopage trop important tend à dégrader la combustion et entraîne plus de fumées et de CO.

En se basant sur ces résultats et après une campagne sur banc moteur que nous présentons par ailleurs (Chap. 5), nous avons retenu comme cible de dopage un taux en azote voisin de 82 %_{vol}.

Une étude préalable, réalisée au cours d'un stage de fin d'étude [19], a permis de conclure que compte tenu de l'enrichissement en azote visé, qui consiste à passer d'environ 79,3 à 82%_{vol} d'azote dans l'air admis, le meilleur choix technique se portait sur les membranes de séparation des gaz de type fibres creuses (Table 1.9).

Les avantages et les inconvénients respectifs de l'enrichissement de l'air en azote à l'aide d'une membrane et de l'EGR ont été recensés par Ajhar & al. [20] et sont présentés Table 1.2.

1.6 Conclusion - Position de l'étude

La réduction des émissions polluantes des moteurs Diesel, et plus particulièrement des oxydes d'azote, représente un enjeu environnemental et économique de premier plan. Les futures réglementations en matière de pollution automobile et d'émissions de CO_2 contraignent les constructeurs à proposer des systèmes de dépollution présentant le meilleur compromis entre, d'un côté l'agrément de conduite et la consommation, et d'un autre côté l'efficacité de traitement des polluants réglementés. L'étude réalisée au cours de cette thèse porte sur un système alternatif de réduction des émissions d'oxydes d'azote par dopage de l'air admis en azote. La technologie de dopage retenue est la séparation membranaire.

L'objectif final est de disposer d'une palette d'outils numériques permettant :

- de dimensionner un système membranaire capable de répondre aux exigences de fonctionnement du moteur,
- d'évaluer l'impact du dopage sur les polluants formés,
- de statuer sur l'implantabilité du système membranaire pour un groupe motopropulseur donné et, le cas échéant, d'être en mesure d'estimer la surconsom-

TABLE 1.2 – Comparaison entre l'enrichissement en azote et l'EGR [20].

	Enrichissement en Azote	EGR
Avantages	<p>Air compressé propre et dénué de particules</p> <p>Améliore la durée de vie du moteur</p> <p>Le mélange homogène permet de prédire le compromis NO_x/Particules</p> <p>Permet de diminuer de 15 % supplémentaires les émissions de NO_x</p> <p>Pas de refroidisseur nécessaire</p>	<p>Débit d'échappement réduit en raison de la recirculation</p> <p>L'eau et le CO_2 recirculés ont une capacité calorifique supérieure à l'azote ce qui permet d'abaisser davantage les températures de combustion</p> <p>L'eau et le CO_2 recirculés se dissocient pendant la combustion du carburant, cette réaction est endothermique, et réduit donc la température de chambre</p> <p>Technologie mature et exploitée</p>
Points faibles	<p>Une partie de l'air comprimé est perdu via le perméat</p> <p>L'absence de recirculation des gaz augmente les débits d'échappement</p> <p>Les écoulements dans la membrane subissent des pertes de charge</p> <p>Aux charges faibles, le système n'est pas utilisable en raison de pressions insuffisantes</p>	<p>La présence de soufre et de carbone dans les gaz d'échappement affecte la durée de vie du moteur</p> <p>Nécessite un refroidisseur au contrôle complexe</p> <p>Le compromis NO_x/Particules est difficilement prédictible</p> <p>Aux charges élevées, les émissions de fumées et de particules sont accrues</p>

1.6. CONCLUSION - POSITION DE L'ÉTUDE

CONDITIONS D'UTILISATION				PERFORMANCES				
TECHNOLOGIES	Pression	température	encombrement	durée de vie	sensibilités particulières	flux traitables	taux de séparation	perte de charge
cryogénie	une étape du cycle nécessite une compression à 6 barA	-165°C	Colonne à distiller industrielle	N/A	L'air doit être filtré, la vapeur d'eau et le CO ₂ doivent être éliminés	Temps de la distillation : plus l'installation sera conséquente, plus le volume traitable sera important. Production de N ₂ >3000T/jour	pureté supérieure à 99.9999% aussi bien pour N ₂ que pour O ₂	N/A
Rapid Cycling Pressure Swing Adsorption (ROPSA)	4 à 12 barA à l'entrée du système	20-60°C	Environ 20 L	Un fil structuré n'est pas déformé par les phénomènes de fluidisation. Si l'on tient compte des sensibilités, la durée de vie doit pouvoir être celle du véhicule	Sensible à l'eau, aux chocs thermiques, aux poussières et aux corps gras.	1) Production de masse (>40T/jour) 2) Avec un module de 18L, il est possible d'avoir des flux de 3600l/min à 82% en N ₂ (en enrichissant seulement une partie du flux à 99%, et en le mélangeant par la suite au flux d'air standard)	>99.99% mais au prix d'un débit moindre ou d'un dispositif plus encombrant	Problématique si les cycles sont trop rapides
magnésisme	Pression d'admission du moteur	La susceptibilité magnétique le pouvoir de séparation diminue quand T augmente	A priori, un dispositif de l'ordre du litre. Mais à prendre au conditionnel	Le temps de magnésisme des aimants, i.e. durée de vie du véhicule.	La température doit rester inférieure à la température critique de démagnétisation	Après estimation du gradient requis et discussion avec M Yonnet du LEG, un enrichissement du flux à hauteur de 81% en azote semble envisageable sur les débits à considérer		Négligeable
membranes	Différentiel de pression entre aval et amont de l'ordre de 1 bar	20 à 75°C, jusqu'à 120 °C pour certains matériaux	Un module de 7.5 cm de diamètre et de 23 cm de longueur permet de fournir au moteur de poids lourds de l'air à 83% en N ₂	Suivant les sources, de 80 000 à 250 000km parcourus	Sensible à l'enroulement (corps gras)	1) Dépend de la membrane (nature et dimensions) sachant qu'en règle générale on perd en sélectivité lorsque l'on gagne en perméabilité et vice versa 2) Les débits type moteur (2655g/h) sont traitables	>98%, mais au prix d'un débit moindre ou d'un plus grand surface de membrane	Si les fibres de membrane sont trop longues, il peut y avoir une perte de charge. Pour augmenter la surface de membrane il vaut mieux augmenter le diamètre du module
DISPONIBILITE	AVANTAGES	INCONVENIENTS		VEILLE TECHNO.				
Méthode la plus utilisée pour la production industrielle d'azote ou d'oxygène	Enrichissement jusqu'à pureté totale	1) Encombrement rédhibitoire 2) Température du cycle extrême 3) Clatement difficile d'application à l'automobile.	Majorité des brevets détenue par Air liquide et Air Products	Cryogénie				
Utilisée pour la production sur site. La taille des modules diminue continuellement	1) La taille du système doit à priori pouvoir être réduite d'après le centre de recherche de Questair 2) Enrichissement jusqu'à pureté totale 3) Duréedé vie (avec certaines précautions de T, d'humidité et de flux)	1) Le système reste encombrant (18L sans tenir compte des auxiliaires de compressions) et assez lourd 2) La pression à fournir en entrée est importante et un moteur est nécessaire pour la rotation module --> perte sur la consommation 3) Filtration préalable de l'air nécessaire	WO0242628	Rapid Cycling Pressure Swing Adsorption (ROPSA)				
N/A	1) Utilisable à l'admission et/ou à l'échappement 2) Techno en rupture complète 3) Duréedé vie du véhicule	1) Compatibilité Electromagnétique (mais à priori il est possible de confiner le champ grâce à la géométrie de l'aimant) 2) Aucune expérience sur la faisabilité 3) Coût des matériaux (centaine d'euros le kg)	EP0878859	Magnésisme				
Technique déjà testée sur des véhicules lourds pour modifier le rapport Cycle.	1) Mise en forme aisée des modules de fibres membranaires, 2) Duréedé vie du véhicule 3) Prix (< US\$ 300) 4) Déjà appliqué efficacement sur des poids lourds	1) Nécessité de créer un différentiel de pression entre amont et aval de la membrane --> perte sur la consommation mais celle-ci reste faible 2) Filtration préalable de l'air 3) Nombreux brevets à contourner.	WO9967508 US20022977 WO0160499	Membranes				

FIGURE 1.9 – Tableau de synthèse comparative des technologies de séparation de l'air.

mation induite par le système.

La réunion de ces outils doit permettre de positionner le système envisagé par rapport à l'ensemble des systèmes existants ou à l'étude et d'apporter les arguments pour la poursuite ou l'arrêt des investigations sur ce sujet.

Dans un premier temps, nous allons nous concentrer uniquement sur les systèmes membranaires et leur modélisation avant de revenir à l'application automobile.

Chapitre 2

Perméation Gazeuse : Étude Bibliographique

2.1 Introduction

La perméation gazeuse est un procédé de séparation qui repose sur la différence de vitesse de perméation à travers une membrane des composants d'un mélange gazeux. Un flux d'alimentation, délivré à haute pression, est porté au contact de la membrane. La fraction la plus perméable de ce flux va traverser préférentiellement la membrane sous l'effet d'une différence de pression partielle des composants (Fig. 2.1).

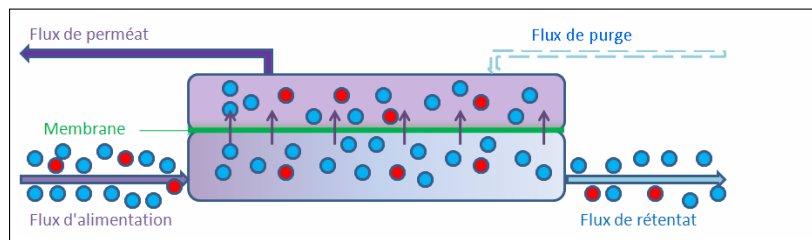


FIGURE 2.1 – Principe de séparation membranaire.

La fraction de gaz perméée, nommée *perméat*, est enrichie en gaz les plus perméables (ceux qui ont la vitesse de perméation la plus élevée). La fraction de gaz non perméée, désignée par le terme *rétenant* (ou résidu), est concentrée en espèces les moins perméables (vitesses de perméation les plus faibles). Pour augmenter la différence de pression partielle de part et d'autre de la membrane, on trouve dans certaines configurations un *flux de purge*, circulant du même côté que le flux de perméat et dont la concentration en espèces les plus perméables est faible voire nulle. L'efficacité de séparation est conditionnée par :

1. la nature des gaz constituant le mélange,
2. l'intensité des forces motrices en présence (le plus souvent un gradient de pression partielle transmembranaire)
3. les matériaux membranaires utilisés,

4. l'hydrodynamique à l'intérieur des modules membranaires.

Nous présenterons dans un premier temps les applications industrielles les plus répandues dans lesquelles interviennent les procédés de séparation membranaire des gaz. Nous nous intéresserons ensuite aux différents types de matériaux utilisés pour la séparation membranaire des gaz et les mécanismes associés. Notre attention se portera tout particulièrement sur les membranes comportant un film polymère dense comme agent de séparation et nous verrons en quoi la structure d'un polymère affecte ses propriétés de séparation des gaz. Il sera ensuite temps de se pencher sur la mise en œuvre des membranes au sein de modules en insistant sur les modules à fibres creuses. Enfin, nous concluons cette étude bibliographique par un tour d'horizon des modélisations existantes pour ces modules.

2.2 Applications de la séparation membranaire des gaz

2.2.1 Tour d'horizon des applications industrielles

La séparation membranaire des gaz représente, en 2009, un marché annuel compris entre 200 et 275 millions d'euros et connaît une croissance à deux chiffres [21]. Les premières applications industrielles réalisées au début des années quatre-vingt visaient à récupérer l'hydrogène des sites de production de l'ammoniac ou des sites de raffinage du pétrole qui font intervenir l'hydrogène dans leurs procédés. La production d'ammoniac fait intervenir un flux de purge composé de méthane, d'hydrogène, d'argon et d'azote. Le flux de purge des installations d'hydrocraquage du pétrole contient de l'hydrogène, du méthane, de l'éthane et du propane. Dans ces deux opérations, la récupération de la fraction d'hydrogène représente un intérêt économique et la séparation membranaire permet de récupérer 90 % de l'hydrogène contenu dans les flux de purges.

Le procédé de séparation membranaire des gaz a connu sa réelle expansion lorsqu'il a été appliqué à la séparation des gaz de l'air pour la production d'azote. Cette application représente aujourd'hui la moitié du marché. Les principaux acteurs de ce développement furent Permeon, Generon, Ube et Permea [22]. Dans les procédés de séparation de l'air, celui-ci est généralement porté à une pression comprise entre 6 et 10 bar, l'oxygène étant l'espèce la plus perméable dans les membranes mises en œuvre pour ce procédé, le flux de rétentat se retrouve enrichi en azote.

Le recours aux membranes est courant pour le séchage de l'air. La molécule d'eau étant plus petite et plus facilement condensable que l'oxygène et l'azote, elle présente une vitesse de perméation très élevée dans une large gamme de matériaux. Enfin, les membranes de séparation gazeuse sont très répandues pour éliminer l'oxygène du gaz naturel et atteindre des taux résiduels inférieurs au pour-cent voire au ppm.

La table 2.1 regroupe les principales applications précédemment décrites. Notons qu'une revue complète des ces procédés a été proposée par Baker en 2009 [22].

TABLE 2.1 – Opérations de séparation membranaire des gaz [22].

Séparation	Principaux Fournisseurs	Matériaux	Marché (million € /an)
N ₂ /O ₂ Séchage	Permea Medal Dow, Generon Ube Aquila	Polysulfone Polyimide Polyimide Polyimide Oxyde de polyphénylène	100
CO ₂ /gaz naturel	Cynara Medal Grace, Separex MTR	Triacetate de cellulose Polyaramide Acetate de cellulose Polymères perfluorés	75
Récupération du H ₂	Permea Medal MTR, Ube	Polysulfone Polyaramide Polyimide	50

2.2.2 Séparation de l'air embarquée

L'utilisation de modules de séparation de l'air s'est généralisée à bord des avions militaires pour la production d'air enrichi en azote. Le gaz ainsi obtenu est utilisé pour inerte l'atmosphère des réservoirs. Au fur et à mesure que le réservoir se vide de son carburant, ce dernier est remplacé par l'air enrichi en azote qui réduit les risques d'explosion par rapport à l'air non modifié.

L'application embarquée d'une membrane de séparation de l'air sur un véhicule demeure à ce jour au stade d'étude. Le principal problème qui se pose est d'avoir à disposition une membrane présentant un encombrement le plus réduit possible et dont le fonctionnement requiert le minimum de puissance. Les travaux menés jusqu'à présent par différents groupes [18, 16] ont tendance à donner des résultats encourageants quant à ces exigences. La durée de vie d'un module membranaire est également une considération importante pour l'application embarquée compte tenu de la sensibilité des matériaux mis en œuvre vis à vis de la contamination par les corps gras (huiles, résidus d'hydrocarbures...). Un système de filtration est donc obligatoire. Stork et Poola [18] estiment à 80 000 km la durée de vie d'une membrane embarquée sans système de filtration. Ils ont également établi une fourchette de prix de revient unitaire des modules comprise entre 50 et 160 € en fonction des volumes produits.

Nous allons maintenant voir quels sont les matériaux couramment employés dans les opérations de perméation gazeuse et les mécanismes de transport qui leur sont associés.

2.3 Matériaux et mécanismes de transport

2.3.1 Les différents matériaux utilisés en perméation gazeuse et les mécanismes associés

En fonction des matériaux utilisés et de la façon dont ils sont mis en œuvre, les opérations de perméation gazeuse vont se dérouler selon différents mécanismes (Fig. 2.2).

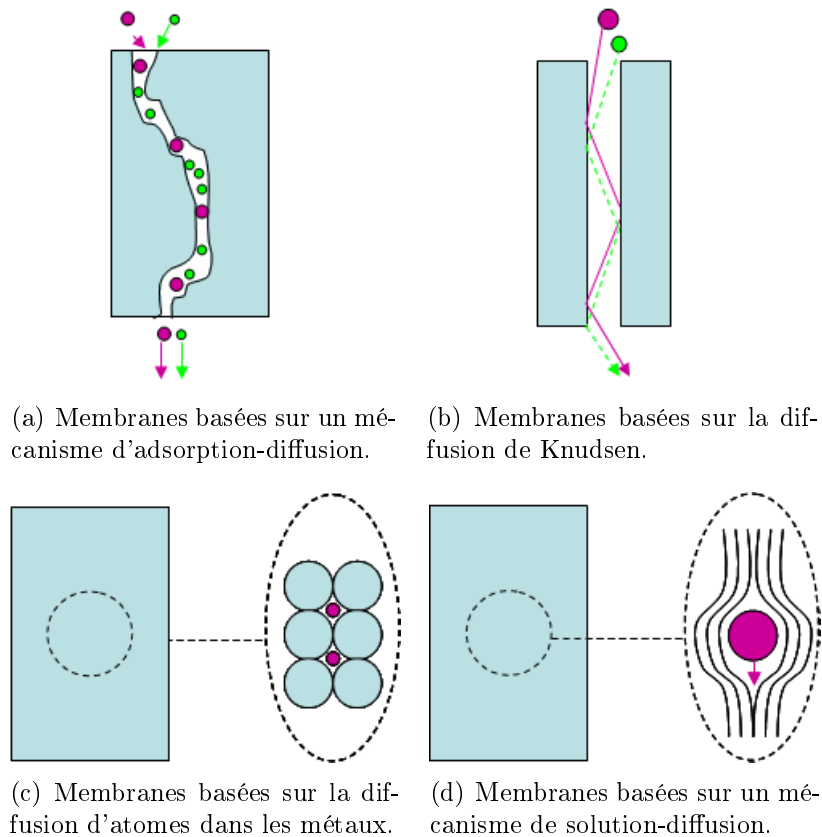


FIGURE 2.2 – Mécanismes de transport dans les différents type de membrane de séparation des gaz.

1. *les membranes basées sur la diffusion de Knudsen.* Il s'agit de membranes poreuses dont le diamètre des pores est du même ordre que le libre parcours moyen des molécules de gaz. La vitesse de perméation de chaque gaz est inversement proportionnelle à la racine carrée de sa masse molaire. Entre deux espèces, la différence de vitesse de passage au travers de la membrane reste par conséquent assez faible. Une application quasi-unique de ce procédé est l'enrichissement isotopique de l'uranium qui s'effectue en phase gazeuse sous forme d'hexafluorures d'uranium U^{235} et d'uranium U^{238} . Ce procédé tend peu à peu à disparaître au profit d'opérations présentant un meilleur rendement.
2. *les membranes basées sur la diffusion d'atomes dans les métaux.* L'hydrogène présente une affinité avec les métaux du groupe **V** (tantale, niobium, vana-

dium), le palladium et les alliages dérivés (Pd-Ag et Pd-Cu). A haute température (350 à 1000 K), la diffusion de l'hydrogène dans ces métaux devient importante et, compte tenu de sa petite taille, il s'agit de la seule espèce capable de diffuser au sein de la matrice métallique. Cette diffusion sélective se déroule selon un schéma en cinq étapes : l'adsorption de surface de H_2 , sa dissociation catalytique en hydrogène atomique, la diffusion de l'hydrogène monoatomique et enfin la recombinaison en hydrogène moléculaire et sa désorption. Ces membranes sont quasi-exclusivement utilisées pour la production d'hydrogène en petites quantités.

3. *les membranes opérant selon un mécanisme d'adsorption-diffusion.* Il s'agit de membranes inorganiques constituées de zéolithes ou de tamis moléculaires carbonés. Les molécules de gaz sont adsorbées et diffusent ensuite dans les micro-pores. Ce type de membrane est celui dont la maturité est la moins avancée. Le principal frein à son développement est le coût des matériaux entrant en jeu.
4. *les membranes basées sur un mécanisme de solution-diffusion.* Il s'agit des membranes les plus répandues dans les applications industrielles de séparation des gaz. Celle-ci est assurée par un film polymère qui interagit différemment avec les composés du mélange. Nous concentrerons par la suite notre attention sur ce type de membranes.

2.3.2 Membranes polymères de séparation des gaz

Avant de poursuivre plus en avant sur les membranes polymères de perméation gazeuse, nous allons rappeler quelques éléments clefs concernant les polymères.

2.3.2.1 Quelques éléments sur les polymères

Un polymère est une macro-molécule composée de la répétition d'un même motif, le monomère, liés entre eux par des liaisons covalentes. Ces enchaînements peuvent avoir lieu de façon linéaire ou donner lieu à des ramifications plus ou moins ordonnées. Il existe des polymères naturels (tels que les latex ou les polypeptides) et synthétiques (*p. ex.* les dérivés du styrène et les silicones). A température ambiante, les polymères sont présents soit à l'état liquide soit à l'état solide.

L'une des caractéristiques principales d'un matériau polymère est sa *température de transition vitreuse* pour laquelle l'usage consacre la notation T_g . Cette température est celle en-dessous de laquelle le polymère passe d'un état fluide visqueux (caoutchoutique), dans lequel il est mou et souple, à un état solide pour lequel il est dur et fragile. Pour donner un ordre de grandeur physique, la température T_g est voisine de celle pour laquelle le polymère aurait une viscosité de 10^{12} Pa.s. Elle est différente pour chaque polymère, c'est pour cette raison qu'à température ambiante, on trouve des polymères à l'état caoutchoutique (*p. ex.* les silicones) et d'autres à l'état solide (plexiglas). Au niveau macro-moléculaire, la transition vitreuse correspond à une modification de la mobilité segmentaire des chaînes. A l'état caoutchoutique, les chaînes sont capables de mouvements segmentaires à longue distance qui confèrent sa souplesse au matériau. A l'état vitreux, les chaînes perdent cette faculté et leur

mobilité réduite ne permet plus de déformations. Notons que certains polymères ont des chaînes tellement rigides qu'ils ne possèdent pas de température de transition vitreuse et se décomposent avant de connaître un état caoutchoutique (*p. ex.* le polyphénylène sulfone).

Du point de vue de la stabilité thermodynamique, les polymères à l'état caoutchoutique peuvent être apparentés à un liquide se trouvant dans un état d'équilibre thermodynamique tandis que les polymères vitreux sont assimilés à la cohabitation thermodynamiquement instable d'un état liquide et d'un état solide [23]. Il n'existe pas à ce jour d'interprétation moléculaire complète décrivant la phase vitreuse et son apparition. L'état vitreux est perçu comme un liquide contenant des zones "gelées" de *volume libre*. Ces zones représentent environ 2,5 % du volume total du polymère [24]. Meares [25] considère que ces "zones gelées" résultent de la disparition locale du mouvement brownien des segments polymères. Des micro-vides seraient ainsi dégagés au sein d'une matrice pour laquelle le mouvement brownien est maintenu. La figure 2.3 représente schématiquement l'état vitreux en distinguant les micro-vides et la matrice.

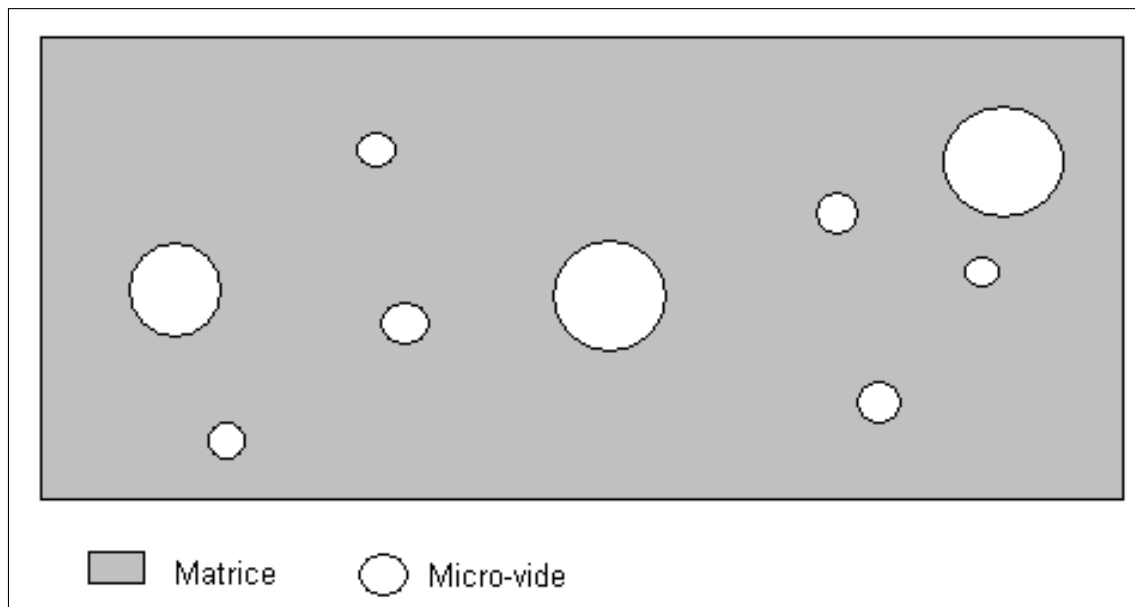


FIGURE 2.3 – Représentation schématique d'un polymère vitreux.

Le volume libre d'un polymère correspond au volume non occupé entre les segments. La répartition du volume spécifique d'un polymère vitreux ou caoutchoutique entre volume libre et volume occupé peut alors être représentée (Fig. 2.4).

Enfin, il arrive fréquemment qu'une partie des chaînes du matériau s'organise en structures régulières, on parle alors de cristallinité du matériau. Cette organisation reste partielle, la fraction de chaînes qui cristallisent variant en moyenne de 20 à 80 % selon les matériaux. Notons qu'au sein d'une même chaîne, une partie peut être impliquée dans la phase cristalline tandis que l'autre partie participe à la phase amorphe.

L'état du matériau, caoutchoutique, vitreux ou semi-cristallin aura une influence

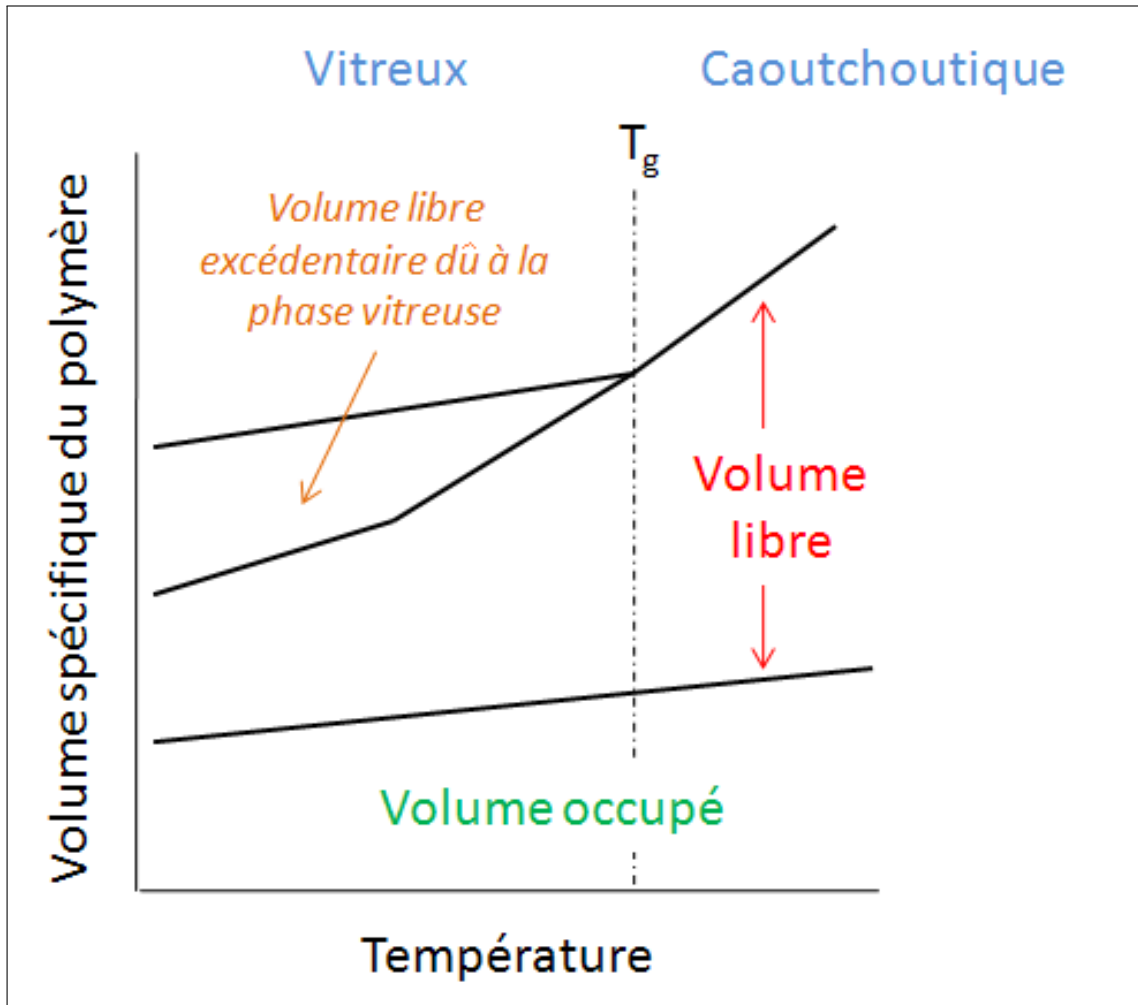


FIGURE 2.4 – Représentation schématique de la relation entre le volume spécifique et la température pour un polymère amorphe.

sur la manière dont le transport des gaz à travers la membrane se déroulera.

2.3.2.2 Transport des gaz dans les polymères

Une façon de se représenter une membrane consiste à l'assimiler à une structure micro-poreuse qui sépare les "grosses molécules" des "petites" à la manière d'un tamis (Fig. 2.5). Cette description est considérée comme valable pour les membranes de micro-filtration dont les diamètres de pores sont de l'ordre de 1 000 Å. Il en va de même pour les membranes d'ultrafiltration (taille des pores supérieure à 50 Å). Ce modèle n'a plus de sens pour des pores de diamètre inférieur à 5 Å. En effet, le diamètre des pores est alors du même ordre de grandeur que les distances de déplacement des chaînes qui constituent le polymère. La perméation d'une espèce à travers la membrane passe alors sous le contrôle des mouvements de ces chaînes et de la façon dont le gaz va diffuser entre elles [26]. La perméation gazeuse à travers un polymère dense (c'est-à-dire non-poreux) repose sur un mécanisme de *solution-diffusion* décrit dès les années 1860 par Graham sous la dénomination de diffusion colloïdale [27]. C'est à von Wroblewski que l'on doit la formalisation de ce concept en 1879 [28]. La perméation se décompose en trois étapes [26, 29, 30] :

1. dissolution des gaz dans le polymère d'un côté du film (de la même manière que les gaz se dissolvent dans un liquide),
2. diffusion des gaz à travers le film polymère,
3. désorption des gaz de l'autre côté du film.

En conséquence, la vitesse de perméation d'une espèce à travers le film polymère sera la résultante de sa diffusivité et de sa solubilité dans le polymère.

2.3.2.3 Influence de la morphologie

La manière dont va se dérouler la perméation d'une espèce est fonction de la morphologie du polymère [31]. Les polymères caoutchoutiques (ou élastomères) se composent de chaînes très mobiles, capables de répondre très rapidement à la perturbation que représente l'introduction d'une espèce. L'équilibre de dissolution du gaz dans la matrice polymère est alors atteint dans une échelle de temps très courte en comparaison de l'étape de diffusion. A l'état vitreux, les chaînes perdent leur mobilité et l'établissement de l'équilibre voit sa durée accrue. Par ailleurs, l'existence de micro-vides [25, 32] dans la matrice des polymères vitreux constituent des sites supplémentaires de sorption. Il existe alors une compétition entre deux mécanismes de pénétration des gaz dans le polymère, la solution-diffusion et une adsorption dans les micro-vides [26].

Polymères Caoutchoutiques. Dans les conditions usuellement rencontrées dans les procédés de séparation, l'étape de diffusion dans le polymère se déroule conformément aux deux lois de Fick. Ainsi, pour une diffusion isotherme dans un polymère isotrope et homogène, la première loi s'écrit :

$$J_i = -\omega_\nu r^{\nu-1} D_i(c_i) \frac{\partial c_i(r, t)}{\partial r} \quad (2.1)$$

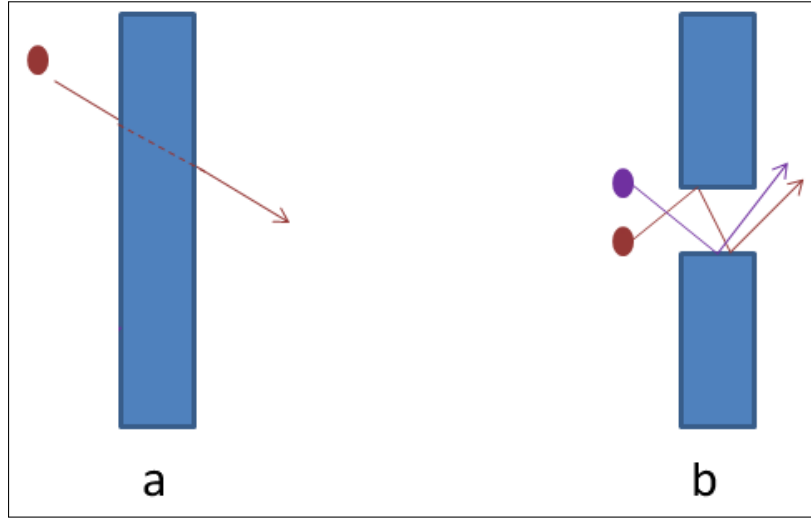


FIGURE 2.5 – Modèle de solution-diffusion (a) et modèle des pores (b).

et la seconde :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{1}{r^{\nu-1}} \frac{\partial}{\partial r} (r^{\nu-1} D_i(c_i) \frac{\partial c_i}{\partial r}) \quad (2.2)$$

où J_i est le flux local de diffusion du soluté ; $c(r, t)$ sa concentration locale à la position r et au temps t ; $D_i(c)$ son coefficient de diffusion dans le polymère et où ν et ω dépendent de la dimensionnalité du problème : $\nu = 1$ et $\omega_1 = 1$ pour un plan, $\nu = 2$ et $\omega_2 = 2\pi$ pour un cylindre, $\nu = 3$ et $\omega_3 = 4\pi$ pour une sphère. Le coefficient de diffusion D_i est fonction de la nature du polymère et du soluté, il peut être constant ou dépendre de la concentration de l'espèce dissoute [33]. Sous réserve de connaître les conditions aux limites aux interfaces gaz/polymère, l'intégration de l'équation 2.1 conduit au flux total de soluté diffusant à travers le polymère. L'intégration de l'équation 2.2 donne l'évolution de la concentration en soluté dans le polymère au cours du temps. Notons que le coefficient de diffusion est sensible à la température, et vérifie la loi d'Arrhénius [34, 35] :

$$D_i = A_i \exp\left(-\frac{E_{d,i}}{RT}\right) \quad (2.3)$$

où A_i est le facteur pré-exponentiel et E_d l'énergie d'activation

L'équilibre de solubilisation entre le gaz dissous dans le polymère et le gaz en contact avec l'interface étant supposé établi, la pression partielle p_i du composé i à l'interface polymère/gaz est liée à sa concentration dans le polymère par la relation :

$$c_i = S_i(c_i) p_i \quad (2.4)$$

où S_i est un coefficient de solubilité isotherme qui est fonction de p_i (ou de c_i). Dans le cas limite d'une faible concentration de soluté dans le polymère, ce qui est généralement le cas pour les polymères caoutchoutiques à l'équilibre de saturation, la loi de Henry s'applique :

$$S_i(c_i) = S_i \quad (2.5)$$

A très forte concentration de gaz dans le polymère (*p. ex.* pour des gaz très solubles), une déviation notable du comportement linéaire décrit par la loi de Henry est observée. La courbe de sorption est alors représentée par le modèle de Flory-Huggins [34, 35]. Enfin, si une espèce se retrouve dissoute dans le polymère à très grande concentration, les molécules de la dite espèce vont avoir tendance à dégager du volume libre entre les chaînes qui verront leur mobilité accrue entraînant ainsi une augmentation de la perméabilité. Ce phénomène est appelé la *plastification* [34].

En utilisant l'équation 2.4 dans l'expression de la première loi de Fick (Équation 2.1) et en se plaçant par souci d'alléger l'écriture dans un cas mono-dimensionnel, il vient pour un film polymère d'épaisseur e , encadré par une différence de pression totale $P_r - P_p$:

$$J_i = \frac{D_i S_i}{e} (x_{r,i} P_r - x_{p,i} P_p) \quad (2.6)$$

$$= \frac{G_i}{e} (x_{r,i} P_r - x_{p,i} P_p) \quad (2.7)$$

$$= Q_i (x_{r,i} P_r - x_{p,i} P_p) \quad (2.8)$$

où $x_{r,i}$ et $x_{p,i}$ sont les fractions molaires de l'espèce i de chaque côté du film.

L'application de la loi de Dalton faite ici ($p_i = x_i P$) suppose l'idéalité des gaz qui est vérifiée lorsque le rapport de l'énergie cinétique du gaz à son énergie potentielle d'interaction est largement supérieur à 1.

La grandeur $G_i = D_i S_i$, introduite dans l'équation 2.7 est dénommée *perméabilité* de l'espèce i et constitue une propriété intrinsèque du matériau. Pour des raisons historiques, elle est usuellement exprimée en *barrers*. Cette unité est définie dans les conditions normales de température et de pression ($T=273,15$ K et $P=101,325$ kPa) par la relation :

$$1 \text{ barrer} = 10^{-10} (\text{N cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cmHg}^{-1}. \quad (2.9)$$

Cette unité décrit un flux surfacique à travers une épaisseur de film par unité de force motrice. Sous réserve d'être en présence de gaz parfaits, dont le volume molaire vaut 22,4 L/mol (loi d'Avogadro), dans les conditions normales de pression et de température, le barrer s'exprime en unités du système S.I. par le facteur suivant :

$$1 \text{ barrer} = 3,35 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}. \quad (2.10)$$

L'épaisseur e du film étant difficile à mesurer ou à maîtriser précisément, on a souvent recours à la *perméance* $Q_i = G_i/e$ pour caractériser expérimentalement les membranes.

Polymères Vitreux. Nous avons vu que les polymères vitreux sont hors de l'équilibre thermodynamique et présentent un état solide et un hypothétique état liquide [25, 32, 35, 23, 36]. Cet état biphasé implique quelques variations dans la description des phénomènes de perméation. Ainsi, la solubilisation des gaz dans les polymères vitreux se déroule selon un mécanisme binaire qui fait intervenir :

1. la loi de Henry pour la sorption des gaz dans la matrice amorphe,

2. la loi de Langmuir qui décrit l'adsorption dans les micro-vides.

La concentration en gaz dans le polymère est alors donnée par

$$c_i = \underbrace{S_i P_r}_{\text{Loi de Henry}} + \underbrace{\frac{c'_L b P_r}{1 + b P_r}}_{\text{sorption dans les "trous"}} \quad (2.11)$$

où c'_L et b sont des paramètres du modèle qui représentent respectivement les constantes de saturation et d'affinité. La perméation des gaz dans les polymères vitreux est donc un phénomène plus complexe que dans les élastomères. Le mécanisme binaire conduit à la relation suivante pour la perméabilité :

$$G_i = \underbrace{S_i D_i}_{\text{Loi de Henry}} + \underbrace{\frac{c'_H b D_{L,i}}{1 + b P_r}}_{\text{sorption dans les "trous"}} \quad (2.12)$$

où D_i et $D_{L,i}$ correspondent aux coefficients de diffusion des molécules de gaz pour chacun des modes de sorption [34, 37]. Ce modèle prédit que le coefficient de perméabilité décroît légèrement lorsque la pression P_r côté rétentat augmente [37, 38].

Polymères semi-cristallins. Les régions du polymère qui cristallisent sont considérées comme une phase imperméable dispersée dans le polymère. La surface de polymère disponible pour la solubilisation des gaz sera d'autant plus réduite que le taux de cristallinité sera élevé. Le coefficient de solubilité apparente S_i correspond alors au produit du coefficient de solubilité du matériau amorphe $S_i^{(a)}$ et de la fraction volumique de phase amorphe $\phi^{(a)}$:

$$S_i = S_i^{(a)} \phi^{(a)}. \quad (2.13)$$

D'autre part, la présence de domaines cristallins imperméables conduit à introduire une tortuosité $\tau = 1/\phi^{(a)}$ de la phase amorphe [31, 39, 40]. Elle peut également contraindre le mouvement des chaînes en phase amorphe situées à proximité et réduire leur mobilité. Le degrés d'immobilisation des chaînes est noté β et vaut 1 lorsqu'il n'y pas d'immobilisation des chaînes. Le coefficient de diffusion apparent D_i sera donc lié au coefficient de diffusion de la phase amorphe $D_i^{(a)}$ par l'équation 2.14.

$$D_i = \frac{D_i^{(a)}}{\tau \beta} \quad (2.14)$$

Après avoir présenté les modes de transport des gaz au sein de différents types de polymères, voyons à présent comment les coefficients de perméabilité des gaz dans les polymères peuvent être mesurés expérimentalement.

2.3.2.4 Détermination expérimentale des coefficients de perméabilité

Les coefficients de diffusion et de sorption peuvent être déterminés expérimentalement par la méthode du "time-lag" [41] qui consiste à appliquer de part et d'autre de la membrane une différence de pression constante et à mesurer l'accumulation

du gaz côté perméat. La mise en œuvre de cette méthode requiert un capteur de pression de grande précision. Le grand avantage de cette méthode réside dans le fait que la calibration d'un capteur de pression est indépendante du gaz étudié. L'appareillage comprend généralement deux chambres (perméat et alimentation) séparées par une membrane dense de dimensions connues. Le système est maintenu à une température donnée. Les pressions initiales dans les deux chambres sont identiques. Le gaz dilué dans la membrane est donc en équilibre avec la phase gazeuse et sa concentration est uniforme et constante.

A un instant $t = 0$, une augmentation brusque de pression est réalisée du côté alimentation. Tandis que le gaz traverse la membrane, la pression augmente dans le compartiment de perméat dont le volume est connu. La réponse dynamique, en termes de variations de la pression du perméat, est enregistrée en continu. Précisons que la taille de la chambre d'alimentation doit être suffisamment grande pour pouvoir considérer que la pression d'alimentation reste constante tout au long de l'expérience. Les coefficients de diffusion et de sorption sont alors déterminés en ajustant les résultats expérimentaux avec des modèles théoriques. On en déduit ensuite les coefficients de perméabilité. Le domaine de validité de différents modèles a été discuté entre autre par Taveira & *al.* [41].

2.3.3 Permsélectivité

Le pouvoir de séparation d'une membrane entre deux espèces A et B est quantifié par la permsélectivité idéale α_{AB} qui est définie par le rapport des perméabilités des gaz purs :

$$\alpha_{AB} = \frac{G_A}{G_B} = \frac{Q_A}{Q_b} = \frac{D_A}{D_B} \cdot \frac{S_A}{S_B} \quad (2.15)$$

La permsélectivité est une propriété intrinsèque du polymère et ne dépend en aucun cas de l'épaisseur du film. Les rapports D_A/D_B et S_A/S_B mesurent les contributions respectives à la sélectivité totale de la diffusion et de la solubilité des espèces.

Les perméabilités mesurées pour des gaz purs ne permettent généralement pas de prévoir les caractéristiques de la séparation d'un mélange de ces gaz. Les sélectivités obtenues avec des mélanges de gaz sont généralement plus faibles que les sélectivités idéales prédites par les mesures en gaz purs [42, 43, 44]. L'effet inverse a cependant pu être observé par Lin & *al.* [45]. Pour les mélanges binaires pour lesquels chacun des gaz à une condensabilité inférieure à celle du CO_2 (*p. ex.* O_2/N_2), les sélectivités peuvent être calculées de façon satisfaisante à partir des mesures effectuées en gaz purs [40]. Si le mélange contient une espèce plus condensable que le dioxyde de carbone, susceptible d'entraîner des phénomènes de plastification du matériau, les données obtenues pour les gaz purs ne sont alors plus valables. Enfin, si le CO_2 entre dans la composition du mélange étudié, la validité des mesures en gaz purs dépendra de la pression partielle d'oxygène et de la nature du polymère.

De manière générale, le coefficient de diffusion d'un gaz dans une matrice polymère diminue quand la taille des molécules de gaz augmente [46]. Cette dernière est caractérisée par le diamètre moléculaire, le volume de van der Waals ou encore le volume critique [47]. La sensibilité avec laquelle le coefficient de diffusion D varie en fonction de la taille de l'espèce perméante est beaucoup plus élevée pour les poly-

TABLE 2.2 – Diamètre cinétique et température critique de quelques gaz.

Gaz	Diam. Cinétique (Å) [51]	$T_C(^{\circ}C)$ [52]
He	2,644	-268
H ₂	2,875	-240
CO ₂	3,325	31
O ₂	3,347	-118,6
N ₂	3,568	-147
CH ₄	3,817	-82,7

mères vitreux [40] qui sont par conséquent plus discriminants sur un critère de taille que les polymères caoutchoutiques.

La solubilité, quant à elle, augmente avec la condensabilité du gaz. La tendance d'un gaz à se condenser est caractérisée par son point d'ébullition, sa température critique ou encore par le paramètre d'énergie de Lennard-Jones [48, 49]. Plusieurs corrélations ont été proposées [50], retenons simplement que, le plus souvent, la condensabilité augmente avec la taille de l'espèce perméante. Les diamètres cinétiques ainsi que les températures critiques de quelques gaz sont donnés à titre d'exemples en Table 2.2.

Effets des substituants et des ramifications sur les performances de séparation. La perméabilité élevée des polymères caoutchoutiques est attribuée à la grande mobilité de leurs chaînes qui dégagent des volumes libres importants. Les matériaux les plus fréquemment considérés sont des poly(organo)siloxanes), c'est-à-dire des polymères comprenant dans leur squelette principal la fonction SiO. La flexibilité des chaînes variera en fonction de la nature des substituants et de leur positionnement soit dans la chaîne principale soit dans les ramifications. A partir du poly(diméthylsiloxane), $[-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-]_x$, la substitution dans le squelette principal ou dans une ramification d'un groupement par un groupement plus encombrant ou la substitution de la fonction SiO, relativement flexible par un groupement plus rigide, causera :

1. un accroissement de la température de transition vitreuse du polymère,
2. un raidissement des chaînes,
3. une perméabilité diminuée, mais une sélectivité améliorée.

Quelques exemples de substitutions sont présentées en Table 2.3.

Comme l'indiquait l'équation 2.15, la perméabilité et la sélectivité d'un polymère sont fonction de la diffusivité et/ou de la solubilité des espèces. La substitution par un un groupe d'encombrement stérique supérieur ou de plus grande rigidité induira une diffusivité moindre. Toute substitution qui favorisera les interactions gaz/polymère entraînera quant à elle une meilleure solubilité.

Les polymères vitreux présentent des perméabilités moindres mais de meilleures sélectivités (mises à part quelques exceptions dont le poly[1-(triméthylsilyl)-1-propyne]-PTMSP-). Pour compenser la faible perméabilité intrinsèque de ces matériaux et pouvoir traiter des flux plus importants, ils sont le plus souvent mis en œuvre dans

TABLE 2.3 – Sélectivité globale et contribution de la diffusivité et de la solubilité pour le couple CO_2/CH_4 à 35°C , et une pression transmembranaire de 6,8 atm [53].

Polymère	$Q_{\text{CO}_2}/Q_{\text{CH}_4}$	$D_{\text{CO}_2}/D_{\text{CH}_4}$	$S_{\text{CO}_2}/S_{\text{CH}_4}$
Modification des chaînes latérales			
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x$	3,2	1,1	2,9
$[\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_7\text{SiO}]_x$	3,0	1,4	2,1
$[(\text{CH}_3)\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SiO}]_x$	3,0	1,3	2,3
Modification du squelette			
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_x$	3,3	1,3	2,6
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2]_x$	4,2	1,4	2,9
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si-p-C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_x$	5,2	1,7	3,0

des membranes asymétriques ou composites, qui offrent l'avantage de pouvoir travailler avec un film polymère aminci et d'augmenter ainsi le flux de perméation (Eq. 2.7). Les matériaux les plus fréquemment étudiés sont les polyacétylènes, les polyimides, les polycarbonates et les polysulfones.

Dualité perméabilité/sélectivité Nous avons vu que la perméabilité d'un polymère indique sa propension à se laisser traverser par un flux important tandis que la perméabilité traduit sa capacité à discriminer les composés d'un mélange et donc à obtenir de grandes puretés.

Le choix d'un matériau pour une opération de séparation dépendra [31, 54] :

1. de la pureté du gaz que l'on souhaite obtenir. Plus elle sera élevée, plus le choix se portera sur un matériau de haute sélectivité.
2. de la quantité de gaz traité à obtenir. Le but est d'avoir une membrane dont la perméance permet de produire le volume de gaz requis pour un minimum de surface d'échange. Pour cela, on cherchera à avoir le film polymère le plus fin possible ainsi qu'une perméabilité suffisante.

Il faudra donc trouver le meilleur compromis entre la perméabilité et la sélectivité. Le comportement d'un polymère pour une opération de séparation gazeuse va être fortement dépendant de l'état du polymère. Le lien entre la structure chimique d'un polymère et ses propriétés de sélectivité et de perméabilité repose essentiellement sur des observations empiriques. De nombreuses études ont été menées pour caractériser les matériaux par des mesures de perméabilités des gaz He, O_2 , N_2 , CH_4 et CO_2 , ainsi que les sélectivités idéales pour les couples He/ N_2 , O_2/N_2 et CO_2/CH_4 . Deux règles s'en sont dégagées [31] :

1. Le plus souvent, plus un matériau sera perméable moins il sera sélectif (Fig. 2.6).
2. Les polymères hautement sélectifs et peu perméables sont des polymères vitreux ($T_g > T_{amb}$). A contrario, les polymères présentant une très grande perméabilité et une faible sélectivité sont généralement des polymères caoutchoutiques ($T_g < T_{amb}$). L'exception la plus fréquente dans la littérature concerne

le PTMSP, un polymère vitreux, qui se comporte comme un élastomère du point de vue des propriétés de séparation des gaz.

Malgré le nombre impressionnant de polymères développés pour la séparation des gaz, moins d'une dizaine de matériaux différents sont utilisés couramment dans les applications industrielles (Table 2.1, [22, 21]).

Perméabilité / Sélectivité limites Robeson [51, 55] a proposé l'existence d'une limite supérieure pour le compromis perméabilité/sélectivité qui est vérifiée expérimentalement pour de nombreux couples de gaz : O₂/N₂, CO₂/CH₄, H₂/N₂, He/N₂, H₂/CH₄, He/CH₄, He/H₂, H₂/CO₂ et He/CO₂. Cette limite est visible sur le graphe représentant le logarithme de la sélectivité en fonction du logarithme de la perméabilité la plus élevée pour un couple de gaz, son équation est de la forme (Fig. 2.6) :

$$G_i = k\alpha_{ij}^n \quad (2.16)$$

où G_i est la perméabilité du gaz le plus perméable, α_{ij} est la sélectivité et n la pente de la droite limite qui s'avère être liée à la différence entre les diamètres cinétiques des deux gaz :

$$-\frac{1}{n} \sim (d_j - d_i) \quad (2.17)$$

Cette relation empirique est en bon accord avec les travaux théoriques de Freeman [56, 57] qui a proposé le modèle suivant :

$$-\frac{1}{n} \cong \left(\frac{d_j}{d_i}\right)^2 - 1 = \left(\frac{d_i + d_j}{d_i^2}\right) (d_j - d_i) \quad (2.18)$$

Le premier terme du membre de droite étant relativement constant, $-1/n$ peut être estimé par $(d_j - d_i)$. On retrouve ainsi la corrélation de Robeson.

En raison du nombre d'applications, le couple oxygène/azote est l'un des plus étudiés. Entre la publication initiale de Robeson en 1991 [51] et sa mise à jour en 2008 [55], de nouveaux matériaux ont redéfini la limite supérieure à la hausse. L'auteur précise néanmoins que cette limite ne pourra pas s'étendre indéfiniment en raison de la nature du mécanisme de solution-diffusion et relève que l'ancienne et la nouvelle limite présentent le même coefficient directeur (Fig. 2.6).

Après s'être intéressés aux matériaux employés pour la perméation gazeuse, voyons à présent de quelle manière ils sont mis en œuvre sous forme de membranes.

2.3.4 Mise en forme des membranes

2.3.4.1 Films ultra-fins

Le flux de perméation étant inversement proportionnel à l'épaisseur du film polymère, on a tout intérêt à travailler avec le film le plus fin possible. Celui-ci doit en outre être mis en œuvre de manière à avoir une certaine résistance mécanique. Sa surface doit être la plus homogène possible et ne pas présenter de trous qui risquent de court-circuiter la perméation. Des exemples de procédés de fabrication de films ultra-fins sont décrits dans plusieurs brevets [58, 59].

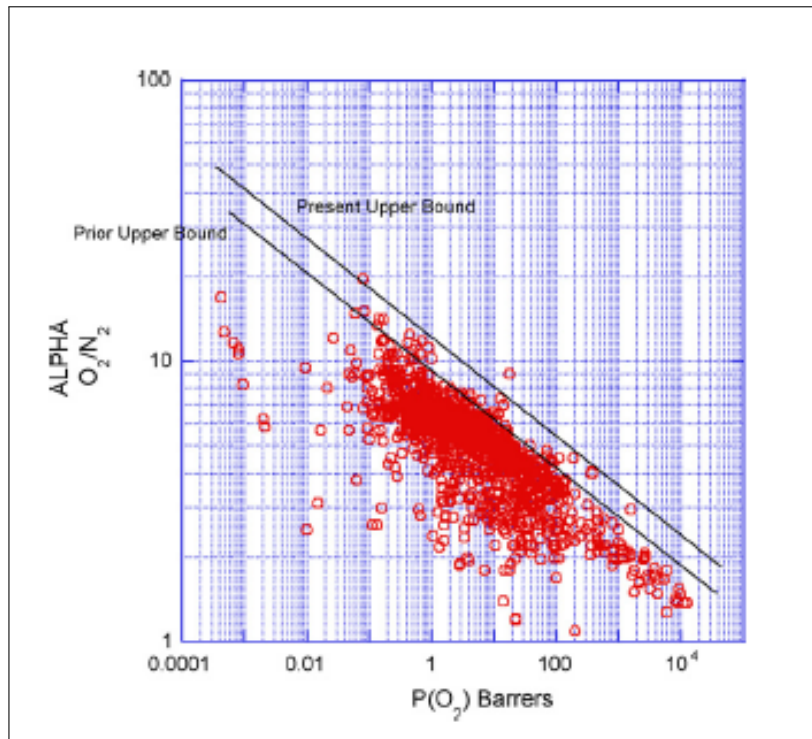


FIGURE 2.6 – Évolution de la sélectivité oxygène/azote en fonction de la perméabilité de l’oxygène pour différents matériaux [55].

La prise en compte de ces critères peut être obtenue en utilisant un support poreux sur lequel le film polymère est déposé. La porosité du support doit être suffisamment grande afin qu’il ne génère pas de résistance à l’écoulement. La taille des pores doit cependant rester suffisamment petite pour ne pas être siège d’un écoulement trop important qui pourrait alors déchirer le film.

2.3.4.2 Membranes asymétriques et composites

Il est possible de faire en sorte d’utiliser le même matériau pour le support poreux et pour le film dense. On parle alors de structure asymétrique. Le procédé a été introduit en 1962 par Loeb et Sourirajan [60, 61] pour synthétiser des membranes d’osmose inverse à partir d’acétate de cellulose. Pour des raisons économiques, il est souvent plus avantageux d’utiliser les matériaux les plus sélectifs - qui sont en général les plus chers - pour le film dense et d’utiliser un polymère plus commun pour le support poreux [62], on parle alors de structure *composite*.

2.3.4.3 Fibres creuses

Introduites par la société DuPont dans les années 60, les fibres creuses ont représenté une avancée significative pour les procédés membranaires. Constituées uniquement de matériaux poreux à leurs débuts, leur développement s’est lié à celui des membranes asymétriques et composites. Leur grand avantage réside dans leur compacité : elles parviennent en effet à offrir de très grandes surfaces d’échange pour un

TABLE 2.4 – Rapports indicatifs surface de membrane/volume de module pour les différents types de modules membranaires, d'après [64].

Module :	Plan	Spirale	Fibres Creuses
Compacité (m^2/m^3)	300-500	500-1 000	5 000-15 000

encombrement réduit. Elles présentent aussi une très bonne résistance à la pression ; Matson rapporte une limite pouvant atteindre 100 bar [29], mais en règle générale la limite est plutôt située au voisinage de 15 bar [22].

2.3.5 Modules Membranaires

2.3.5.1 Types de modules

On distingue essentiellement deux types de modules membranaires. Les modules spiralés et les modules à fibres creuses (Fig. 2.7).

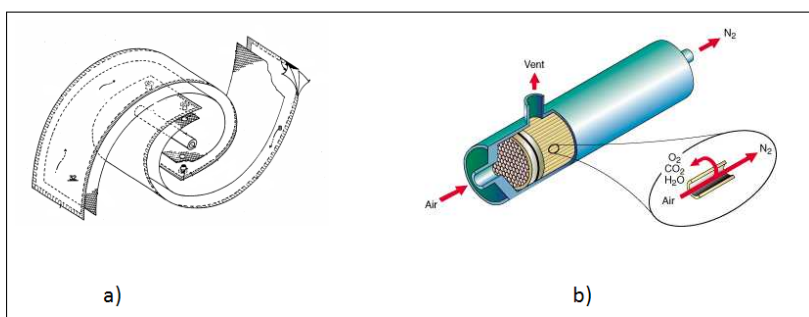


FIGURE 2.7 – Modules spiralé (a) et à fibres creuses (b) [63, 62].

Modules spiralés. Les modules spiralés se composent de plusieurs feuillets plats arrangés de façon à alterner une couche de polymère et une couche de support poreux dans un enroulement. Ils sont raisonnablement compacts compte tenu de leur rapport surface d'échange/volume de module (Table 2.4). Les tubes formés peuvent atteindre 6 m long, même si généralement ils mesurent entre 1 et 2 m. Un module présente une surface d'échange comprise entre 20 et 40 m^2 .

Modules à fibres creuses. Ces derniers se sont largement imposés dans les procédés de séparation des gaz, essentiellement grâce à leur compacité optimisée (Table 2.4) ; ils équipent plus de 80% des installations de séparation des gaz [21].

Ils se présentent sous la forme d'échangeurs cylindriques (Fig. 2.7). La calandre extérieure comprend un raccord d'entrée, un raccord de sortie pour le flux de rétentat, un raccord de sortie pour le flux de perméat, et éventuellement un raccordement pour la circulation d'un flux de balayage (ou de purge). A l'intérieur de la calandre se trouve un "fagot", comprenant en général plusieurs centaines de fibres. Ces fibres sont des cylindres creux, de diamètre interne compris entre 500 et 1 000 micromètres.

Leur longueur peut atteindre trois mètres. On distingue deux domaines : le côté calandre et le côté tube. En fonction de la configuration de l'installation, ces domaines jouent soit le rôle de circuit haute pression, soit celui de circuit basse pression. Un sceau en résine époxy, placé à chaque extrémité du fagot, permet de maintenir les fibres et d'isoler le flux circulant à l'intérieur des fibres de celui qui circule dans la calandre. En fonction des configurations, l'un des sceaux peut boucher une extrémité des fibres.

Les principales exigences auxquelles doivent satisfaire les modules pour la séparation des gaz concernent les points suivants :

1. La résistance mécanique : la calandre et la membrane doivent pouvoir résister aux contraintes de pression et de température et à l'environnement chimique inhérents à l'application ;
2. La qualité des fibres et leur empilement : afin d'éviter l'existence de chemins préférentiels entre les fibres, celles-ci doivent être agencées de la manière la plus régulière possible. En pratique, elles sont assemblées parallèlement les unes aux autres ou selon un schéma hélicoïdal ;
3. Le type d'écoulement : les flux circulant dans les fibres et la calandre peuvent être soit à contre-courant, soit à co-courant, soit à courants croisés. L'alimentation du module peut se faire soit par l'intérieur des fibres, soit directement dans la calandre ;
4. Le coût d'installation et d'exploitation.

2.3.5.2 Modes d'alimentation des modules

La plupart du temps les dispositifs à fibres creuses sont utilisés selon l'un des trois schémas d'écoulement présentés (Fig. 2.8).

Dans la première configuration, l'alimentation est introduite radialement côté calandre. Le port d'injection est placé à une des extrémités du module et le perméat est collecté à la sortie des fibres, située à l'autre extrémité du module. Il s'agit donc d'un *écoulement à contre-courant*.

La deuxième configuration correspond également à un *écoulement à contre-courant*, mais cette fois l'alimentation se fait par l'intérieur des fibres.

Enfin, la troisième configuration consiste à introduire le flux d'alimentation du côté de la calandre radialement (écoulement centripète). L'alimentation circule donc entre les fibres. Le rétentat est alors collecté par un tube central. On est en présence d'un *écoulement à courants croisés* dans la direction radiale.

Le choix d'une introduction par l'intérieur ou l'extérieur des fibres répondra à des exigences de résistance mécanique. On a en effet intérêt à avoir le flux haute pression qui circule du côté où le film est déposé puisque cela aura tendance à plaquer la couche dense sur le support poreux au lieu de favoriser son décollement. La plupart des fibres utilisées dans des applications industrielles ont leur film sur la face externe, l'alimentation par l'intérieur des fibres est réservée aux pressions d'alimentation inférieures à 20 bar.

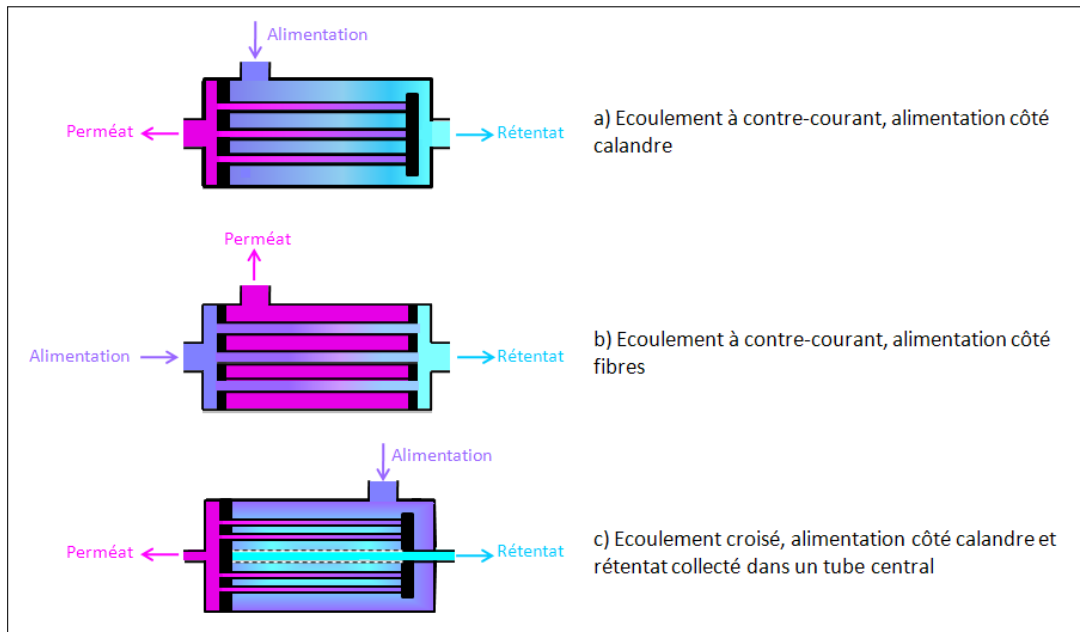


FIGURE 2.8 – Configurations usuelles des écoulements dans les modules à fibres creuses (d'après [62]).

2.4 Modélisation des modules à fibres creuses

Nous allons à présent nous concentrer sur la modélisation des modules à fibres creuses. Un large éventail de modèles est disponible dans la littérature et la présentation suivante est loin d'être exhaustive. Dans l'exposé de cette section, nous nous sommes appliqués à suivre comme fil directeur un degré croissant de complexité des modèles.

Kovvali & al. [65] ont proposé en 1992 une revue très complète de modèles que l'on pourrait qualifier de "simples". Ces modèles reposent généralement sur les hypothèses simplificatrices suivantes :

1. les gaz sont supposés parfaits,
2. il n'y a pas d'effet de mélange,
3. le système est isotherme,
4. les écoulements sont de type piston (absence de diffusion axiale) et permanents,
5. l'écoulement peut être discrétisé en une succession de réacteurs parfaitement agités,
6. les fibres ne se déforment pas sous l'effet de la pression,
7. toutes les fibres sont identiques et présentent des diamètres et une épaisseur de film uniformes sur leur longueur,
8. la perméation a strictement lieu selon le mécanisme de solution-diffusion décrit précédemment (2.3.2.2).

Les pertes de charges ne sont pas nécessairement prises en compte et lorsqu'elles le sont, cela se limite souvent aux pertes de charge au sein des fibres en négligeant celles dans la calandre. Bien évidemment, ces hypothèses ne sont pas toujours valables et par conséquent il existe des études concernant les phénomènes de mélange axial, l'apparition de polarisation de concentration ou encore le transport de matière dans la calandre.

La première étude analytique de séparation d'un mélange gazeux binaire par une membrane polymère dense remonte aux années 1950 et est due à Weller et Steiner [66]. Leur modèle s'applique au cas d'une configuration à courant croisé avec des compartiments parfaitement homogénéisés (Fig. 2.9). Les conséquences que pourrait avoir la forme géométrique des compartiments sur l'hydrodynamique sont complètement ignorées dans ce modèle. Celui-ci s'avère utile pour des expériences faisant intervenir des compartiments et une membrane de dimensions réduites, auquel cas l'hypothèse d'homogénéisation idéale est raisonnable et les pertes de charges peuvent être négligées. Ces conditions d'application demeurent évidemment relativement rares. Weller et Steiner [66] puis Naylor et Backer [67] se sont penchés sur le cas où le débit de perméat est immédiatement évacué perpendiculairement au flux d'alimentation. Il s'agit de la configuration dite à courants croisés (Fig. 2.9). D'après Pan et Habgood [68], ce modèle donne des résultats satisfaisants pour des modules à fibres creuses pour lesquels le support poreux se situe du côté du perméat, le support empêchant le mélange des flux locaux de perméat émanant du film dense. Blaisdell et Kammermeyer [69] ont réalisé des expériences en co- et contre-courant sans parvenir à un bon accord entre les modèles précédents et leurs résultats ; ils ont donc développé les modèles adéquats afin de prendre en compte ces schémas d'écoulement. Parallèlement, Walawender et Stern [70] ont proposé des modèles similaires conduisant à des résultats identiques. Finalement, Pan et Habgood [68] ont donné une formulation et une méthode de calcul unifiées pour les configurations à contre- et co-courant pour des écoulements de type piston dans les deux compartiments. Nous formaliserons ces équations dans le chapitre suivant (Eq. 3.1-3.13).

A ce stade de la modélisation, les écoulements et la géométrie des modules sont représentés d'une façon très idéalisée.

Nous allons voir maintenant dans quelle mesure certaines hypothèses peuvent être levées en commençant par la prise en compte des pertes de charge.

Il apparaît que dans le cas des fibres creuses, en raison de leur très petit diamètre, les **pertes de charges** sont difficilement négligeables. En première approximation, l'équation de Hagen-Poiseuille peut être utilisée pour décrire les pertes de charge dans les fibres.

$$\vec{\nabla}P = -\frac{32\eta v}{d_i^2} \quad (2.19)$$

où η est la viscosité du gaz, v la vitesse moyenne d'écoulement et d_i le diamètre interne de la fibre.

En toute rigueur cette équation s'applique à des conduites dont les parois sont imperméables, ce qui n'est pas le cas pour les fibres creuses puisqu'il existe un flux pariétal. Berman [71] fut le premier à traiter les écoulements laminaires dans des conduites aux parois perméables en résolvant les équations de Navier-Stokes

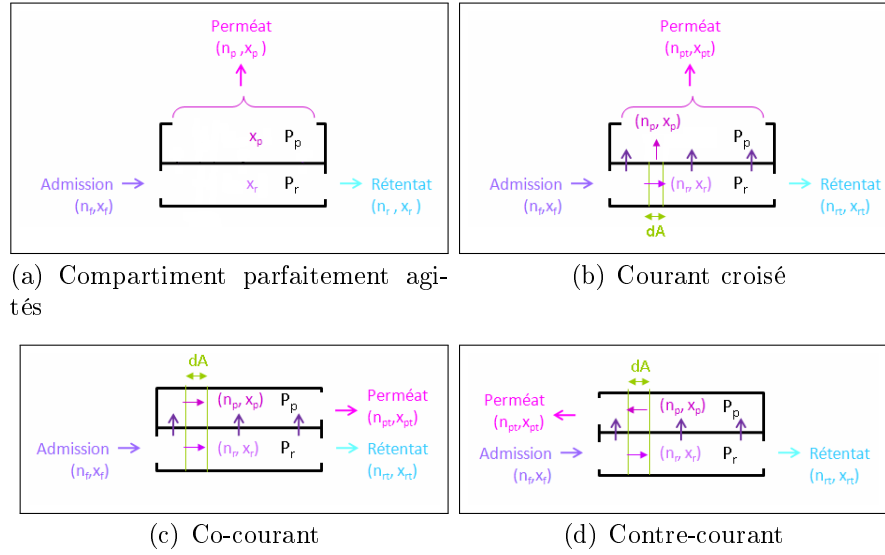


FIGURE 2.9 – Configuration des écoulements.

pour des conduites de section rectangulaire avec deux parois au niveau desquelles la vitesse pariétale est indépendante de la position axiale. La solution, obtenue par la méthode des perturbations, est valable pour un écoulement laminaire incompressible en régime stationnaire. Il est supposé qu'aucune force externe ne s'applique. Cette étude a été étendue aux conduites cylindriques par Yuan & *al.* [1]. Plus récemment, Karode [72] a repris les travaux de Berman et de Yuan et a proposé une solution analytique pour les cas où la vitesse pariétale est constante le long de la fibre (Eq. 2.20) et ceux où la perméabilité pariétale est uniforme (Eq. 2.21).

$$\Delta P = \frac{32\eta v L}{d_i^2} \left(1 - \frac{2v_w L}{vd_i}\right) \quad (2.20)$$

$$\Delta P = \frac{16\eta v}{\lambda d_i^2} (e^{\lambda z} - e^{-\lambda z}) + (P_r - P_p) \left(1 - \frac{e^{\lambda z} + e^{-\lambda z}}{2}\right) \quad (2.21)$$

avec :

$$\lambda = \sqrt{\frac{128\eta A}{d_i^3}} \quad (2.22)$$

A est appelé perméabilité par Karode, il s'agit d'une définition différente de celle que nous avons utilisée jusqu'à présent (Eq. 2.8) puisque A correspond en fait au coefficient de proportionnalité entre la vitesse pariétale v_w et la différence de pression transmembranaire $P_r - P_p$. v est la vitesse d'écoulement, v_w la vitesse pariétale, L la longueur de la fibre et z est la coordonnée axiale. Les pertes de charge calculées par ces équations s'écartent de 2 à 10 % des valeurs qui peuvent être obtenues par des calculs de mécanique des fluides numérique [72]. Notons que dans le cas où l'alimentation se fait du côté de la calandre, une difficulté se pose pour estimer la pression au sein de la fibre au niveau de l'extrémité bouchée (Fig. 2.8). Il est bien

entendu possible de procéder de manière itérative, ce qui est fait le plus souvent. Signalons cependant que Shao et Huang [73] ont proposé une solution analytique à ce problème qui n'est pas d'un formalisme aisé à manipuler puisqu'il fait intervenir des intégrales elliptiques.

On doit à McCandless [74], Shindo & al. [75] et Li & al. [76] les premiers modèles de séparation de **mélanges de plus de deux composés**. Ces modèles négligeaient néanmoins les pertes de charge. Coker & al. [77] ont complété ce type de modèle par la prise en compte des pertes de charges dans la fibre à l'aide de l'équation de Hagen-Poiseuille. La présence d'un flux de purge peut également être intégrée. Des calculs d'application sont présentés pour la séparation de l'air décrit comme un mélange quaternaire (N_2 , O_2 , H_2O et CO_2) et pour l'extraction de l'hydrogène des vapeurs de raffinage composées de H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 et C_3H_8 . On doit également à Coker & al. [78] une amélioration du modèle précédent qui permet de lever l'hypothèse d'isothermie du procédé en la remplaçant par une hypothèse d'adiabaticité. Par rapport au cas isotherme, le refroidissement des gaz dû à leur détente réduisent le taux de séparation puisque les perméabilités des gaz diminuent avec la température.

Intéressons-nous à présent aux phénomènes de **mélange axial**. Au fur et à mesure que l'espèce perméant le plus rapidement est extraite du flux de rétentat, il se forme un gradient de concentration dans la direction de l'écoulement qui va induire de la diffusion. Globalement, ce phénomène réduit l'efficacité de séparation du module puisque il a tendance à diminuer la force motrice qui est, rappelons-le, le gradient de pression partielle de l'espèce. Le rapport entre le transfert convectif axial et le transfert par dispersion est donné par le nombre de Bodenstein, Bo , qui est défini de la façon suivante [79] :

$$Bo = \frac{Lv}{D_{ax}} \quad (2.23)$$

avec D_{ax} le coefficient de dispersion axiale, qui correspond à :

$$D_{ax} = D + \frac{v^2 d_i^2}{192D}. \quad (2.24)$$

Si $Bo \gg 1$, la dispersion axiale est négligeable devant le transport convectif, en revanche, si Bo tend vers 0 il y aura mélange total.

En raison de la perméation, il peut se former au voisinage de la membrane, du côté de l'alimentation, une couche limite très enrichie ou très appauvrie en un ou plusieurs composants du mélange. Ce phénomène de polarisation peut créer une résistance au transfert et diminuer l'efficacité de la séparation [80, 81]. Néanmoins dans les procédés de séparation gazeuse, ce phénomène semblerait négligeable puisque les coefficients de diffusion dans la phase gazeuse sont très largement supérieurs à ceux dans la membrane.

Lemanski et Lipscomb ont étudié la perte de performances de séparation causées par les **disparités de diamètre interne et de perméance entre les fibres**. Ils considèrent des fibres dont le diamètre et l'épaisseur du film sont uniformes le long de chaque fibre mais présentent des variations qui se répartissent selon une distribution gaussienne entre les fibres. Leurs travaux portent sur les configurations à contre-courant [82] et à courant croisé [83]. Dans les deux cas, ils rapportent une

efficacité de séparation réduite lorsque la dispersion du rayon interne, de la sélectivité ou de la perméance entre les fibres augmente. La dispersion des valeurs de diamètre interne apparaît comme le facteur le plus influant. Par ailleurs, lorsque de forts taux de séparation sont exigés, certaines fibres peuvent effectuer la séparation en sens inverse et nuire au rendement global de la séparation. Ce phénomène ne se manifeste que pour des disparités de diamètre interne ou de perméance. Les comparaisons expérimentales réalisées conduisent à un bon accord. Crowder et Cussler [84] ont reporté qu'un écart type de 20 % sur le diamètre interne peut réduire jusqu'à 40 % les coefficients de transport.

Pour l'instant nous avons focalisé notre présentation sur les phénomènes ayant lieu à l'intérieur des fibres. Penchons-nous à présent sur la caractérisation des **écoulements du côté de la calandre**. Dans la calandre, la circulation du fluide se fait dans les espaces libres laissés par les fibres qui forment ainsi un milieu poreux très fortement anisotrope dans la direction axiale (Fig. 3.2). Par ailleurs, cet empilement de fibres n'est pas nécessairement régulier et il existe généralement une disparité de diamètre entre les fibres. Tout cela constitue autant de facteurs susceptibles de jouer sur l'écoulement dans la calandre.

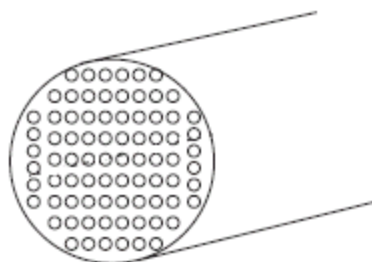


FIGURE 2.10 – Empilement régulier de cylindres.

Zheng & al. [85] proposent une description de la répartition d'un écoulement dans un empilement aléatoire de fibres. La calandre est divisée en canaux annulaires délimités par la surface externe des fibres et une surface libre. L'hydrodynamique dans chaque cellule est décrite conformément au modèle de surface libre développé par Happel [86] et est fonction de la compacité locale de l'empilement de fibres. L'empilement étant supposé aléatoire, l'épaisseur comprise entre chaque fibre et la surface libre qui lui est associée sera différente, formant ainsi des canaux de tailles variées. Les auteurs mettent en évidence l'existence de chemins d'écoulement préférentiels : 40 % du débit circulant dans la calandre le fait via les 20 % des plus gros canaux, tandis que seulement 6 % circule dans les 20 % des plus petits canaux. Ces disparités de débit s'accroissent lorsque la compacité moyenne de l'empilement augmente. Des résultats similaires ont été obtenus par Chen et Hlavacek [87] en utilisant une tessellation de Voronoi en lieu et place du modèle de surface libre.

Le développement de modèles multi-dimensionnels [88, 89, 90, 91, 92] est essentiellement motivé par un besoin de généralisation. Nous avons vu que de nombreuses

hypothèses étaient nécessaires dans les modèles précédents. Ainsi, il n'est pas rare qu'un modèle ne soit destiné qu'à la représentation d'un type de procédé, voire d'une installation particulière.

Marriott et Sørensen propose une approche généralisée des procédés membranaires [90, 91, 92]. Cette approche est en fait plutôt une juxtaposition de sous-modèles. Ainsi, pour modéliser un module donné, trois sous-modèles sont choisis : un pour la membrane et un pour chaque compartiment. Un modèle de membrane est associé à chaque type de séparation : filtration, pervaporation ou perméation gazeuse. Dans le cas de la perméation gazeuse, le modèle est identique à l'équation 2.8. Les auteurs ont développé des sous-modèles pour quatre géométries de module membranaire (membrane plane, tubulaire et spiralée) et trois configurations d'écoulement (co-courant, contre-courant et courants croisés). Chaque sous-modèle de compartiment repose sur les équations de conservation de la matière, de la quantité de mouvement et de l'énergie. Elles sont écrites pour un système multi-constituants dans un procédé qui peut être non isotherme, en régime stationnaire ou transitoire.

Dans le cas des modules à fibres creuses en mode contre-courant ou co-courant, qui nous intéressent plus particulièrement ici, les auteurs proposent deux niveaux de modélisation côté fibre : un modèle 1-D (piston) et un modèle 2-D. Les fibres sont supposées être toutes identiques, de diamètre uniforme et de perméabilité constante. La version 2-D n'est que partiellement bidimensionnelle puisque la pression et la température sont supposées uniformes dans une section courante et l'équation de conservation de la composante radiale de la quantité de mouvement n'est pas résolue. Cependant, ce modèle est suffisant pour décrire un éventuel phénomène de polarisation de concentration. Enfin, le sous-modèle de la calandre est un modèle mono-dimensionnel (écoulement piston).

Marriott et Sørensen revendiquent une très bonne cohérence des résultats par rapport à une série de données expérimentales [90].

Une approche originale du problème a été choisie par Lemanski et Lipscomb [93] qui ont considéré les côtés calandres et fibres comme deux milieux poreux interpénétrés. Partant des équations de transport à l'échelle locale, les auteurs dérivent les équations moyennées en utilisant la méthode de prise de moyenne volumique introduite par Whitaker et Quintard [94, 95]. Les équations obtenus sont formellement identiques pour les fibres et la calandre.

La moyenne volumique de la propriété générique ϑ est donnée par :

$$\langle \vartheta \rangle = \frac{1}{V} \int_{V_{fl}} \vartheta dV \quad (2.25)$$

où V est le volume de prise de moyenne qui comprend une zone de calandre, une zone de fibre et une zone de paroi, il est choisi de façon à ce que sa longueur caractéristique soit très grande devant l'espace entre deux fibres et très petit devant la longueur du module, V_{fl} est le volume occupé par le fluide, $\langle \vartheta \rangle$ est appelée moyenne volumique superficielle et ne correspond pas à la valeur physique mesurable $\langle \vartheta \rangle^{fl}$ de la grandeur ϑ . Cette dernière est la moyenne volumique interstitielle qui s'obtient en

divisant ϑ par la porosité du milieu ϵ_{fl} :

$$\langle \vartheta \rangle^{fl} = \frac{\langle \vartheta \rangle}{\epsilon_{fl}} \quad (2.26)$$

Les auteurs ont appliqué cette méthode à la séparation des gaz sous les hypothèses suivantes :

1. mélange binaire de gaz parfait ;
2. le module présente une symétrie de révolution ;
3. la masse volumique du fluide est constante (les composés ont des masses molaires proches et les pertes de charge sont faibles) ;
4. la résistance du fluide au transfert est négligeable devant celle de la membrane ;
5. toutes les caractéristiques des fibres sont identiques d'une fibre à l'autre et uniformes le long d'une fibre ;
6. l'écoulement est isotherme, stationnaire et laminaire.

Dans ces conditions, l'équation de Navier-Stokes se réduit à loi de Darcy et est utilisée pour relier le champ de vitesse, la porosité et le champ de pression. En l'absence de force gravitationnelle, elle s'exprime de la manière suivante :

$$\langle \vec{v} \rangle_k^{fl} = - \frac{\overline{\overline{\kappa}}_k}{\eta_k \epsilon_{fl,k}} \cdot \vec{\nabla} \langle P \rangle_k^{fl} \quad (2.27)$$

où $\overline{\overline{\kappa}}$ est le tenseur de *perméabilité de Darcy* (qui a pour unité le m^2 et qu'il ne faut pas confondre avec la perméabilité du film polymère).

Les équations moyennées de continuité et de convection-diffusion s'écrivent :

$$\frac{\partial \langle \rho \rangle_k^{fl}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \langle \rho \vec{v} \rangle_k^{fl} = \pm \sum_{i=1}^n \langle j_i \rangle^{fl} \quad (2.28)$$

$$\frac{\partial \langle \rho_i \rangle_k^{fl}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \langle \rho_i \vec{v} \rangle_k^{fl} = \vec{\nabla} \cdot \left(\overline{\overline{D}}_k \langle \rho \rangle_k^{fl} \vec{\nabla} \langle \rho_i / \rho \rangle_k^{fl} \right) \quad (2.29)$$

$$\pm \langle j_i \rangle^{fl} \quad (2.30)$$

ρ_i est la masse volumique de l'espèce i , ρ la densité du fluide total, $\overline{\overline{D}}$ le tenseur de diffusion, j_i le flux massique transmembranaire de l'espèce i . L'indice k permet de distinguer le milieu poreux représentant les fibres de celui représentant la calandre.

Le modèle s'avère davantage prédictif que les modèles mono-dimensionnels précédemment introduits [93].

Le point dur de ce modèle réside dans l'estimation des tenseurs $\overline{\overline{\kappa}}$ et $\overline{\overline{D}}$ qui dépendent, entre autres, de la géométrie du module et de la façon dont sont disposées les fibres, ces deux facteurs étant difficilement accessibles.

Chapitre 3

Modèles de séparation membranaire

3.1 Introduction

Au cours des travaux menés, les besoins en modélisation se sont peu à peu complexifiés. Rappelons que l'objet de notre étude est un système de séparation de l'air, capable de fournir à un moteur Diesel un air légèrement appauvri en oxygène afin de générer moins d'oxydes d'azote.

La première réponse qu'il a fallu apporter concernait l'estimation de la taille d'un système membranaire de séparation de l'air, opérant avec les débits et les pressions que l'on rencontre couramment dans les moteurs Diesel d'automobiles. Compte tenu de l'espace réduit disponible sous le capot, nous devons être capable de dimensionner le système pour trouver un compromis acceptable entre la taille du module et ses performances de séparation. Nous avons donc décidé de baser notre première estimation sur un modèle mono-dimensionnel assez classique, tel que ceux présentés dans le chapitre précédent.

Le travail de renseignement concernant les types de module disponibles ayant été conduit en parallèle, le modèle a été développé de façon à pouvoir traiter les trois modes d'écoulements idéaux : courants croisés, contre et co-courant. La validation du programme a été ensuite faite en comparant les résultats obtenus à des données de la littérature. Enfin, des variantes ont été mises en place pour apporter plusieurs niveaux de raffinement : prise en compte des pertes de charge et de l'enroulement des fibres.

Il nous est ensuite apparu que puisque les NO_x se forment essentiellement sur des phases de fonctionnement transitoire du moteur, il serait judicieux de pouvoir caractériser la réponse instationnaire d'un module. Un modèle bi-dimensionnel intégrant les aspects dynamiques a alors été construit.

En parallèle, les sorties du modèle mono-dimensionnel (pertes de charge et *taux de coupe*) ont pu être exploitées afin d'évaluer l'impact d'un système membranaire inséré dans la boucle d'air d'un moteur. Cette étude fait l'objet du chapitre 6

Dans l'ensemble des résultats que nous présentons par la suite, afin de ne pas multiplier les cas de figure, l'alimentation des modules a été choisie côté fibre, pour des fibres dont le film actif est déposé à l'extérieur des fibres. Ce choix s'est surtout imposé parce que le module membranaire dont nous disposions pour l'étude expérimentale (Chap. 4) était configuré ainsi.

3.2 Modèle mono-dimensionnel

Le modèle mono-dimensionnel décrit ici repose sur les bilans de diffusion à travers la membrane et de conservation de la matière auxquels s'ajoutent, si besoin, les équations permettant de calculer les pertes de charge.

3.2.1 Hypothèses et domaine de validité

Dans cette section nous admettrons les hypothèses suivantes :

1. les écoulements dans les deux compartiments, côté fibre et côté calandre, sont de type piston (homogénéité transversale des propriétés) et peuvent être discrétisés en une succession de réacteurs parfaitement agités de surface d'échange dA ,
2. les profils de vitesse sont entièrement développés et en régime stationnaire,
3. les écoulements sont laminaires ($Re < 2300$, Eq. A.1) et les pertes de charges côté fibre obéissent à la loi de Hagen-Poiseuille (Eq. 2.19),
4. les pertes de charge dans la calandre sont calculées via l'équation 3.25
5. l'opération est isotherme,
6. l'air est assimilé à un mélange binaire idéal de gaz parfaits, composé à 79 %_{vol} d'azote et à 21 %_{vol} d'oxygène,
7. les fibres sont toutes identiques et présentent des diamètres, des perméances et des sélectivités uniformes sur l'ensemble de leur longueur,
8. les fibres sont supposées disposées selon un schéma régulier (Fig. 3.2) et le débit d'alimentation se répartit uniformément entre toutes les fibres.

Dans ces conditions, le modèle se rapporte à deux compartiments, délimités d'une part par les fibres et d'autre part par la calandre, qui échangent de la matière via le film polymère. Les valeurs locales de débit, de composition et de pression sont calculées le long de chaque compartiment.

3.2.2 Équations régissant la composition et le débit pour les configurations à courants croisés, co-courant et contre-courant

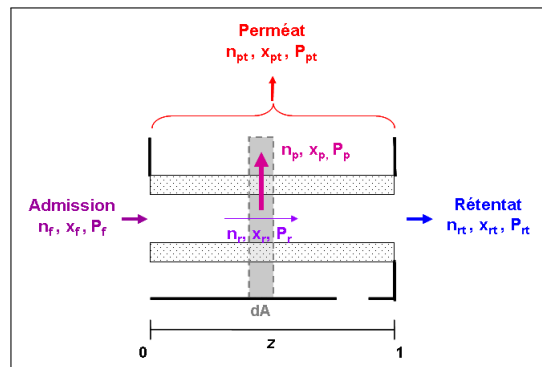
Le bilan de diffusion élémentaire s'exprime de la même manière pour les trois modes d'écoulement, les bilans de matière sont par contre différents.

3.2.2.1 Bilan de diffusion élémentaire

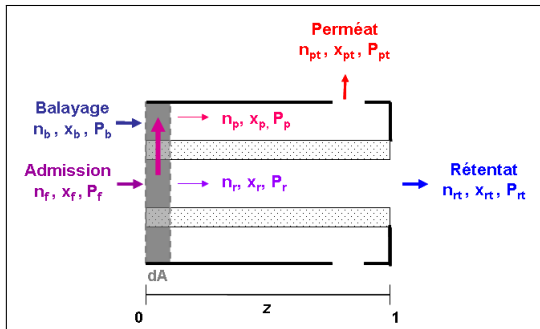
Pour un réacteur parfaitement agité de dimension élémentaire dA (Fig. 3.1), les bilans de diffusion de l'oxygène et de l'azote s'écrivent respectivement :

$$d(x_r \dot{n}_r) = -Q_{O_2} (x_r P_r - x_p P_p) dA \quad (3.1)$$

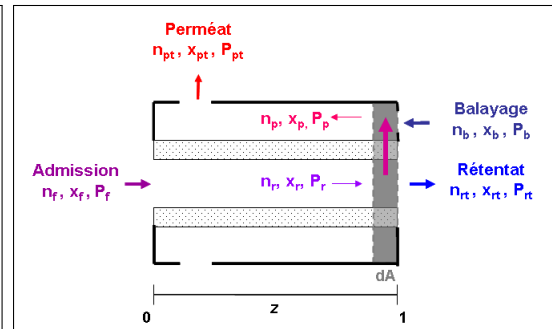
$$d((1 - x_r) \dot{n}_r) = -Q_{N_2} ((1 - x_r) P_r - (1 - x_p) P_p) dA \quad (3.2)$$



(a) Courants croisés



(b) Co-courant



(c) Contre-courant

FIGURE 3.1 – Bilans élémentaires sur une surface dA pour les différents modes d'écoulement

Les équations 3.1 et 3.2 se réarrangent pour donner un système différentiel (Eq. 3.3 et 3.4) régissant le débit \dot{n}_r et la composition x_r

$$\frac{d\dot{n}_r}{dA} = -Q_{O_2}(x_r P_r - x_p P_p) - Q_{N_2}((1 - x_r) P_r - (1 - x_p) P_p) \quad (3.3)$$

$$\frac{dx_r}{dA} = -\frac{x_r}{\dot{n}_r} \frac{d\dot{n}_r}{dA} - \frac{Q_{O_2}(x_r P_r - x_p P_p)}{\dot{n}_r} \quad (3.4)$$

Les bilans matière sur la globalité du mélange et sur l'oxygène vont alors permettre de substituer la variable x_p . Ils vont à présent être introduits pour les différentes configurations d'écoulement.

3.2.2.2 Bilan de matière

Courants croisés (Fig. 3.1(a)) Dans le cas d'une configuration en courants croisés, le gaz perméé est éliminé immédiatement et perpendiculairement au voisinage de la membrane. La teneur en oxygène x_p du perméat correspond au rapport du flux d'oxygène au flux total :

$$x_p = \frac{Q_{O_2}(x_r P_r - x_p P_p)}{Q_{O_2}(x_r P_r - x_p P_p) + Q_{N_2}((1 - x_r) P_r - (1 - x_p) P_p)} \quad (3.5)$$

Co-courant (Fig. 3.1(b)) Les flux de perméat et de rétentat circulant parallèlement, le bilan matière est donné par

$$x_f \dot{n}_f + x_b \dot{n}_b = x_p \dot{n}_p + x_r \dot{n}_r \quad \text{pour l'oxygène} \quad (3.6)$$

$$\dot{n}_f + \dot{n}_b = \dot{n}_r + \dot{n}_p \quad \text{pour la globalité du mélange} \quad (3.7)$$

$$(3.8)$$

La teneur en oxygène côté perméat, x_p , s'obtient alors par :

$$x_p = \frac{x_f \dot{n}_f - x_r \dot{n}_r + x_b \dot{n}_b}{\dot{n}_f - \dot{n}_r + \dot{n}_b} \quad (3.9)$$

Contre-courant (Fig. 3.1(c)) Les flux de perméat et de rétentat sont antiparallèles, le bilan matière s'écrit alors :

$$x_{rt} \dot{n}_{rt} + x_p \dot{n}_p = x_r \dot{n}_r + x_b \dot{n}_b \quad \text{pour l'oxygène} \quad (3.10)$$

$$\dot{n}_{rt} + \dot{n}_p = \dot{n}_r + \dot{n}_b \quad \text{pour la globalité du mélange} \quad (3.11)$$

$$(3.12)$$

Ces deux équations conduisent à la fraction volumique d'oxygène du perméat, x_p :

$$x_p = \frac{x_r \dot{n}_r + x_b \dot{n}_b - x_{rt} \dot{n}_{rt}}{\dot{n}_r + \dot{n}_b - \dot{n}_{rt}} \quad (3.13)$$

En fonction de la configuration des écoulements, il faudra choisir parmi les équations 3.5, 3.9 et 3.13 l'expression adéquate de x_p et l'injecter dans le système (3.3, 3.4). En l'absence de balayage, il suffit de supprimer les termes d'indice b .

Pour assurer la fermeture du problème, il nous reste à définir les pressions pour chaque compartiment.

3.2.3 Description des pertes de charges

En première approximation, il est possible de considérer les pressions comme étant constantes tout le long du module. La plupart des modèles prennent néanmoins en compte les pertes de charge dans les fibres via la loi de Hagen-Poiseuille. Nous complétons ici la description des pertes de charge par leur expression côté caillandre. Nous verrons que ces dernières sont faibles et pourront être omises dans les configurations que nous aurons à traiter.

3.2.3.1 Pertes de charge dans les fibres

Equation de Hagen-Poiseuille Sous réserve d'être en présence d'un écoulement laminaire incompressible stationnaire dans les fibres et en négligeant l'effet de succion qui tend à réduire la perte de charge, l'équation de Hagen-Poiseuille (Eq. 2.19) peut être utilisée. Il vient, avec les variables du problème :

$$\frac{dP_r^2}{dz} = -\frac{256\eta R_{GPT}}{N\pi d_i^4} \dot{n}_r \quad (3.14)$$

Dans les cas d'application que nous aurons à traiter par la suite :

1. le nombre de Mach, Ma (Eq. A.2), est au plus de l'ordre de 0.03 (valeur calculée pour un gaz s'écoulant à la vitesse de 10 m/s et à la température de 300 K),
2. le nombre de Reynolds, Re (Eq. A.1), sera de l'ordre 1100 (valeur calculée pour une masse volumique de 5.5 kg/mol, une viscosité dynamique η de 2×10^{-5} Pa.s et un diamètre de conduite de 400 μm).

L'hypothèse d'écoulement laminaire incompressible sera donc valable.

Influence de l'enroulement des fibres - Nombre de Dean Jusqu'à présent, nous avons implicitement sous-entendu que les fibres étaient disposées parallèlement les unes aux autres. Il arrive en fait assez souvent que les fibres soient enroulées autour de l'axe du module. L'écoulement se fait donc dans une conduite courbe et le fluide est soumis à une force centrifuge qui est fonction du rayon de courbure : le fluide à l'extérieur du rayon de courbure subissant une force plus importante que celui circulant à l'intérieur. Le fluide a donc tendance à se déplacer vers l'extrados du coude provoquant ainsi un écoulement hélicoïdal dans la conduite [96, 97]. Le facteur de correction, rapport du facteur de frottement en conduite hélicoïdale au facteur de frottement dans la même conduite rectiligne fait intervenir le nombre de Dean De :

$$De = Re \sqrt{\frac{d_i}{d_s}} \quad (3.15)$$

où d_i est le diamètre interne de la conduite et d_s le diamètre d'enroulement des spires. Dans le cas où le pas p_s de l'hélice est important, le rayon de courbure local n'est pas d_s . Truesdell et Adler [98] ont donc proposé d'utiliser un diamètre effectif d'enroulement d'_s au lieu de d_s :

$$d'_s = d_s \left(1 + \left(\frac{p_s}{\pi d_s} \right)^2 \right) \quad (3.16)$$

Le facteur de frottement en conduite hélicoïdale, $(f/2)_s$, est alors relié au facteur de frottement en conduite rectiligne, $(f/2)_R$, par la corrélation de Mishra et Gupta [99] :

$$De = Re \sqrt{\frac{d_i}{d'_s}} \quad (3.17)$$

$$\frac{(f/2)_s}{(f/2)_R} = 1 + 0.33 (\log_{10} De)^4 \quad (3.18)$$

$$1 < De < 3000 \quad (3.19)$$

$$Re_c = 2 \times 10^4 (d_i/d'_s)^{0.32} \quad (3.20)$$

Re_c étant le nombre de Reynolds modifié.

Le facteur de frottement ainsi obtenu sera utilisé pour le calcul des pertes de charge par frottement visqueux.

3.2.3.2 Pertes de charge dans la calandre

En 1959, Happel [86, 100] a présenté une façon de calculer les pertes de charge pour un écoulement laminaire s'effectuant dans un empilement de cylindres (Fig. 3.2).

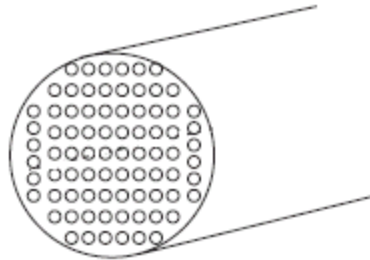


FIGURE 3.2 – Empilement régulier de cylindres.

Considérons un module contenant plusieurs cylindres. La porosité ϵ de l'empilement est définie comme le rapport du volume "vide" au volume total du module :

$$\epsilon = \frac{\text{volume libre}}{\text{volume module}} = 1 - \frac{N\pi d_o^2}{4\Sigma_{module}} \quad (3.21)$$

où N est le nombre de fibre contenue dans le module, d_0 le diamètre extérieur des fibres et Σ_{module} la surface de la section du module. L'équation de Carman-Kozeny relie la perméabilité de Darcy, K , au rayon hydraulique r_h :

$$K = \frac{\epsilon r_h^2}{k} \quad (3.22)$$

avec

$$r_h = \frac{\text{volume calandre}}{\text{surface mouillée}} = \frac{\epsilon \Sigma_{module} L}{N\pi d_o L} \quad (3.23)$$

Porosité	Écoulement // aux cylindres	Écoulement \perp aux cylindres	Écoulement à travers un arrangement aléatoire de cylindres
0.90	7.31	11.03	9.79
0.80	5.23	7.46	6.72
0.70	4.42	6.19	5.60
0.60	3.96	5.62	5.07
0.50	3.67	5.38	4.97
0.40	3.44	5.28	4.66

TABLE 3.1 – Valeurs théoriques de la constante de Kozeny pour différents arrangements de cylindres.

La constante de Kozeny k , sans dimension, est associée à une valeur de porosité et à un type d'empilement. La Table 3.1 donne quelques valeurs dans le cas d'empilements de cylindres disposés parallèlement, perpendiculairement ou aléatoirement par rapport à l'écoulement.

D'autre part, la loi de Darcy relie la vitesse superficielle \vec{U} à la perte de charge :

$$\vec{U} = -\frac{K}{\eta} \vec{\nabla} P \quad (3.24)$$

Les équations 3.22 et 3.24 conduisent après réarrangement à l'équation 3.25 qui permet d'obtenir les pertes de charge de l'écoulement entre les cylindres :

$$\vec{\nabla} P = -\frac{16k\eta}{d_o^2} \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \vec{U} \quad (3.25)$$

3.2.4 Résolution

Selon l'application pour laquelle le modèle est utilisé, les inconnus du problème diffèrent. Nous utiliserons pour notre étude ce modèle principalement de deux manières :

- soit pour déterminer la taille de module nécessaire pour obtenir un débit et une composition de rétentat donnés pour une pression de rétentat fixée,
- soit pour calculer le débit et la teneur en oxygène du rétentat en se fixant le débit d'alimentation et la pression de rétentat.

Dans tous les cas, le modèle renvoie également les profils de débits, de teneur en oxygène et de pression le long des deux compartiments.

Les paramètres qui doivent être connus afin de résoudre le problème sont les suivants :

1. les perméances de la membrane pour l'azote et l'oxygène,
2. la longueur et les diamètres interne et externe des fibres,
3. la composition de l'air alimentant membrane,
4. la pression de sortie du perméat,

5. la température à laquelle se déroule l'opération,
6. la porosité du module.

Le système d'équations différentielles est résolu à l'aide des outils de la suite ODE (Ordinary Differential Equations) de Matlab. Parmi les solveurs disponibles nous avons utilisé *ode113* qui repose sur la méthode de Adams. Lorsque le système s'avérait raide, ce solveur ne fonctionnait pas et nous avons utilisé *ode23tb* qui se base sur la méthode TR-BF2.

Intéressons nous maintenant à quelques exemples de résultats que peut fournir ce modèle.

3.2.5 Discussions

3.2.6 Discussion sur les pertes de charge dans la calandre

Nous avons vu qu'en règle générale les pertes de charge dans la calandre n'étaient pas prises en compte [62, 101, 20] et avons suggéré un moyen de les calculer (Eq. 3.25). Nous allons montrer ici que les pertes de charge dans la calandre obtenues pour les applications qui nous concernent peuvent être négligées. Considérons un écoulement dans une calandre contenant un empilement de cylindres imperméables qui peuvent être disposés parallèlement, perpendiculairement ou aléatoirement par rapport à l'écoulement. Nous allons distinguer deux cas extrêmes qui correspondent respectivement aux conditions maximisant les pertes de charge pour le pilote expérimental (Chap. 4) et pour le module dimensionné pour l'application moteur (Chap 6). En pratique, il s'agit des conditions opératoires qui génèrent le plus grand débit de rétentat. Les données utiles sont reportées Table 3.2.

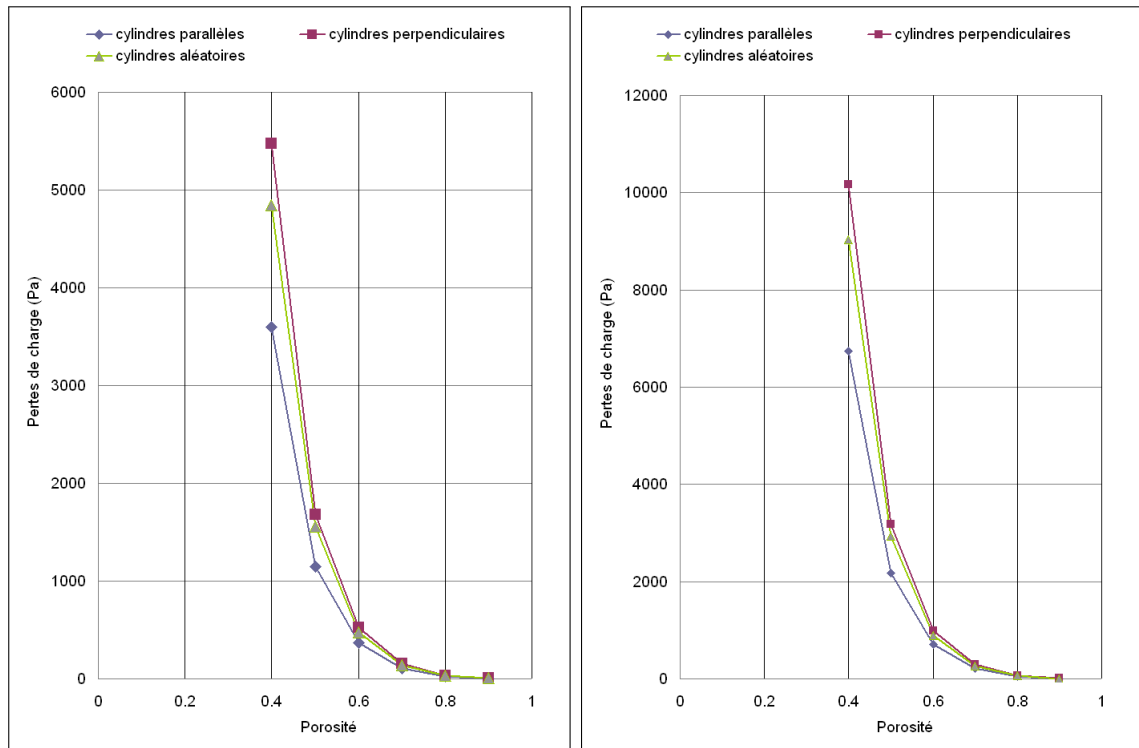
Précisons que les dimensions utilisées pour le pilote s'entendent comme "proches de celles du pilote" puisque nous ne disposons pas des dimensions exactes au moment où ce calcul a été réalisé. Les dimensions exactes du pilote sont données dans le chapitre suivant. Il en est de même pour les dimensions utilisées dans l'application moteur qui diffèrent légèrement de celle obtenues pour le dimensionnement final. La

	\dot{n}_p (mol/s)	N	L (m)	T (K)	d_o (m)
pilote	0.009	1840	0,23	300	$4,25 \times 10^{-4}$
dimensionnement	0.757	14000	0.38	340	$7,92 \times 10^{-4}$

TABLE 3.2 – Données nécessaires au calcul des pertes de charges pour les cas extrêmes.

pression de sortie de calandre est fixée à la pression atmosphérique. Nous représentons les pertes de charge dans la calandre en fonction de la porosité du module (Fig. 3.3). Nous constatons que pour des porosités de l'ordre de 0,5 ou supérieures, les pertes de charge dans la calandre n'excèdent pas 2 à 3 %. Nous nous permettrons donc de les négliger par la suite.

Notons néanmoins que si l'alimentation du module se faisait côté calandre, les pertes de charge seraient accrues puisque les débits d'alimentation sont supérieurs à ceux de perméat.

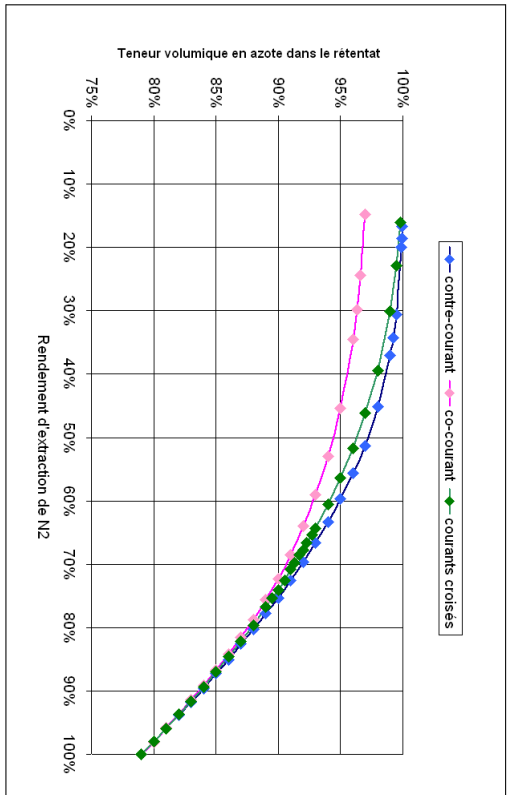


(a) Pertes de charge pour le module expérimental (b) Pertes de charge pour les simulations sur cas "moteur"

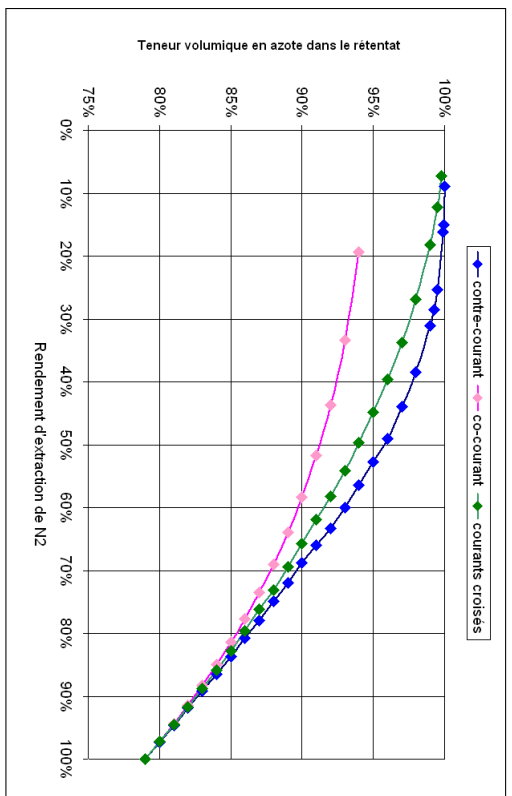
FIGURE 3.3 – Pertes de charge dans un empilement de cylindres imperméables en fonction de la porosité pour les conditions opératoires correspondant aux cas extrêmes. Les valeurs des paramètres opératoires sont données Table 3.2

3.2.7 Comparaison de l'efficacité de séparation des différents schémas d'écoulement

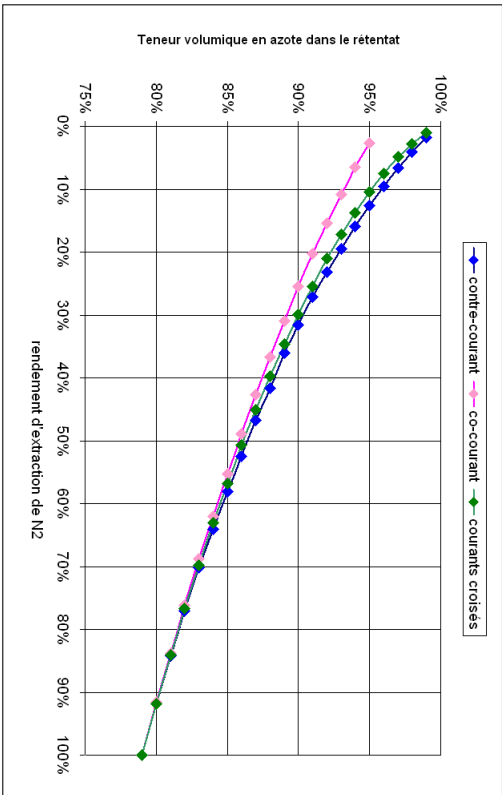
En fonction de la configuration d'écoulements, un même module présentera des performances de séparation différentes. La performance de séparation est caractérisée en termes de rendement d'extraction et de pureté de rétentat. Le rendement d'extraction est défini comme le rapport du flux d'azote dans le rétentat au flux d'azote dans l'alimentation. Dans le cas de l'enrichissement d'air en azote, une bonne performance de séparation correspondra donc à un rendement d'extraction et une teneur en N_2 dans le rétentat élevés. Nous avons représenté l'évolution du taux d'azote dans le rétentat en fonction du rendement d'extraction de l'azote pour des rapport de pression ($\phi = P_r/P_p$ de 5 et de 10 et des sélectivités α_{O_2/N_2} de 5 et 1.85 (Fig. 3.4). Le mode d'écoulement qui s'avère le plus efficace est le contre-courant qui offre à la fois les meilleurs taux d'extraction et les teneurs en N_2 les plus élevées. Le courant



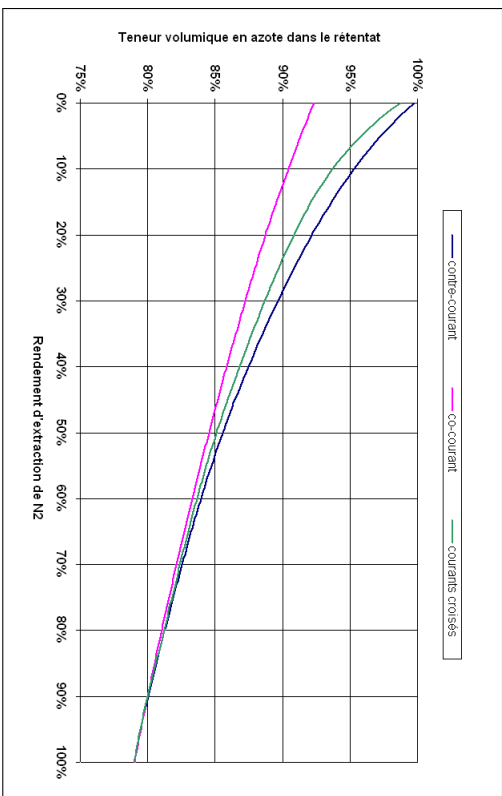
(a) $\alpha = 5$ et $\phi = 10$



(b) $\alpha = 5$ et $\phi = 5$



(c) $\alpha = 1.85$ et $\phi = 10$



(d) $\alpha = 1.85$ et $\phi = 5$

FIGURE 3.4 – Effet de la configuration des écoulements sur les performances de séparation. Résultats obtenus pour la séparation de l'air dans un module alimenté par l'intérieur des fibres avec des sélectivités α_{O_2/N_2} de 1.85 et 5, et des rapports de pression P_r/P_p de 5 et 10.

croisé présente des performances légèrement moindres. Le co-courant est quant à lui bien moins efficace (Fig. 3.4). Il peut être noté que les disparités entre les modes d'écoulement s'atténuent lorsque ϕ augmente.

A pourcentage de N_2 dans le rétentat constant, une augmentation de la sélectivité α s'accompagne d'un rendement d'extraction amélioré. De même, l'augmentation du rapport des pressions ϕ permet d'accroître le rendement d'extraction de l'azote.

Notons enfin que pour l'application qui nous concerne, nous souhaitons obtenir des taux d'azote dans le rétentat de l'ordre de 82 %_{vol}. Les graphes montrent, qu'à ces taux de dopage en azote, les trois modes d'écoulement offrent des performances quasi-identiques. Ce résultat est intéressant puisqu'au sein d'un module les trois modes d'écoulement coexistent [62] et contribuent à la séparation dans des proportions inconnues. La modélisation d'un seul mode d'écoulement devrait donc représenter de façon satisfaisante la cohabitation des trois modes d'écoulement.

3.2.8 Comparaison des calculs avec des données expérimentales en courants croisés

Nous avons également souhaité vérifier que les résultats fournis par le programme sont en accord avec les données expérimentales de la littérature (Fig. 3.5). Une validation similaire a été réalisée par Ajhar & al., nous avons utilisé les valeurs expérimentales dont ils disposaient pour trois membranes différentes opérant en flux croisés, délivrant un rétentat composé à 16 %_{vol} d'oxygène et présentant des sélectivités α_{O_2/N_2} de 2, 2,6 et 3,8 [20]. Nos calculs sont en bon accord avec ces données.

Nous comparerons dans le chapitre suivant les résultats fournis par notre modèle avec nos données expérimentales.

Voyons à présent les informations que peut apporter le modèle monodimensionnel quant à la sélection d'un matériau polymère pour un module à fibres creuses.

3.2.9 Utilisation pour le choix des paramètres de membrane

Afin de respecter le compromis perméabilité/sélectivité qui existe pour les polymères, nous reprenons l'ensemble des matériaux reportés par Robeson (Fig. 2.6). Nous choisissons une série de couples sélectivité/perméabilité appartenant à la courbe limite de Robeson afin de déterminer la gamme de matériaux susceptibles de correspondre à notre application. Les couples retenus sont présentés Table 3.3.

Perméabilité de l' O_2	10000	1000	100	10	1
Sélectivité α_{O_2/N_2}	1,5	2,0	2,8	3,5	5,0

TABLE 3.3 – Exemples de couples sélectivité/perméabilité

Le modèle est alors utilisé en configuration contre-courant pour un module composé de fibres de 30 cm de longueur, de 400 μm de diamètre interne et de 550 μm de diamètre externe. Les calculs sont effectués pour un module délivrant un débit de rétentat de 155 Nm³/h avec une teneur en oxygène de 18 %_{vol} (Fig. 3.6). Les

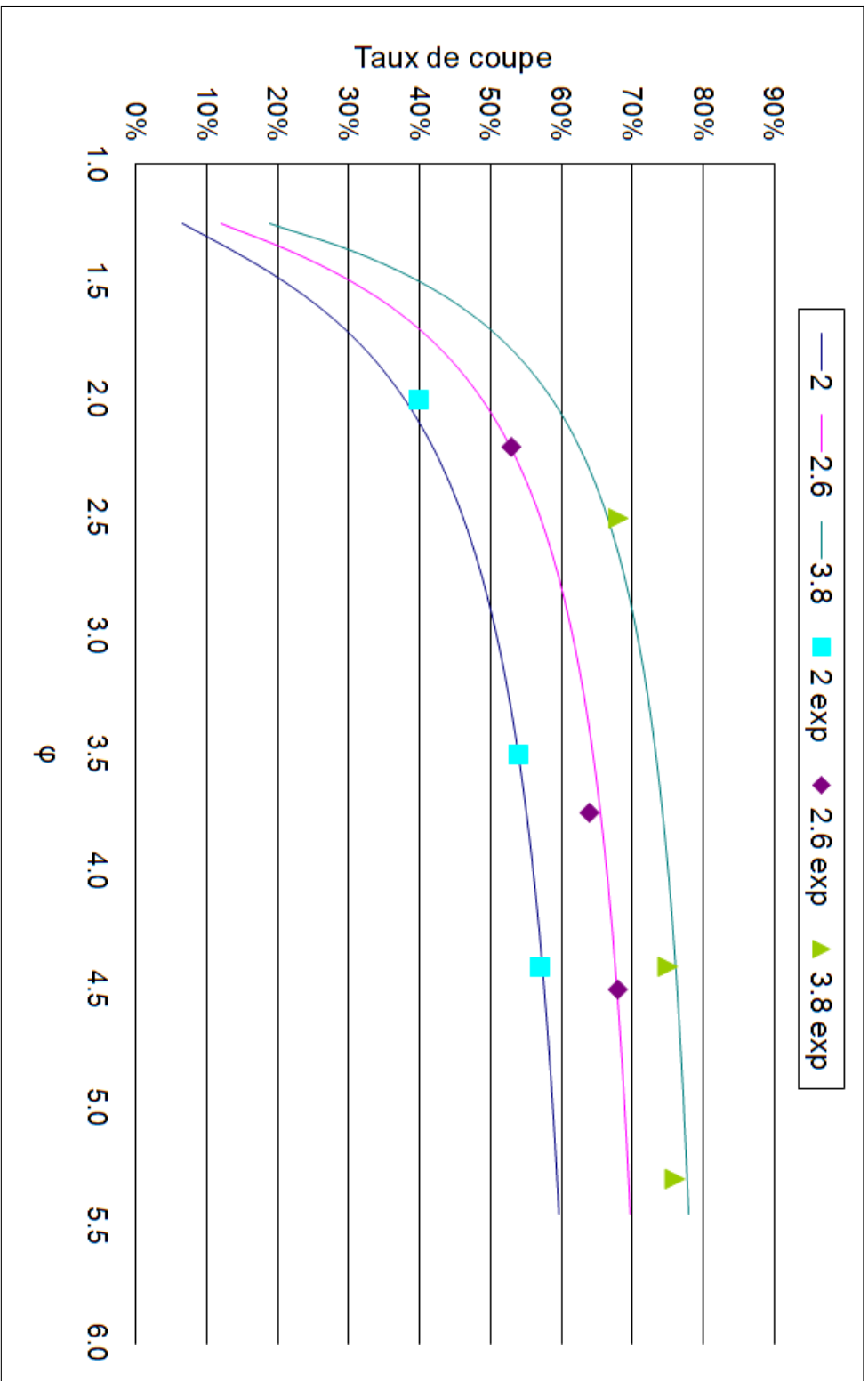


FIGURE 3.5 – Évolution du taux de coupe en fonction du rapport des pressions $\phi = P_r/P_p$ pour des matériaux de sélectivités différentes. Configuration en flux croisés délivrant un rétentat à $x_{rit} = 16\%$. Les points correspondent aux données expérimentales et les lignes pleines aux résultats des simulations

résultats obtenus sont présentés Figure 3.6. Le taux de coupe est le rapport du débit de rétentat au débit d'alimentation. Cette grandeur indique quel pourcentage du flux compressé alimentant la membrane est récupérable après séparation. La perte de charges est calculée dans les fibres uniquement. La surface de membrane nécessaire à la séparation pour un matériau donné est convertie, à titre indicatif, en un diamètre de module en supposant une compacité d'empilement des fibres de 0,5.

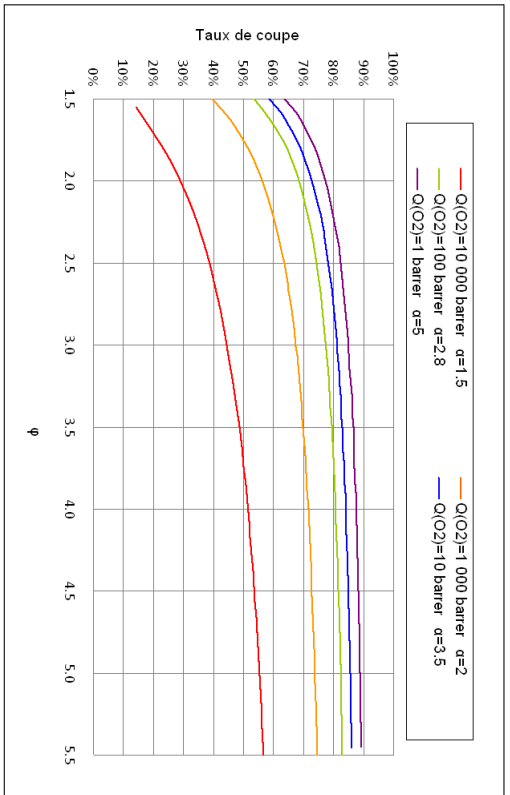
Quand la sélectivité augmente nous constatons que le taux de coupe devient meilleur ce qui signifie que le volume de gaz perdu sera moindre. Les pertes de charge diminuent rapidement ; en revanche la surface de membrane nécessaire et par conséquent le diamètre du module deviennent excessivement imposants pour de fortes sélectivités. Notons également l'intérêt non négligeable d'avoir des conditions opératoires permettant une valeur élevée de ϕ en particulier pour optimiser le taux de coupe et la surface de membrane requise.

Pour respecter un compromis encombrement du système / perte des charge / taux de coupe raisonnable, le choix du matériaux doit être fait précautionneusement. Notons que le caractère "raisonnable" dépendra de l'application visée et qu'une certaine latitude sera acceptable sur un ou plusieurs des critères précédemment énoncés. Concernant l'application automobile, la source d'alimentation en air comprimé pour le module est le compresseur du groupe turbo-compresseur qui délivre des pressions de l'ordre de 1,2 bar à 2,5 bar. Tout travail supplémentaire demandé au compresseur se traduira par un excès de consommation en carburant. Il faudra donc limiter au maximum les pertes de charge et de débits ce qui tendrait à choisir un matériau de haute sélectivité. Cependant cela induirait une taille de module rédhibitoire pour l'implantation sur un véhicule. Les degrés de liberté sont par conséquent peu nombreux et le compromis est d'autant plus difficile que les pressions mises à disposition par le compresseur sont faibles . Une étude de dimensionnement faisant intervenir ce modèle est proposée au chapitre 6.

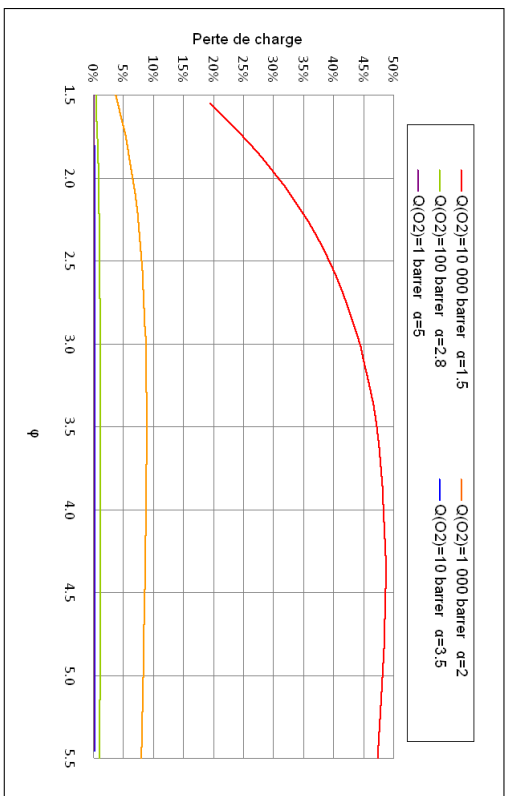
Nous disposons pour l'instant d'un modèle qui s'avère utile pour les prédictions en fonctionnement stationnaire. En première approche cet outil peut s'avérer suffisant puisque les études réalisées par les motoristes portent généralement sur des points de fonctionnement stabilisés à partir desquels le comportement global est extrapolé. Cependant, les oxydes d'azotes ayant tendance à se former sur des phases transitoires il est important de disposer d'un outils permettant de donner le temps de réponse caractéristique du module membranaire et assurer que le débit de rétentat délivré le soit avec la composition souhaitée. Nous proposons à présent un modèle bi-dimensionnel capable de prendre ces aspects transitoires.

3.3 Modèle 2D dynamique en régime stationnaire ou transitoire

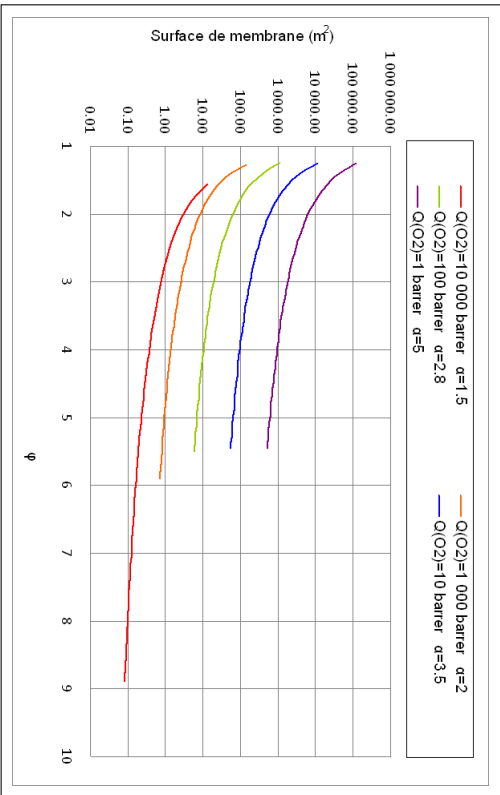
Nous présentons dans cette section un modèle bi-dimensionnel applicable aux modules de perméation gazeuse à fibres creuses. L'approche choisie consiste à résoudre l'équation de la continuité, les équations de Navier-Stokes et l'équation de convecto-diffusion pour un mélange binaire oxygène/azote s'écoulant à l'intérieur et à l'extérieur d'**une seule fibre**. En effet, Happel et Brenner [86] ont montré que



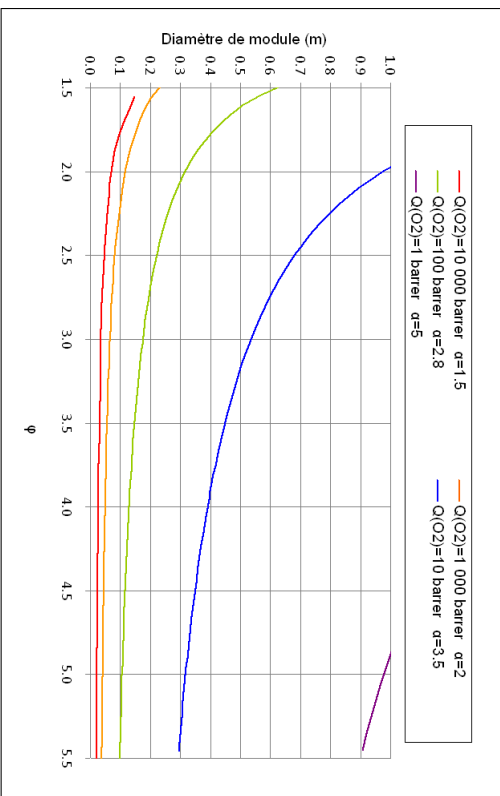
(a) Taux de coupe



(b) Pertes de charge dans les fibres



(c) Surface de membrane nécessaire



(d) Diamètre du module. Compacité de l'empilement de fibres fixée à 0.5

FIGURE 3.6 – Exemple d'utilisation du programme pour la détermination des critères de choix du matériaux. contre courant, $n_{rt} = 155 \text{ Nm}^3/h$, $x_{rt} = 18 \%$, $d_i = 400 \text{ }\mu\text{m}$, $d_o = 550 \text{ }\mu\text{m}$, $L = 30 \text{ cm}$ et $\epsilon = 0,5$

3.3. MODÈLE 2D DYNAMIQUE EN RÉGIME STATIONNAIRE OU TRANSITOIRE

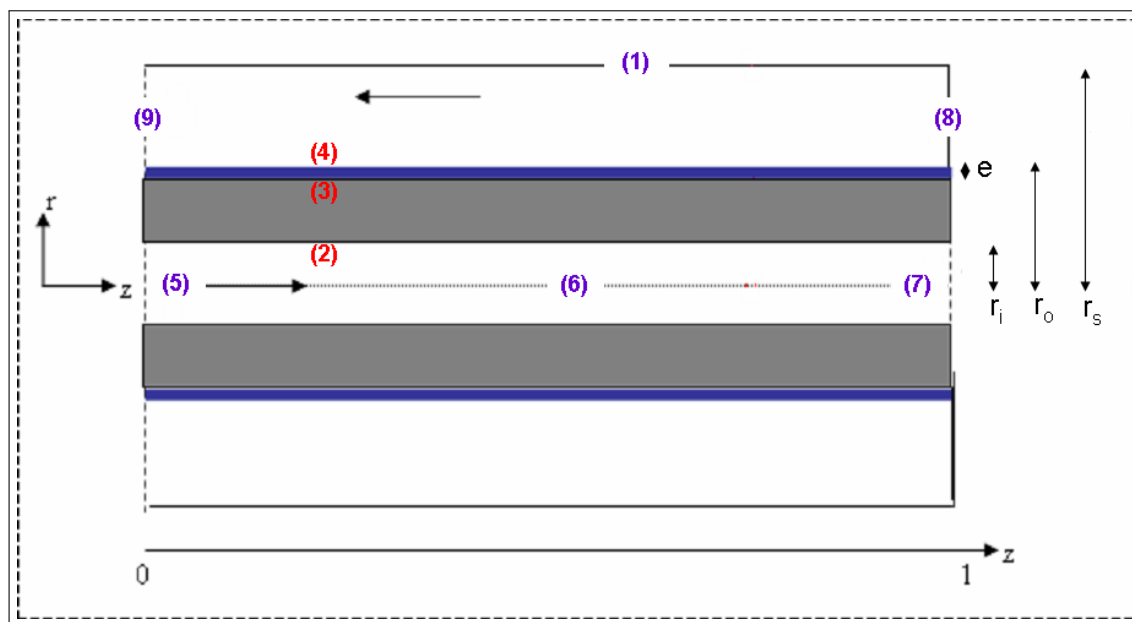


FIGURE 3.7 – Schéma d'une fibre creuse et de l'espace annulaire associé.

l'écoulement au travers d'un assemblage de cylindres peut être modélisé de façon satisfaisante en s'appuyant sur une cellule élémentaire constituée d'un cylindre et d'une enveloppe de fluide concentrique dont la surface externe est libre et indéformable. Nous considérerons, qu'au sein du module, le débit total se répartit uniformément entre les fibres.

Le schéma (Figure 3.7) représente l'une de ces fibres, constituée d'un support poreux (en gris sur le schéma) et d'un film dense (en polymère, en bleu sur le schéma). Le film dense est déposé dans notre cas sur la paroi externe de la fibre, mais le modèle est transposable au cas d'un film déposé à l'intérieur de la fibre. Le film a une épaisseur e , les rayons internes et externes de la fibres sont notés r_i et r_o . La distance entre l'axe de la fibre et la surface libre est notée r_s .

La configuration présentée ici s'applique à un fonctionnement à contre-courant. Les surfaces (5), (7) et (9) sont "ouvertes" au gaz (entrée ou sortie de gaz). La surface annulaire (8) est fermée. L'air entre côté fibre (surface (5)), sort enrichi en azote côté fibre (surface (7)) et sort appauvri en azote côté calandre (extérieur de la fibre, surface (9)). La surface libre de l'enveloppe de fluide correspond à la surface (1). La surface (2) représente l'interface entre l'intérieur de la fibre et le support poreux. Les interfaces (3) et (4) délimitent respectivement le support poreux du film polymère et le film polymère de l'espace annulaire.

Dans la fibre et l'espace annulaire, l'hydrodynamique et le transport d'espèces sont décrits via les équations de Navier-Stokes et l'équation de convection-diffusion. Dans le support poreux, nous résolvons seulement l'équation de la continuité et l'équation de convection-diffusion. Le champs de vitesse du fluide dans le support est purement radial et les pertes de charge sont négligées devant la perte de charge à travers le film de polymère.

3.3.1 Équations

Nous allons donner les équations intervenant dans le modèle

3.3.1.1 Relations entre les fractions molaires et massiques

L'air est considéré comme un mélange binaire d'azote et d'oxygène. Les fractions molaire et massique en oxygène sont respectivement notées x et ω . Commençons par expliciter les relations entre ces fractions.

Pour l'oxygène :

$$x = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{N_2}} = \frac{\frac{m_{O_2}}{M_{O_2}}}{\frac{m_{O_2}}{M_{O_2}} + \frac{m_{N_2}}{M_{N_2}}} = \frac{\omega M_{N_2}}{\omega M_{N_2} + (1 - \omega) M_{O_2}} \quad (3.26)$$

Pour l'azote :

$$(1 - x) = \frac{(1 - \omega) M_{O_2}}{\omega M_{N_2} + (1 - \omega) M_{O_2}} \quad (3.27)$$

3.3.1.2 Equation d'état du gaz parfait pour l'oxygène, l'azote et un mélange de ces deux gaz

Les gaz considérés sont assimilés à des gaz parfaits. La loi des gaz parfaits permet d'exprimer les masses volumiques en fonction de la pression, de la température et de la composition du mélange :

Pour l'oxygène :

$$\begin{aligned} \rho_{O_2} &= \frac{p_{O_2} M_{O_2}}{RT} \\ &= x \frac{P M_{O_2}}{RT} \\ &= \frac{P M_{O_2}}{RT} \frac{\omega M_{N_2}}{\omega M_{N_2} + (1 - \omega) M_{O_2}} \quad \text{en utilisant (3.26)} \end{aligned} \quad (3.28)$$

Pour l'azote : En procédant de la même manière,

$$\rho_{N_2} = \frac{p_{N_2} M_{N_2}}{RT} = \frac{P M_{N_2}}{RT} \frac{(1 - \omega) M_{O_2}}{\omega M_{N_2} + (1 - \omega) M_{O_2}} \quad (3.29)$$

Pour le mélange oxygène/azote :

$$\rho = \rho_{O_2} + \rho_{N_2} = \frac{P}{RT} \left[\frac{\omega M_{O_2} M_{N_2}}{\omega M_{N_2} + (1 - \omega) M_{O_2}} + \frac{(1 - \omega) M_{O_2} M_{N_2}}{\omega M_{N_2} + (1 - \omega) M_{O_2}} \right] \quad (3.30)$$

qui se simplifie sous la forme :

$$\rho = \frac{P}{RT} \left[\frac{M_{O_2} M_{N_2}}{\omega M_{N_2} + (1 - \omega) M_{O_2}} \right] \quad (3.31)$$

3.3.1.3 Équation de convection-diffusion de l'oxygène

On distingue trois zones : le milieu gazeux à proprement parler (fibre et calandre), le support poreux et le film dense de la membrane.

Dans le gaz La fraction massique d'oxygène ω vérifie l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial(\rho\omega)}{\partial t} + \underbrace{\vec{\nabla} \cdot (\rho\vec{u}\omega)}_{\text{terme convectif}} = \underbrace{\vec{\nabla} \cdot (D_{O_2}\vec{\nabla}(\rho\omega))}_{\text{terme diffusif}} \quad (3.32)$$

Dans le milieu poreux Dans le support poreux, l'écoulement est modélisé à l'aide de l'équation de convecto-diffusion dans un milieu poreux introduite par Whitaker [102] :

$$\epsilon \frac{\partial\omega}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{u}\omega) = \vec{\nabla} \cdot (\epsilon D_{O_2}\vec{\nabla}\omega) \quad (3.33)$$

où ϵ est la porosité du support estimée à 0,75 et \vec{u} la vitesse superficielle du gaz. Le champ de vitesse dans le milieu poreux est supposé purement radial. Dans ces conditions, la composante v de la vitesse est nulle et la composante u est donnée par :

$$u(r) = u(r_0 - e) \frac{r_0 - e}{r} \quad (3.34)$$

où $u(r_0 - e)$ est la vitesse de succion du mélange gazeux à travers le film polymère.

Dans le film polymère Le flux d'oxygène à l'intérieur du film polymère est purement diffusif. Nous supposons que le transport d'espèce dans le film s'effectue en régime quasi-stationnaire. En d'autres termes, le temps caractéristique de diffusion $\tau_{diff} = \frac{e^2}{D_{O_2}^{polym}}$ est très inférieur aux autres temps caractéristiques et en particulier au temps de passage côté rétentat. Dans ces conditions, le flux d'oxygène est donné par la loi de Fick :

$$J_{O_2}^{mol}(r, z) = J_{O_2}^{mol}(z) = \frac{D_{O_2}^{polym}}{e} (c_r - c_p) \quad (3.35)$$

où $D_{O_2}^{polym}$ est ici le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le film polymère. Ce flux molaire peut être mis sous la forme d'un flux massique :

$$J_{O_2}^{mass}(r, z) = J_{O_2}^{mass}(z) = M_{O_2} \frac{D_{O_2}^{polym}}{e} (c_r - c_p) \quad (3.36)$$

3.3.1.4 Équations de Navier-Stokes

Équation de continuité

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho\vec{u}) = 0 \quad (3.37)$$

Equation de conservation de la quantité de mouvement

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\vec{u}) + \vec{\nabla} \cdot (\rho\vec{u} \otimes \vec{u}) = -\vec{\nabla}P + \vec{\nabla} \cdot \vec{\tau} + \rho\vec{g} \quad (3.38)$$

Soit en négligeant les effets de la gravité et en explicitant le tenseur des contraintes visqueuses $\vec{\tau}$:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\vec{u}) + \vec{\nabla} \cdot (\rho\vec{u} \otimes \vec{u}) = -\vec{\nabla}P + \vec{\nabla} \cdot (\mu\vec{\nabla}\vec{u}) \quad (3.39)$$

3.3.2 Conditions aux limites

Surface (1) : surface libre indéformable

$$u = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial\omega}{\partial r} = \frac{\partial u}{\partial r} = \frac{\partial v}{\partial r} = \frac{\partial p}{\partial r} = 0 \quad (3.40)$$

Surface (2) : paroi interne du support poreux La composante axiale de la vitesse est nulle. La composante radiale est donnée par

$$v = 0 \quad \text{et} \quad u(r_i) = u(r_o - e) \frac{r_o - e}{r_i} \quad (3.41)$$

Surface (3) : paroi interne du film polymère La composante de la vitesse selon z est nulle

$$v = 0 \quad (3.42)$$

Pour alléger l'écriture dans la suite de la présentation du modèle, nous indiquons r les grandeurs de coordonnée radiale $(r_o - e)$ et p celles de coordonnée radiale r_o . Ces indices r et p correspondent respectivement au gaz adjacent au film polymère côté rétentat et côté perméat. Les fractions molaires d'oxygène et d'azote dans le mélange gazeux sont reliées à la concentration de ces gaz dans le film polymère via la loi de Henry :

$$c_{r,O_2} = x_r P_r S_{O_2} \quad (3.43)$$

$$c_{r,N_2} = (1 - x_r) P_r S_{N_2} \quad (3.44)$$

$$c_{p,O_2} = x_p P_p S_{O_2} \quad (3.45)$$

$$c_{p,N_2} = (1 - x_p) P_p S_{N_2} \quad (3.46)$$

Où S_{O_2} et S_{N_2} sont respectivement les coefficients de solubilité (ou coefficients de Henry) de l'oxygène et de l'azote dans le film dense. Le flux d'oxygène perméant peut alors s'exprimer en injectant (3.43) et (3.45) dans (3.36) et en substituant les fractions molaires x_r et x_p par leurs expressions (3.26) et (3.27) :

$$J_{O_2} = \frac{S_{O_2} D_{O_2}}{e} \left[\frac{\omega_r M_{N_2} P_r}{\omega_r M_{N_2} + (1 - \omega_r) M_{O_2}} - \frac{\omega_p M_{N_2} P_p}{\omega_p M_{N_2} + (1 - \omega_p) M_{O_2}} \right] \quad (3.47)$$

Ou encore :

$$J_{O_2} = Q_{O_2} \left[\frac{\omega_r M_{N_2} P_r}{\omega_r M_{N_2} + (1 - \omega_r) M_{O_2}} - \frac{\omega_p M_{N_2} P_p}{\omega_p M_{N_2} + (1 - \omega_p) M_{O_2}} \right] \quad (3.48)$$

3.3. MODÈLE 2D DYNAMIQUE EN RÉGIME STATIONNAIRE OU TRANSITOIRE

avec $Q_i = \frac{D_i S_i}{e}$ qui est le coefficient de perméance du gaz i en $\text{mol.m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$.
De même pour l'azote :

$$J_{N_2} = Q_{N_2} \left[\frac{(1 - \omega_r)M_{O_2}P_r}{\omega_r M_{N_2} + (1 - \omega_r)M_{O_2}} - \frac{(1 - \omega_p)M_{O_2}P_p}{\omega_p M_{N_2} + (1 - \omega_p)M_{O_2}} \right] \quad (3.49)$$

A partir des flux de perméation, il est possible d'écrire la vitesse de passage de chaque gaz du mélange à travers la membrane. On considère cette vitesse comme purement radiale. On écrit :

Pour l'oxygène :

$$u_{r,O_2} = \frac{J_{O_2}M_{O_2}}{\rho_{r,O_2}} = Q_{O_2}RT \left[1 - \frac{\omega_p P_p}{\omega_r P_r} \frac{\omega_r M_{N_2} + (1 - \omega_r)M_{O_2}}{\omega_p M_{N_2} + (1 - \omega_p)M_{O_2}} \right] \quad (3.50)$$

Et pour l'azote :

$$u_{r,N_2} = \frac{J_{N_2}M_{N_2}}{\rho_{r,N_2}} = Q_{N_2}RT \left[1 - \frac{(1 - \omega_p)P_p}{(1 - \omega_r)P_r} \frac{\omega_r M_{N_2} + (1 - \omega_r)M_{O_2}}{\omega_p M_{N_2} + (1 - \omega_p)M_{O_2}} \right] \quad (3.51)$$

La vitesse de perméation du mélange est la moyenne barycentrique des vitesses des deux composants :

$$u_r = \frac{\rho_{r,O_2}u_{r,O_2} + \rho_{r,N_2}u_{r,N_2}}{\rho_r} \quad (3.52)$$

Que l'on peut expliciter sous la forme :

$$u_r = RT \left[Q_{O_2}\omega_r \left(1 - \frac{\omega_p P_p}{\omega_r P_r} \frac{\omega_r M_{N_2} + (1 - \omega_r)M_{O_2}}{\omega_p M_{N_2} + (1 - \omega_p)M_{O_2}} \right) + Q_{N_2}(1 - \omega_r) \left(1 - \frac{(1 - \omega_p)P_p}{(1 - \omega_r)P_r} \frac{\omega_r M_{N_2} + (1 - \omega_r)M_{O_2}}{\omega_p M_{N_2} + (1 - \omega_p)M_{O_2}} \right) \right] \quad (3.53)$$

Surface (4) : paroi externe du film polymère La composante de la vitesse selon z est nulle :

$$v = 0 \quad (3.54)$$

En régime quasi-stationnaire, la vitesse du gaz sur la face externe du film polymère est liée à la vitesse du gaz sur la surface interne, au rapport de masse volumique entre les faces interne et externe et au rapport des rayons interne et externe :

$$u_p(r_o) = \frac{r_o - e}{r_o} \frac{\rho_r}{\rho_p} u_r(r_o - e) \simeq \frac{\rho_r}{\rho_p} u_r(r_o - e) \quad (3.55)$$

Surface (5) : entrée de la fibre La pression est imposée.

Les fractions molaires d' O_2 et N_2 sont imposées (composition de l'air).

La composante u est nulle.

Le profil de v est donné connaissant le débit d'entrée et en supposant le régime laminaire établi (écoulement de Poiseuille) :

$$v(r, 0) = \frac{2\dot{V}}{\pi r_i^2} \left(1 - \frac{r^2}{r_i^2} \right) \quad (3.56)$$

où \dot{V} est le débit volumique entrant dans la fibre.

Surface (6) : axe de la fibre L'ensemble des dérivées par rapport à r est nul

$$\frac{\partial \omega}{\partial r} = \frac{\partial u}{\partial r} = \frac{\partial v}{\partial r} = \frac{\partial p}{\partial r} = 0 \quad (3.57)$$

Surface (7) : sortie de la fibre Les composantes u et v de la vitesse ne varient plus selon z

$$\frac{\partial u}{\partial z} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial v}{\partial z} = 0 \quad (3.58)$$

Les fractions massiques ne varient plus selon z

$$\frac{\partial \omega}{\partial z} = 0 \quad (3.59)$$

Surface (8) : paroi à droite côté calandre Les composantes de la vitesse sont nulles :

$$v = 0 \quad \text{et} \quad u = 0 \quad (3.60)$$

Les dérivées des fractions massiques par rapport à z sont nulles

$$\frac{\partial \omega}{\partial z} = 0 \quad (3.61)$$

Surface (9) : paroi à gauche côté calandre Les composantes u et v de la vitesse ne varient plus selon z

$$\frac{\partial u}{\partial z} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial v}{\partial z} = 0 \quad (3.62)$$

La pression est égale à la pression atmosphérique.

Les dérivées des fractions massiques par rapport à z sont nulles

$$\frac{\partial \omega}{\partial z} = 0 \quad (3.63)$$

3.3.3 Viscosité et coefficient de diffusion

La viscosité η et le coefficient de diffusion D peuvent être considérés comme constants ou être calculés en fonction de la composition du mélange air / oxygène et de la température. Les équations permettant leur calcul sont données en annexe.

3.3.4 Résolution

Le problème est résolu par la méthode des volumes finis [103]. Cette dernière est décrite succinctement en annexe. A l'intérieur de la fibre et dans la calandre, les équations de continuité et de convection-diffusion sont résolues sur un premier maillage. Un maillage décalé selon l'axe des z est utilisé pour la résolution de l'équation de conservation des moments portant sur la composante axiale de la vitesse ; l'équation sur la composante radiale est résolue sur un maillage décalé selon l'axe r . Le maillage utilisé dans le milieu poreux coïncide avec le maillage servant à la résolution de l'équation de convection-diffusion dans la fibre.

3.4 Discussions

Nous allons à présent discuter quelques résultats de ce modèle pour un fonctionnement en régime stationnaire. Un cas de résolution en fonctionnement dynamique sera présenté au chapitre suivant.

Nous introduisons treize nombres issus de l'adimensionnement des équations du modèle :

$$\alpha = \frac{Q_{O_2}}{Q_{N_2}}, x_{O_2,f}, \Pi_{O_2} = \frac{2Q_{O_2}M_{O_2}P_rL}{\rho_r u_r r_i}, \phi = \frac{P_r}{P_p}, Pe_r = \frac{Q_{O_2}M_{O_2}P_r r_i}{\rho_r \mathbf{D}_r}, Sc_r = \frac{\mu_r}{\rho_r \mathbf{D}_r}, \beta_r = \frac{\mu_r Q_{O_2} M_{O_2}}{r_i \rho_r}, \delta = \frac{8\mu_r u_r L}{\pi r_i^2 P_r}, Pe_p = \frac{Q_{O_2}M_{O_2}P_r r_s}{\rho_p \mathbf{D}_p}, Sc_p = \frac{\mu_p}{\rho_p \mathbf{D}_p}, \beta_p = \frac{\mu_p Q_{O_2} M_{O_2}}{r_s \rho_p}, \frac{r_s}{r_i}, \frac{r_o}{r_i}.$$

Les études paramétriques qui suivent ont été effectuées en faisant varier simultanément un à deux nombres adimensionnels, les autres étant maintenus constants¹.

3.4.1 Comparaison avec la solution analytique de Yuan et Finkelstein [1]

Yuan et Finkelstein ont proposé une solution analytique aux équations de Navier-Stokes pour un écoulement dans un tube de longueur infinie présentant une vitesse de succion uniforme [1]. Cette solution est obtenue pour un fluide incompressible en régime laminaire établi (dans le sens où le profil de vitesse radiale est indépendant de la coordonnée axiale), elle est reportée en annexe.

Pour simuler la configuration de Yuan et Finkelstein, nous utilisons le modèle bidimensionnel décrit précédemment en omettant l'espace annulaire et le transport de matière. La fibre a un diamètre interne de 294 μm et une longueur de 25 cm. Nous imposons une vitesse de succion constante au niveau la surface (2). Cette vitesse et la vitesse moyenne d'entrée sont choisies de manière à avoir un nombre de Reynolds dans la fibre valant 1000 et un taux de coupe θ de 50 %. La vitesse de succion vaut alors $4,1 \times 10^{-3}$ m/s et la vitesse d'entrée 14,2 m/s. La pression de rétentat et la température sont respectivement égales à 4.4 bars et 25°C, la viscosité à 2×10^{-5} kg/m/s.

Les profils de pression et de vitesse axiale sur l'axe sont présentés en figure 3.10 : l'accord entre les profils calculés et les profils analytiques est très satisfaisant.

Les profils de vitesses radiale et axiale dans une section de tube sont présentés respectivement en figure 3.8 et 3.9. Ces profils sont en bon accord avec les profils analytiques au quart, à la moitié et aux trois quarts de la longueur de la fibre. Notons que, contrairement au cas de l'écoulement entre deux plans [71], le maximum de vitesse radiale ne se situe pas à la paroi. La diminution de la vitesse radiale près de la paroi provient de l'augmentation avec le rayon de la surface offerte au passage du fluide. Enfin, au voisinage de la sortie du tube, nous constatons que les profils calculés par le modèle s'écartent significativement des profils analytiques. Cela s'explique par le fait que la solution analytique est valable pour un tube de longueur infinie alors que notre modèle comporte une condition d'échappement libre (gradients axiaux de

1. Le nombre δ n'a pas été maintenu constant mais il présente une valeur toujours très inférieure à 1 compte tenu de la faible viscosité des gaz. La perte de charge dans la fibre est par conséquent négligeable devant la pression d'alimentation. Ainsi, il ne peut y avoir d'effet de reflux du perméat dans le rétentat comme cela peut arriver dans les procédés d'ultrafiltration [104].

vitesse nuls) en sortie de fibre.

3.4.2 Influence du nombre de perméation Π_{O_2}

Le nombre de perméation, Π_{O_2} , représente la fraction maximale d'oxygène qui peut être extraite de l'alimentation (en travaillant avec une pression de perméat nulle). Il est défini par :

$$\Pi_{O_2} = \frac{2Q_{O_2}M_{O_2}P_rL}{\rho_i v_0 r_i} \quad (3.64)$$

où v_0 est la vitesse moyenne en entrée de fibre. Pour étudier l'influence de ce nombre sur les performances de séparation, nous avons fait varier Π_{O_2} en modifiant uniquement la vitesse. Le calcul est réalisé pour deux membranes de sélectivités différentes mais présentant le même coefficient de perméance de l'oxygène.

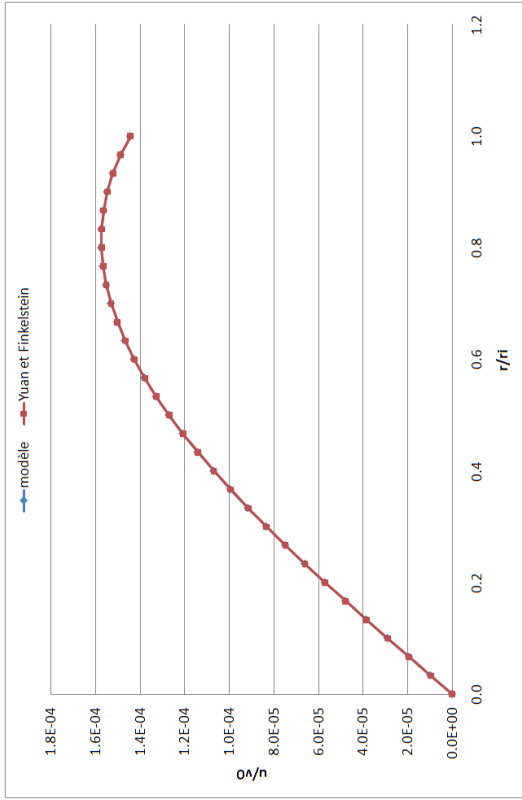
L'ensemble des équations du modèle sont résolues. Les données nécessaires aux calculs sont listées en table 3.4. La fibre présente un diamètre interne de 294 μm , un diamètre externe de 475 μm et une longueur de 24,8cm. Le diamètre de la surface libre est de 972 μm . La température est de 27°C, la pression de perméat de 1.01325 bar et celle de rétentat de 4,4 bar. La viscosité η et le coefficient de diffusion dans la calandre sont calculées en fonction de la composition et de la température du mélange. Enfin la composition de l'air est un binaire azote / oxygène composé à 20,82 % d'oxygène.

Nous représentons en figures 3.11 et 3.12 les variations en fonction de Π_{O_2} :

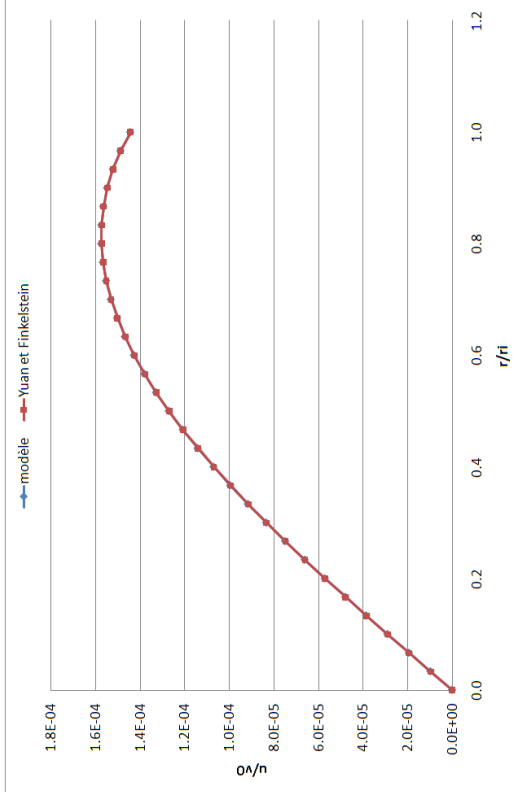
- du taux de coupe : $\theta = \frac{\dot{m}_r}{\dot{m}_f}$,
- du taux de coupe de l'oxygène : $\theta_{O_2} = \frac{\dot{m}_{O_2,r}}{\dot{m}_{O_2,f}}$,
- du taux de coupe de l'azote : $\theta_{N_2} = \frac{\dot{m}_{N_2,r}}{\dot{m}_{N_2,f}}$,
- de x_r et x_p .

θ , θ_{O_2} et θ_{N_2} augmentent avec α et diminuent lorsque Π_{O_2} croît (Fig.3.11).

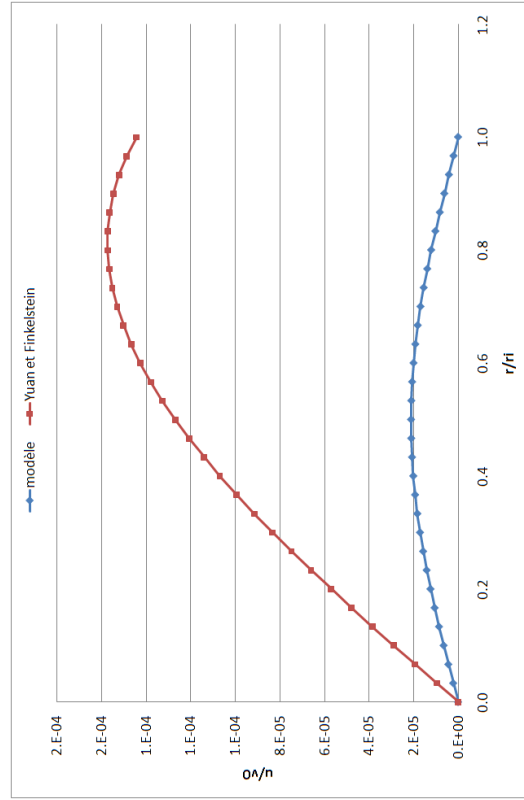
Π_{O_2} diminue quand la vitesse de l'écoulement augmente (Eq. 3.64) c'est à dire lorsque le temps de séjour dans la fibre diminue. θ , qui représente le flux non perméé sur le flux admis, sera d'autant plus grand que le temps de séjour dans la fibre sera court. Par conséquent, θ diminue logiquement lorsque Π_{O_2} augmente. A perméance de l'oxygène constante, une augmentation de α traduit une diminution de la perméance de l'azote. La quantité d'azote qui permée est moins importante et par conséquent θ augmente avec α . Les variations de θ_{N_2} avec Π_{O_2} et α s'explique de la même façon. Dans le cas de θ_{O_2} , les variations sont plus complexes. θ_{O_2} diminue logiquement lorsque Π_{O_2} augmente. Cependant à Π_{O_2} fixé, θ_{O_2} augmente lorsque α augmente. Pour expliquer cette variation, il faut raisonner sur le temps de séjour. Celui-ci est d'autant plus grand que la vitesse de l'écoulement est faible et celle-ci diminue d'autant plus rapidement le long de la fibre que le flux de perméation est élevée. Or, en augmentant α , nous avons réduit la perméance de l'azote en maintenant celle de l'oxygène constante. La vitesse totale de perméation est donc réduite et par conséquent la vitesse de l'écoulement diminue moins rapidement le long de la fibre. Le temps de séjour se trouve alors réduit et θ_{O_2} augmente. Notons qu'aux valeurs élevées de Π_{O_2} , pour une sélectivité de 2,85, un pincement est visible. Il correspond à l'extinction de l'oxygène dans le rétentat.



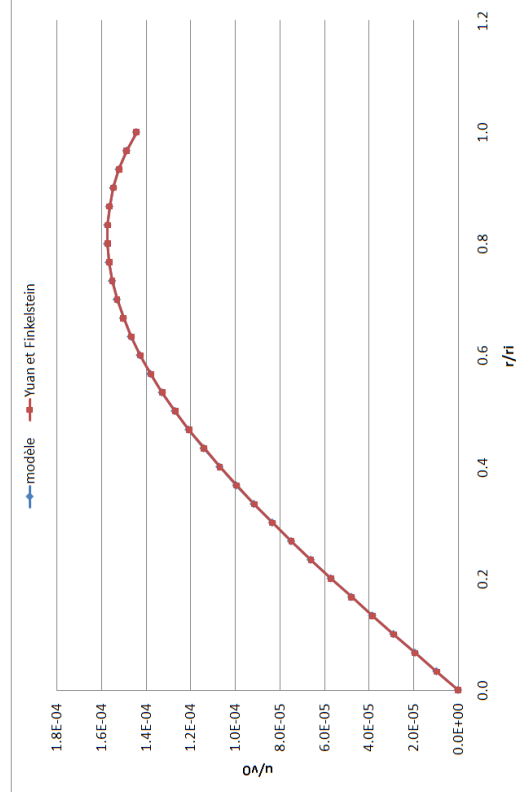
(a) Vitesse radiale au quart de la longueur de la fibre.



(b) Vitesse radiale à la moitié de la longueur de la fibre.

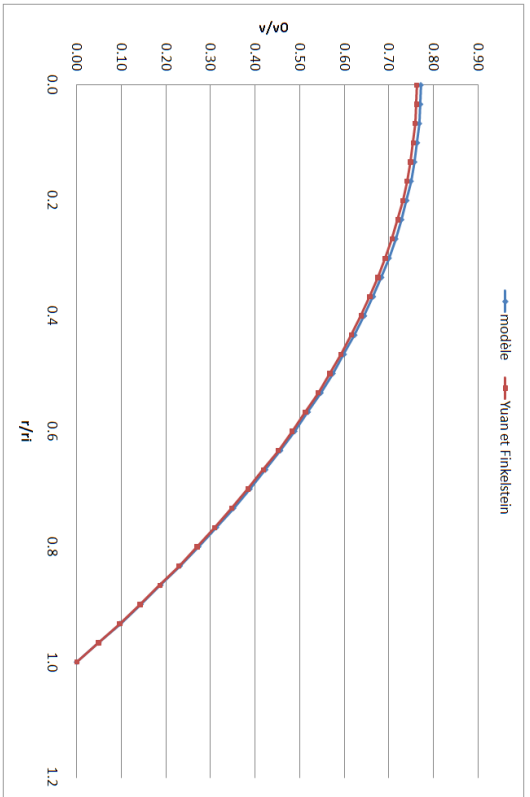


(c) Vitesse radiale aux trois-quarts de la longueur de la fibre.

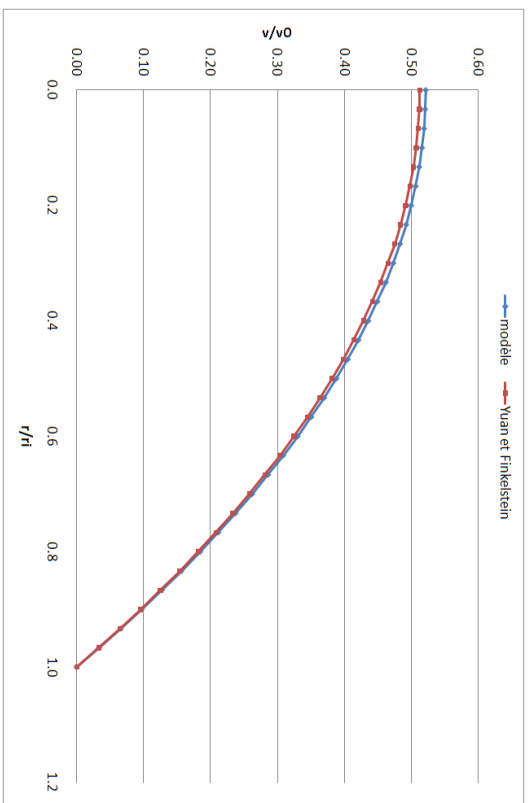


(d) Vitesse radiale à la sortie de la fibre.

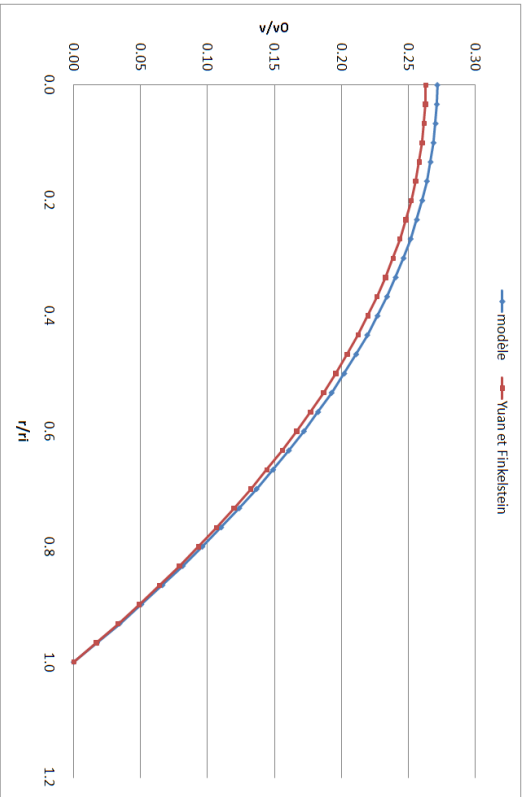
FIGURE 3.8 – Comparaison du profil de vitesse radiale obtenu par le modèle 2D et la solution analytique de Yuan et Finkelstein [1].



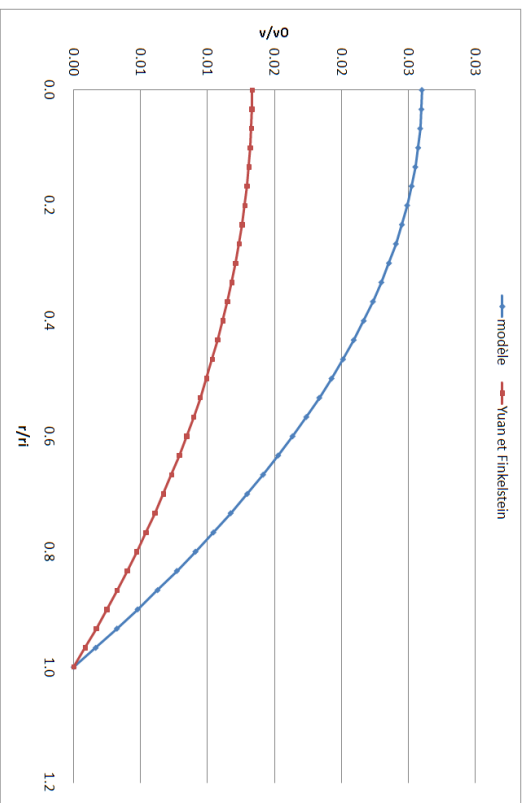
(a) Vitesse axiale au quart de la longueur de la fibre.



(b) Vitesse axiale à la moitié de la longueur de la fibre.



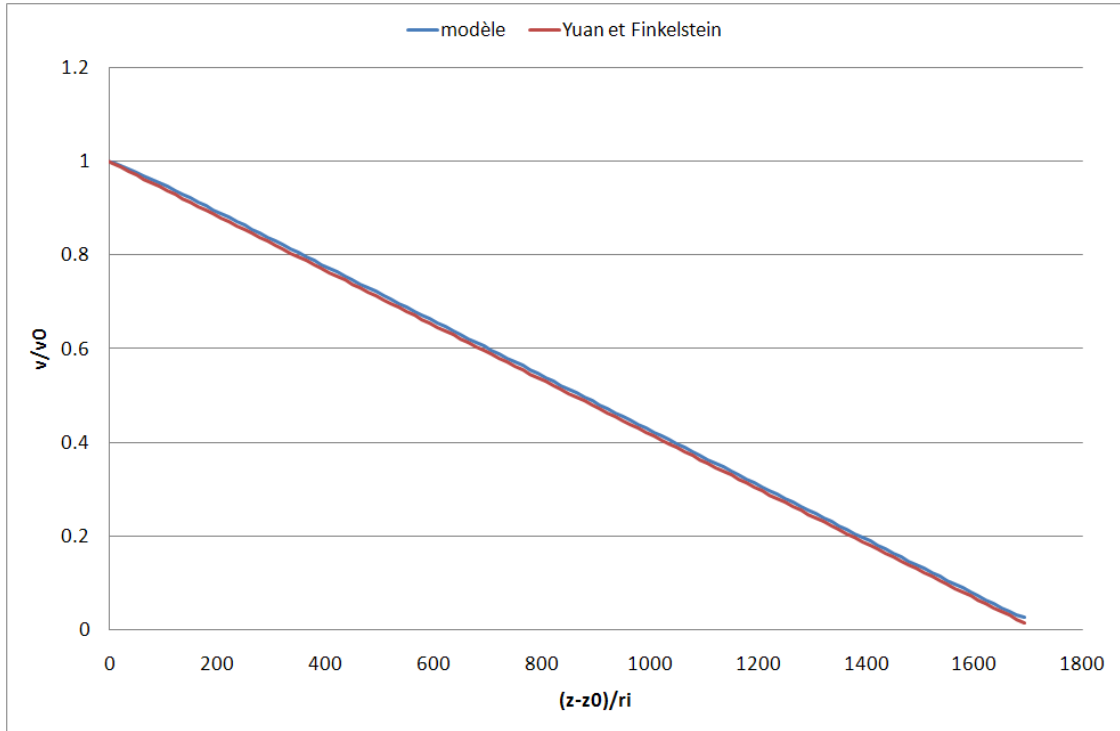
(c) Vitesse axiale aux trois-quarts de la longueur de la fibre.



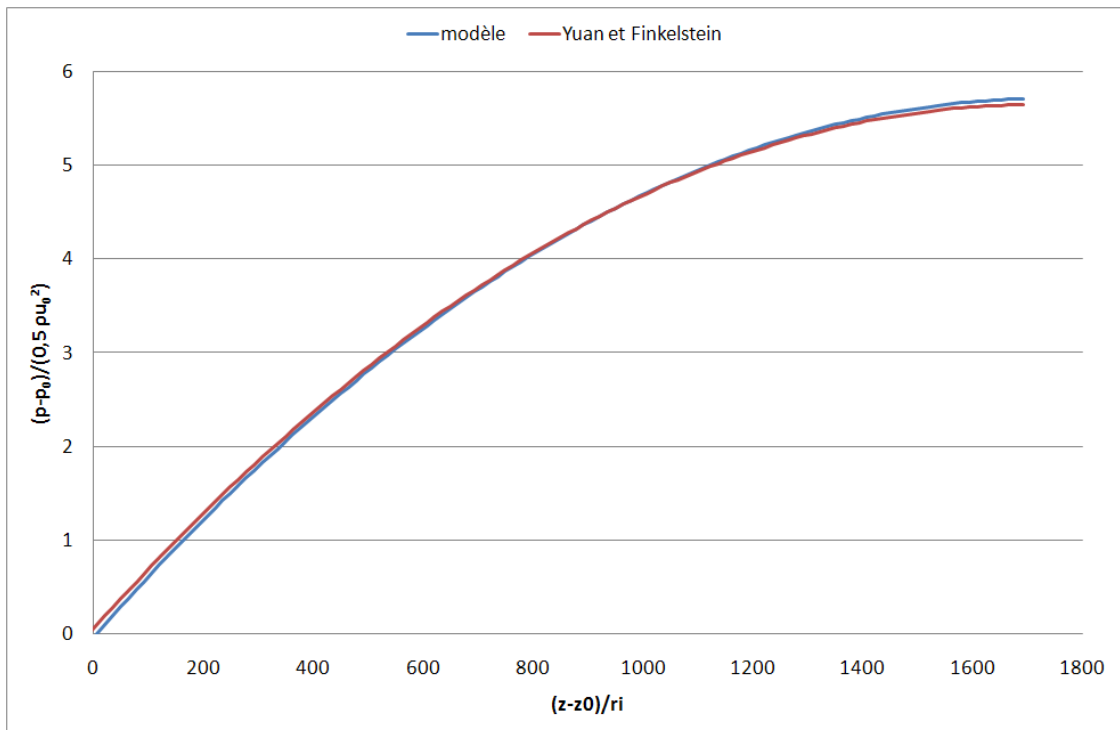
(d) Vitesse axiale à la sortie de la fibre.

FIGURE 3.9 – Comparaison du profil de vitesse axiale obtenu par le modèle 2D et la solution analytique de Yuan et Finkelstein [1].

3.4. DISCUSSIONS



(a) Profil de la vitesse axiale sur l'axe.



(b) Profil de la pression sur l'axe.

FIGURE 3.10 – Comparaison des profils de pression et de vitesse axiale sur l'axe obtenus par le modèle 2D et la solution analytique de Yuan et Finkelstein [1].

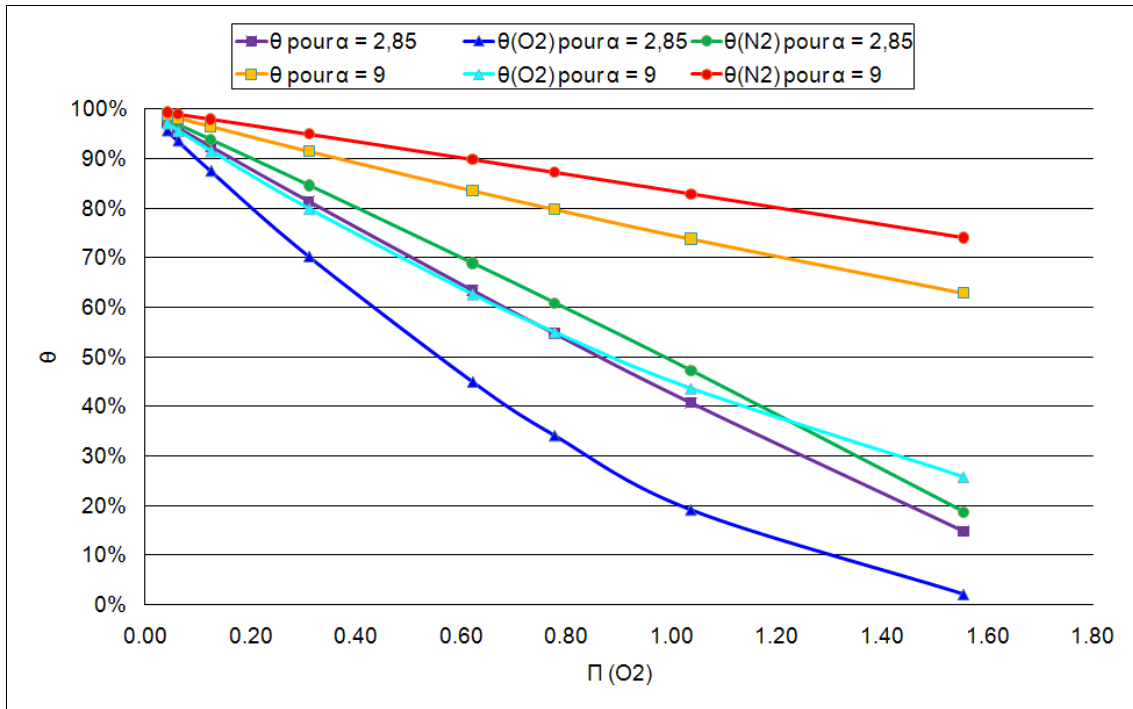


FIGURE 3.11 – Évolution du taux de coupe θ en fonction du nombre de perméation Π_{O_2} .

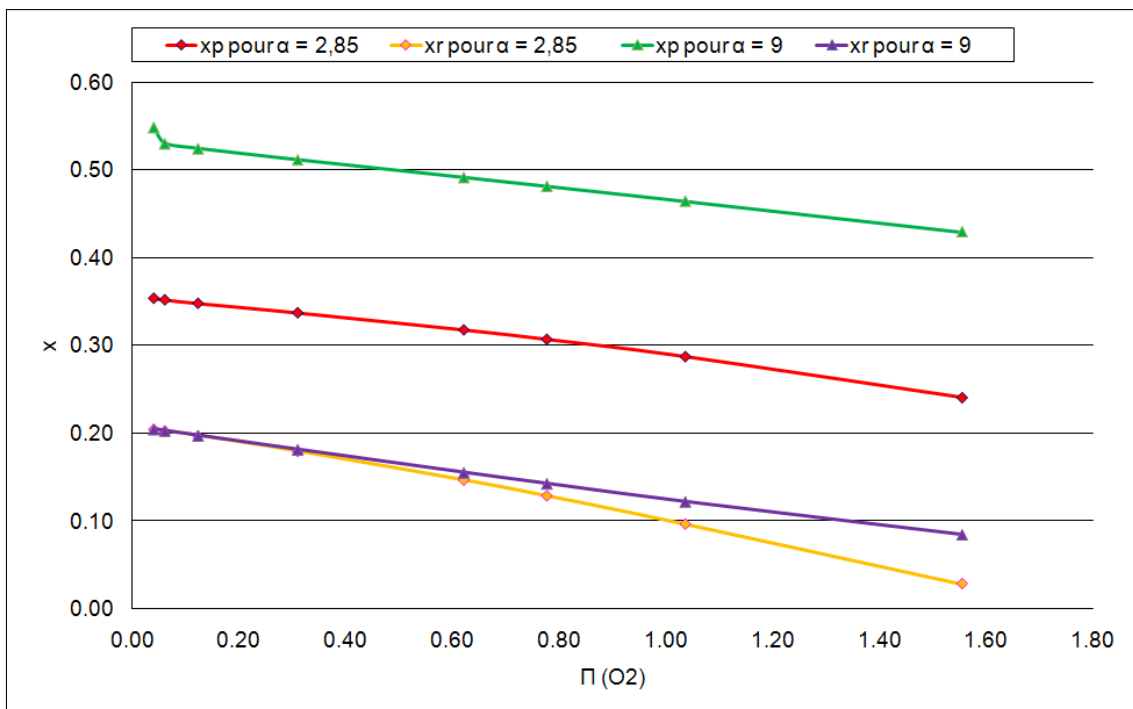


FIGURE 3.12 – Évolution de x_r et x_p en fonction du nombre de perméation Π_{O_2} .

Nous constatons en figure 3.12 que x_r et x_p diminuent lorsque Π_{O_2} augmente et lorsque α diminue. Si l'augmentation de la teneur en oxygène dans le perméat x_p avec α se comprend aisément, les autres observations sont plus délicates à appréhender. L'augmentation de x_r avec α est une conséquence du temps de séjour et s'explique de la même manière que la variation de θ_{O_2} avec α . Pour comprendre la diminution de x_r lorsque Π_{O_2} augmente, il faut garder à l'esprit que l'intensité du flux de perméat d'une espèce est liée au produit de sa concentration par son coefficient de perméance. L'alimentation de la fibre se fait avec de l'air qui est un mélange dans lequel l'azote est majoritaire. Les membranes considérées ici offrent une plus grande perméance à l'oxygène. Par conséquent, plus le temps de contact entre le gaz et la membrane sera long, plus la teneur en oxygène x_r diminuera et plus le flux de perméat produit sera riche en azote. Nous avons déjà vu que le temps de séjour augmentait avec Π_{O_2} (à perméance de l'oxygène fixée) ce qui explique la diminution de x_r et x_p lorsque Π_{O_2} augmente.

Remarquons qu'il s'agissait ici de réaliser une étude numérique et la membrane de sélectivité $\alpha = 9$ considérée ne respecte pas la relation perméabilité / sélectivité des membranes polymères proposée par Robeson (Fig. 2.6).

3.4.3 Influence du nombre de Péclet

Le nombre de Péclet est classiquement utilisé pour comparer le transport diffusif et le transport convectif dans un écoulement. Nous définissons un nombre de Péclet radial qui rapporte le flux d'oxygène convectif radial idéal² au flux de diffusion de l'oxygène :

$$Pe = \frac{Q_{O_2} M_{O_2} P_r r_i}{\rho_i D_{O_2}} \quad (3.65)$$

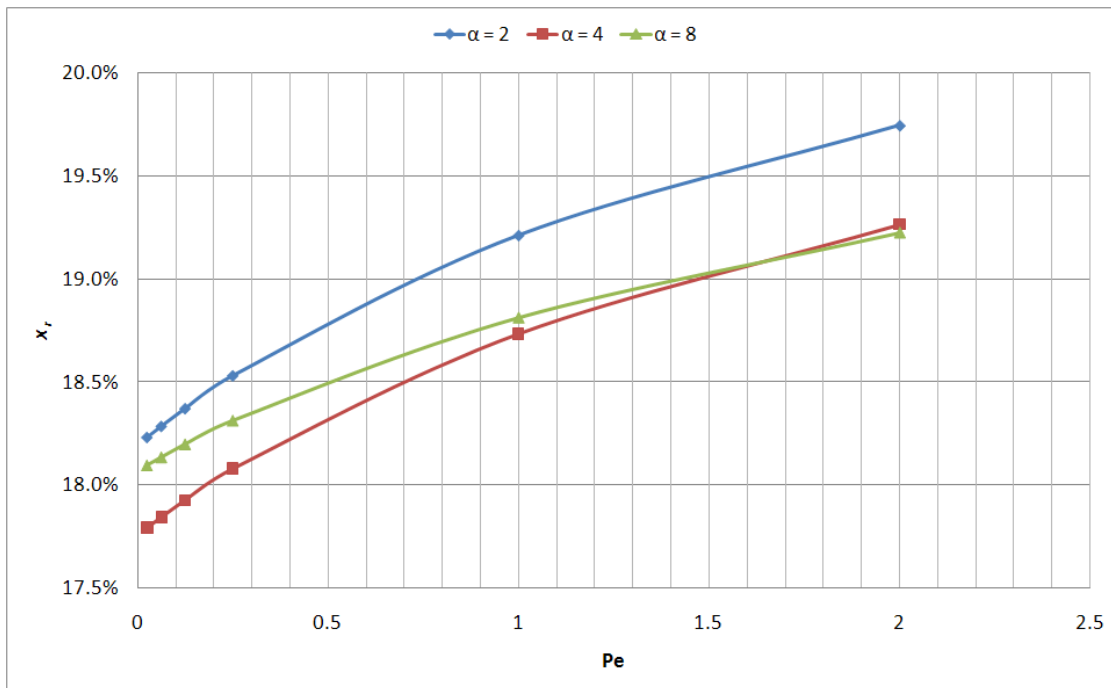
Plus ce nombre sera grand, plus la diffusion limitera le transport de l'oxygène vers la membrane. La séparation en sera d'autant moins efficace.

Nous avons utilisé le modèle afin d'étudier l'effet du nombre de Péclet radial sur les teneurs en oxygène x_r et x_p pour différentes sélectivités de membranes (Fig. 3.13). Les autres nombres adimensionnels sont maintenus constants.

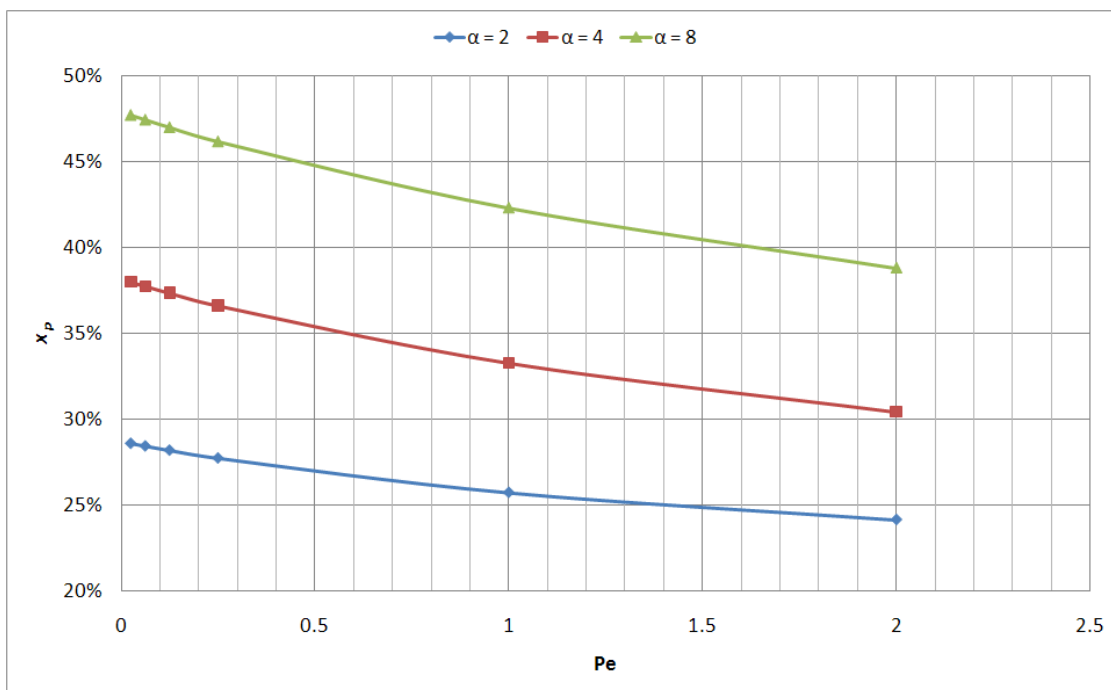
Les données nécessaires aux calculs sont listées en table 3.5. La fibre présente un diamètre interne de 1 mm, un diamètre externe de 1.4 mm et une longueur de 24,8cm. Le diamètre de la surface libre est de 2.8 mm. La température est de 25°C, la pression de perméat de 1.01325 bar et celle de rétentat de 4 bar. La viscosité η vaut 2×10^{-5} kg/m/s dans la fibre et dans la calandre. Le coefficient de diffusion dans la calandre est égal à 2×10^{-5} m²/s. Le coefficient de diffusion dans la fibre est calculé pour chaque cas. Enfin, l'air est un binaire azote / oxygène composé à 20,82 % d'oxygène. A nouveau, il s'agit ici de réaliser une étude purement numérique et certaines membranes considérées peuvent ne pas respecter la relation perméabilité / sélectivité (Fig. 2.6).

Nous pouvons constater (Fig. 3.13) que x_p diminue et x_r augmente lorsque le nombre de Péclet augmente. Cela traduit le fait que lorsque Pe augmente le transport

2. Par "flux idéal" nous entendons le flux de perméation qui existerait en l'absence de pertes de charges et pour une pression de perméat nulle.



(a) Évolution de x_r en fonction du nombre de Péclet.



(b) Évolution de x_p en fonction du nombre de Péclet.

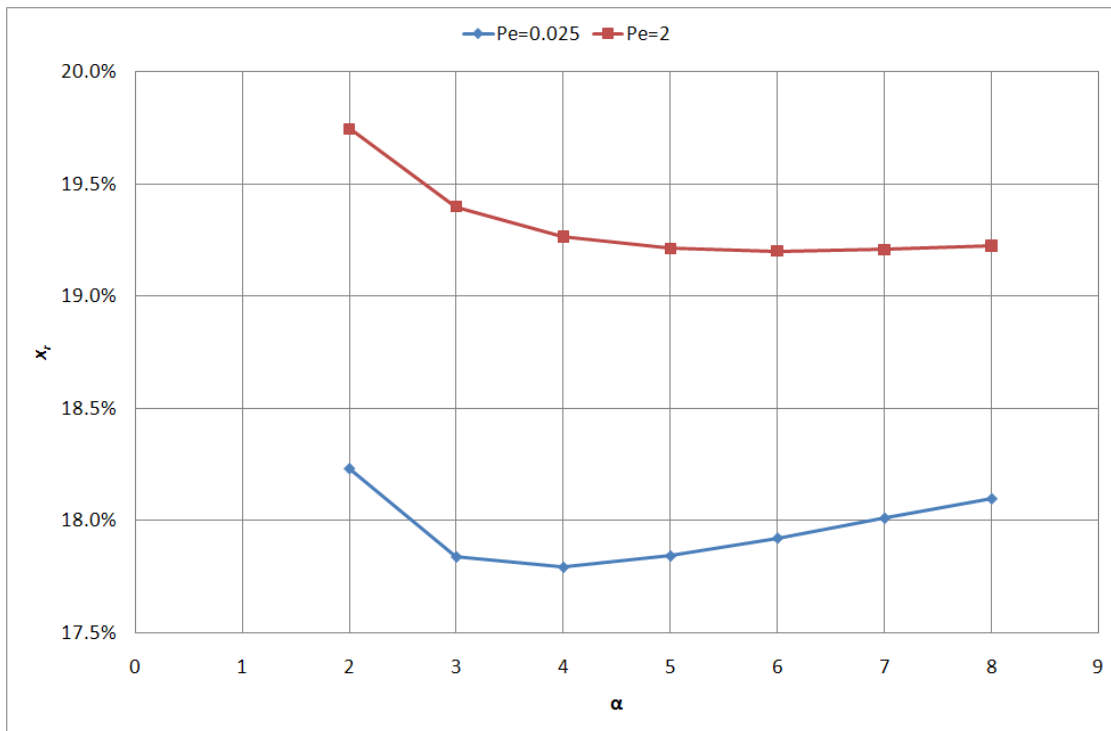
FIGURE 3.13 – Influence du nombre de Péclet sur les teneurs en oxygène x_r et x_p pour des sélectivités α de 2, 4 et 8

de l'oxygène (l'espèce minoritaire et la plus perméable) vers la membrane est limité par la diffusion et logiquement la séparation est dégradée.

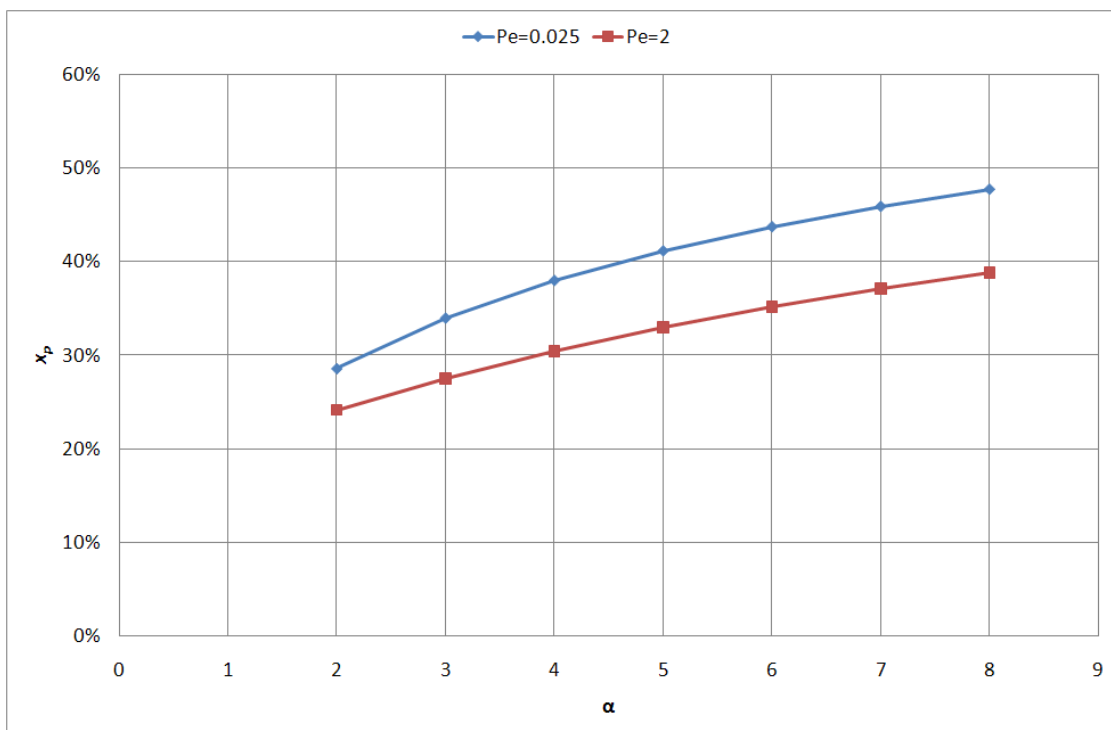
A nombre de Péclet donné, x_p augmente logiquement lorsque α augmente. Le cas de x_r est plus complexe. A nombre de Péclet fixe, ses variations avec α dépendent de la valeur de Pe : aux grandes valeurs de Pe , x_r diminue lorsque α augmente et aux petites valeurs de Pe , x_r varie de façon non monotone. Ainsi, x_r diminue puis croît lorsque α augmente. Afin de confirmer cette tendance, nous avons étudié sept valeurs de α comprises entre 2 et 8 pour deux valeurs du nombre de Péclet 0,025 et 2. Les données nécessaires au calcul sont portées en table 3.6.

Les résultats obtenus sont tracés en figure 3.14. La tendance de variation précédemment observée pour x_p est confirmée. En partant d'un nombre de Péclet égal à 2, x_r diminue avant de remonter très légèrement à partir de $\alpha = 6$. Pour un nombre de Péclet valant 0,025, x_r diminue jusqu'à $\alpha = 4$, puis croît.

Cette remontée des valeurs de x_r peut s'avérer surprenante, mais elle trouve son explication en considérant le temps de séjour du gaz dans la fibre. A Π_{O_2} constant, le débit de rétentat va dépendre de la quantité d'azote qui permée. Lorsque la sélectivité augmente, l'azote passe de moins en moins facilement dans le perméat. Le débit de rétentat est donc plus important. Le temps de séjour dans la fibre se trouve alors réduit et l'appauvrissement en oxygène du rétentat est dégradé.



(a) Évolution de x_r en fonction de α .



(b) Évolution de x_p en fonction de α .

FIGURE 3.14 – Influence de la sélectivité α sur les teneurs en oxygène x_r et x_p pour des nombres de Péclet de 0,025 et 2

TABLE 3.4 – Données nécessaires pour les calculs du 3.4.2.

		Q O2	Q N2	vf
		mol/m2/s/Pa	mol/m2/s/Pa	m/s
α	$\pi(\text{O}_2)$			
2.85	1.555	7.44E-08	2.60E-08	0.4
	1.037	7.44E-08	2.60E-08	0.6
	0.777	7.44E-08	2.60E-08	0.8
	0.622	7.44E-08	2.60E-08	1
	0.311	7.44E-08	2.60E-08	2
	0.124	7.44E-08	2.60E-08	5
	0.062	7.44E-08	2.60E-08	10
	0.041	7.44E-08	2.60E-08	15
9	1.555	7.44E-08	8.27E-09	0.4
	1.037	7.44E-08	8.27E-09	0.6
	0.777	7.44E-08	8.27E-09	0.8
	0.622	7.44E-08	8.27E-09	1
	0.311	7.44E-08	8.27E-09	2
	0.124	7.44E-08	8.27E-09	5
	0.062	7.44E-08	8.27E-09	10
	0.041	7.44E-08	8.27E-09	15

TABLE 3.5 – Données nécessaires pour les calculs du 3.4.3.

		Q O2	Q N2	D fibre	vf
		mol/m2/s/Pa	mol/m2/s/Pa	m2/s	m/s
α	Pe				
2	0.025	7.50E-08	3.75E-08	5.00E-06	0.45
	0.0625	1.88E-07	9.38E-08	5.00E-06	1.13
	0.125	3.75E-07	1.88E-07	5.00E-06	2.25
	0.25	7.50E-07	3.75E-07	5.00E-06	4.5
	1	7.50E-07	3.75E-07	1.13E-05	4.5
	2	7.50E-07	3.75E-07	6.25E-07	4.5
4	0.025	7.50E-08	1.88E-08	5.00E-06	0.45
	0.0625	1.88E-07	4.69E-08	5.00E-06	1.13
	0.125	3.75E-07	9.38E-08	5.00E-06	2.25
	0.25	7.50E-07	1.88E-07	5.00E-06	4.5
	1	7.50E-07	1.88E-07	1.13E-05	4.5
	2	7.50E-07	1.88E-07	6.25E-07	4.5
8	0.025	7.50E-08	9.38E-09	5.00E-06	0.45
	0.0625	1.88E-07	2.34E-08	5.00E-06	1.13
	0.125	3.75E-07	4.69E-08	5.00E-06	2.25
	0.25	7.50E-07	9.38E-08	5.00E-06	4.5
	1	7.50E-07	9.38E-08	1.13E-05	4.5
	2	7.50E-07	9.38E-08	6.25E-07	4.5

TABLE 3.6 – Données nécessaires pour les calculs du 3.4.3, 2ème partie.

		Q O2	Q N2	D fibre	vf
		mol/m ² /s/Pa	mol/m ² /s/Pa	m ² /s	m/s
Pe	α				
0.025	2	7.50E-08	3.75E-08	5.00E-06	0.45
	3	7.50E-08	2.50E-08	5.00E-06	0.45
	4	7.50E-08	1.88E-08	5.00E-06	0.45
	5	7.50E-08	1.50E-08	5.00E-06	0.45
	6	7.50E-08	1.25E-08	5.00E-06	0.45
	7	7.50E-08	1.07E-08	5.00E-06	0.45
	8	7.50E-08	9.38E-09	5.00E-06	0.45
2	2	7.50E-07	3.75E-07	6.25E-07	4.5
	3	7.50E-07	2.50E-07	6.25E-07	4.5
	4	7.50E-07	1.88E-07	6.25E-07	4.5
	5	7.50E-07	1.50E-07	6.25E-07	4.5
	6	7.50E-07	1.25E-07	6.25E-07	4.5
	7	7.50E-07	1.07E-07	6.25E-07	4.5
	8	7.50E-07	9.38E-08	6.25E-07	4.5

Chapitre 4

Essais et confrontation entre les modèles et les expériences

4.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons le dispositif expérimental de séparation membranaire qui a été mis en place au laboratoire. Nous rapportons et analysons les résultats expérimentaux obtenus. Enfin, nous les comparons aux simulations numériques effectuées avec les modèles monodimensionnel et bidimensionnel.

Les essais réalisés permettent de vérifier la pertinence des modèles dans la gamme de fonctionnement du module membranaire testé (flux d'alimentation de 425 NL/min à une pression de 4,5 bar). Celui-ci ne présente cependant pas les caractéristiques nécessaires à une application automobile.

4.2 Mise en place du pilote expérimental

4.2.1 Architecture du dispositif

Le dispositif expérimental a été conçu afin de pouvoir étudier et caractériser les performances de séparation des modules de perméation pour la séparation de l'azote et de l'oxygène. Il permet de réaliser des essais à des températures constantes et de soumettre le module à différentes conditions de pression et de débit. Les températures, les pressions, les débits et les teneurs en oxygène pour chacun des flux d'alimentation, de perméat et de rétentat sont mesurés.

Le montage est présenté de façon schématique en figure 4.1.

Le système peut être alimenté en gaz purs (O_2 ou N_2 dans notre étude) à l'aide de bouteilles de gaz (1) ou d'air comprimé fourni par le réseau du laboratoire (2). La vanne (3) permet d'ouvrir ou de fermer la conduite issue des bouteilles. L'air comprimé traverse ensuite le système de filtration (4), les éventuelles traces de corps gras et gouttelettes d'eau sont éliminées. La teneur en oxygène est ensuite contrôlée par le capteur à oxygène (A3).

Le gaz est ensuite chauffé si nécessaire en passant au travers du four à serpentin (5). Le taux d'humidité et la pression du gaz sont ensuite mesurées au niveau de l'analyseur multifonction (6).

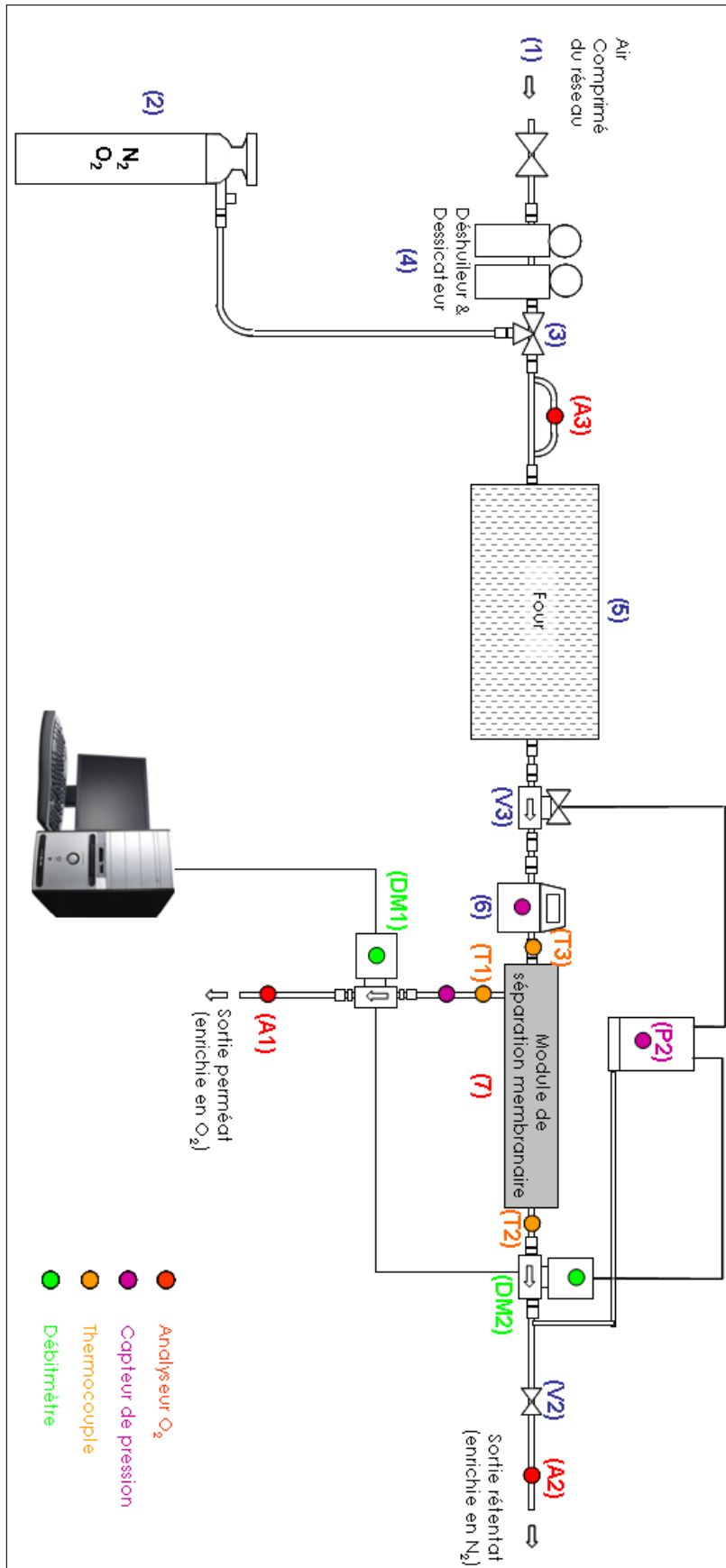


FIGURE 4.1 – Dispositif expérimental.

TABLE 4.1 – Références techniques du matériel utilisé

	fournisseur	gamme de mesure	précision	temps de réponse	principe
(A3)	Arelco	de 0 à 50 % vol O ₂	± 0.2 % _{gl}	t ₉₀ = 20 s	Oxyde de Zirconium
(A1) (A2)	GE Sensing	de 0.1 ppm à 100 % vol O ₂	± 2 % de la lecture	t ₉₀ = 1 s , t ₉₅ = 2s	Oxyde de Zirconium
(6)	HygroPRO (mesure d'hygrométrie, de pression et de température)	point de rosée -80°C à 10°C	± 3°C entre -80 et -66 °C ± 2°C entre -65 et 10 °C	5s	Oxyde d'Aluminium
		jusqu'à 345 bar	± 1 % de la pleine échelle		Piézorésistif
		de -30°C à 70°C	± 0.5°C		NT C
(DM2)	Bronkhorst	8.5...425 NL/min	± 0.5 % de la lecture	< 200 ms	Coriolis
(DM1)	Bronkhorst	3...150 NL/min	± 0.5 % de la lecture	< 200 ms	Coriolis
(P2)	Bronkhorst	0.09...4.5 bar (a)	±0.5 % de la pleine échelle	< 100 ms	Piézorésistif
(P1)	(-)	0-5 bar (g)	± 1 % de la pleine échelle	(-)	(-)
(T1) (T2) (T3)	(-)	de -40 à 1200 °C	0,2 °C	< 4 s	Jonction interne
(V3)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
(V2)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
(3)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)

Le flux d'alimentation pénètre alors dans le module membranaire (7). La température de ce dernier est régulée à l'aide d'un ruban chauffant, enroulé sur la longueur du module. Les thermocouples (T1), (T2) et (T3) permettent de contrôler la température respective des flux de perméat, de rétentat et d'alimentation.

Les débitmètres massiques (DM1) et (DM2), ainsi que le manomètre (P1) et le capteur de pression (P2), mesurent les débits et les pressions de perméat et de rétentat. Le débit d'alimentation est obtenu en sommant les deux débits précédents.

Le taux d'ouverture de la vanne (V3) est astreint à une pression de consigne imposée au niveau du capteur (P2) via un système de régulation piloté à l'aide du micro-ordinateur. La vanne (V3) adapte son ouverture de façon à laisser passer le débit massique nécessaire à l'obtention de la pression de consigne en (P2). Le débit d'air admis dans le système varie donc en fonction de la pression souhaitée en sortie. Le système est prévu pour supporter des pressions allant jusqu'à 4,5 bars, un débit de rétentat maximal de 425 NL/min et un débit de perméat maximal de 150 NL/min.

Les analyseurs d'oxygène (A1) et (A2) assurent la mesure du taux d'oxygène dans les flux de perméat et de rétentat. Ces analyseurs nécessitent d'être alimentés à débit et pression constants (1 NL/min et 1,1 atm). Par conséquent une ligne de prélèvement comprenant un régulateur de débit, une pompe et un régulateur de pression montés en série, assure l'acheminement entre le piquage et l'analyseur du gaz utile à la mesure.

Les références des appareils utilisés sont données en table 4.1.

Les connections entre les différents éléments du dispositif sont réalisées à l'aide de tubes et de raccords Swagelok en inox. Les lignes de prélèvement des analyseurs d'oxygène sont composées de tubes souples en PET et de raccord en inox.

L'acquisition des données est effectuée par deux systèmes :

- une centrale d'acquisition Keithley de modèle 2700 permet la lecture et l'enregistrement des données des thermocouples, des analyseurs d'oxygène et de l'analyseur multifonction.
- une interface dédiée, gérée via le micro-ordinateur, permet la lecture et l'enregistrement des données mesurées par les débitmètres et le capteur de pression (P2).

4.3 Programme d'essais

4.3.1 Module étudié

Le module que nous avons à notre disposition a été fourni par la société Compact Membrane Systems (Wilmington, DE, USA). Il se compose de 1840 fibres creuses encloses dans une calandre disposant d'une conduite d'alimentation, d'une conduite de perméat et d'une conduite de rétentat. La surface active de séparation est de 0,68 m². Les fibres présentent des diamètres interne et externe de 294 μm et 475 μm et une longueur de 33,4 cm. La longueur active des fibres, c'est-à-dire le segment de fibre qui n'est pas scellé dans la résine époxy, est de 24,8 cm. Ces fibres sont enroulées autour d'un cylindre intérieur. Les dimensions du module sont portées en Figure 4.2. La pression maximale de travail est égale à 4,5 bar(a) et le débit maximal admissible à 425 NL/min. Le module est configuré en contre-courant.

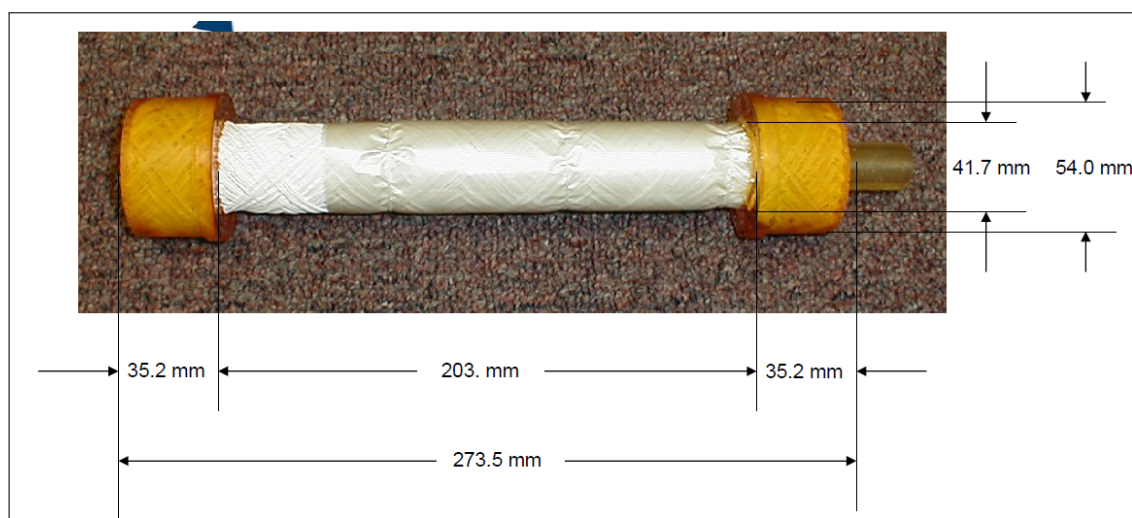


FIGURE 4.2 – Dimensions du module employé.

Nous avons tout d'abord réalisé une série d'expériences avec de l'azote puis de l'oxygène pur afin de déterminer le coefficient de perméance de ces deux gaz. Deux types d'abaques ont ensuite été réalisés, à taux de coupe constant et à teneur en oxygène dans le rétentat constante. Le système a enfin été utilisé pour étudier la réponse dynamique du module à des variations de pressions (et de débits) et de teneur en oxygène dans le flux d'alimentation.

Dans l'ensemble des expériences, nous avons assimilé l'air à un mélange binaire azote / oxygène, la teneur en azote étant donnée par le complément à 1 de la teneur en oxygène mesurée. Dans ces conditions, l'argon, dont le comportement dans la membrane est proche de celui de l'azote, est compté avec celui-ci.

4.3.2 Essais en gaz purs

Pour déterminer les coefficients de perméance de l'azote et de l'oxygène, nous avons alimenté le système en gaz pur. Nous avons vu dans le chapitre 2 que la perméabilité des gaz dans un polymère était dépendante de leur température. Afin d'étudier cet effet, nous avons répété la même série de mesure pour des températures de 20, 25 et 30 °C.

En pratique, le système est d'abord mis en température sous circulation d'air comprimé. En jouant sur la température de consigne du four et la puissance de chauffe du ruban entourant le module, la température souhaitée est atteinte. Le système est considéré comme stabilisé en température lorsque les trois thermocouples (T1), (T2) et (T3) indiquent des valeurs de températures invariantes pendant cinq minutes. Il s'est avéré très délicat d'obtenir exactement la même température pour chacun des thermocouples, nous avons donc jugé convenables les réglages de puissance de chauffe du ruban et du four conduisant à un écart-type inférieur ou égal à 1.

Les coefficients de perméance sont obtenus à partir de l'équation 2.8 qui se réar-

range de la manière suivante :

$$Q_i = \frac{J_i^{mol}}{(x_{r,i}P_r - x_{p,i}P_p)} \quad (4.1)$$

Pour un gaz pur, les fractions molaires des deux côtés sont égales à 1. En considérant que J_i^{mol} est uniforme sur la longueur du module, il est équivalent au débit de perméat \dot{n}_p divisé par la surface A de séparation. Il vient :

$$Q_i = \frac{\dot{n}_p}{A(P_{rt} - P_{pt})} \quad (4.2)$$

La pression de perméat P_p relevée au niveau du manomètre (P1) est invariante pour les expériences menées et est égale à la pression atmosphérique.

Il est important de pointer l'approximation importante qui est faite dans l'équation 4.2 : les pressions côté rétentat et côté perméat sont considérées uniformes sur la longueur du module. Compte tenu de l'existence de pertes de charge dans le module, les pressions transmembranaires réelles sont en fait plus élevées. Par ce calcul nous avons donc tendance à surestimer la valeur du coefficient de perméation. Cette surestimation sera d'autant plus importante que les pertes de charges seront significatives. Cette hypothèse s'impose par l'incapacité à connaître expérimentalement les profils de pression le long du module.

Les mesures de débit et de pression nécessaires au calcul sont regroupées en Table 4.2 pour l'oxygène et en Table 4.3 pour l'azote. Les unités utilisées correspondent à celles des appareils de mesure.

Les coefficients de perméance estimés sont représentés en Figure 4.3 pour l'oxygène et en Figure 4.4 pour l'azote.

Nous observons pour les deux gaz un accroissement de la perméance avec la température. Le rapport des pressions ϕ a une influence sur l'estimation de la valeur de la perméance, cependant, pour les valeurs de ϕ les plus grandes, un palier tend à se dessiner. Nous voyons ici l'impact de la non prise en compte des pertes de charge le long du module sur l'estimation de la perméance. En effet, si nous représentons le rapport de la perte de charge à la pression en sortie de rétentat (Fig. 4.5), il apparaît que l'influence relative des pertes de charge sur le profil de pression diminue lorsque ϕ augmente. Pour chaque température, nous conservons comme valeur de la perméance celle obtenue pour la plus grande valeur de ϕ (Table 4.4). La sélectivité idéale Q_{O_2}/Q_{N_2} est calculée à partir de ces valeurs.

Il est habituel de représenter la dépendance des coefficients de perméance avec la température sous la forme d'une loi d'Arrhénius :

$$Q_i = ae^{-b/T} \quad (4.3)$$

Une régression exponentielle conduit à $a = 4,570 \times 10^{-7}$ mol/(m².s.Pa) et $b = 534$ K, dans le cas de l'oxygène. Dans le cas de l'azote, $a = 5,119 \times 10^{-7}$ mol/(m².s.Pa), $b = 876$ K. Les coefficients de détermination des deux régressions sont supérieurs à 0,99.

4.3. PROGRAMME D'ESSAIS

TABLE 4.2 – Mesures expérimentales pour l'oxygène pur

T moy	P r	Delta P	Debit rétentat	Debit perméat
°C	bara	bar	NL/min	NL/min
20.2	1.5	-0.30	87.00	3.98
20.3	2.0	-0.25	90.00	6.88
20.4	2.5	-0.20	90.20	9.75
20.4	3.0	-0.16	89.79	12.65
21.2	3.5	-0.14	89.69	15.55
21.3	4.0	-0.14	89.60	18.40
26.9	1.5	-0.34	87.60	4.20
26.8	2.0	-0.28	90.23	7.16
26.6	2.5	-0.22	89.85	10.14
26.4	3.0	-0.19	89.93	13.11
26.3	3.5	-0.16	90.12	16.00
26.1	4.0	-0.14	90.10	18.78
30.3	1.5	-0.36	86.65	4.39
30.2	2.0	-0.30	89.80	7.40
30.0	2.5	-0.24	90.42	10.44
29.8	3.0	-0.21	90.21	13.42
29.7	3.5	-0.18	90.25	16.38
29.6	4.0	-0.15	90.66	19.14

TABLE 4.3 – Mesures expérimentales pour l'azote pur

T moy	P r	Delta P	Debit rétentat	Debit perméat
°C	bara	bar	NL/min	NL/min
21.1	1.5	-0.28	90.40	1.25
21.3	2.0	-0.21	88.85	2.43
21.5	2.5	-0.17	89.00	3.57
21.5	3.0	-0.14	90.00	4.73
21.5	3.5	-0.12	90.00	5.94
21.4	4.0	-0.1	90.00	7.13
24.3	1.5	-0.3	90.30	1.30
24.7	2.0	-0.23	90.00	2.49
25.0	2.5	-0.18	89.90	3.69
25.4	3.0	-0.16	90.00	4.95
25.6	3.5	-0.13	90.10	6.16
25.8	4.0	-0.11	90.00	7.40
28.5	1.5	-0.32	89.90	1.40
29.3	2.0	-0.25	89.97	2.62
29.8	2.5	-0.2	89.90	3.85
30.2	3.0	-0.17	90.00	5.17
30.3	3.5	-0.15	90.00	6.44
30.3	4.0	-0.12	89.90	7.75

TABLE 4.4 – Perméance de l'azote et de l'oxygène et sélectivité idéale à 20, 25 et 30 °C

T	Q_{O_2}	Q_{N_2}	α
°C	mol/(m ² .s.Pa)	mol/(m ² .s.Pa)	(-)
20	7.41E-08	2.61E-08	2.8
25	7.62E-08	2.71E-08	2.8
30	7.79E-08	2.84E-08	2.7

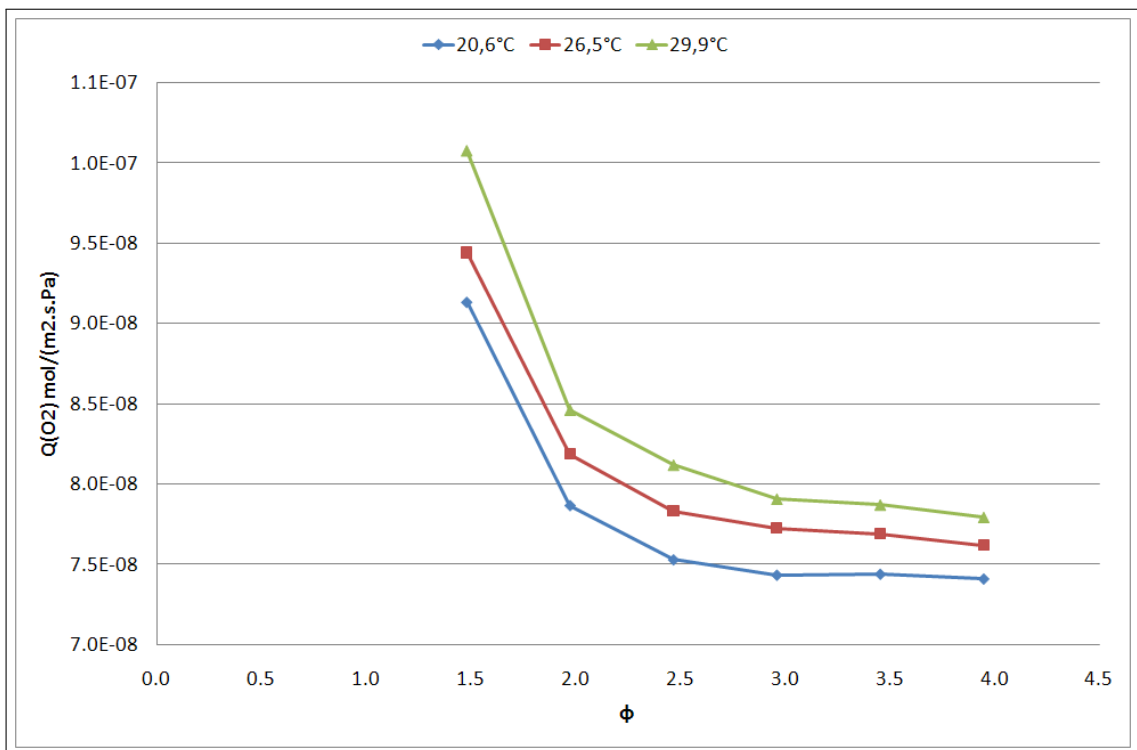


FIGURE 4.3 – Évolution du coefficient de perméance de l’oxygène pur estimé à l’aide de l’équation 4.2 en fonction du rapport des pressions ϕ pour différentes températures.

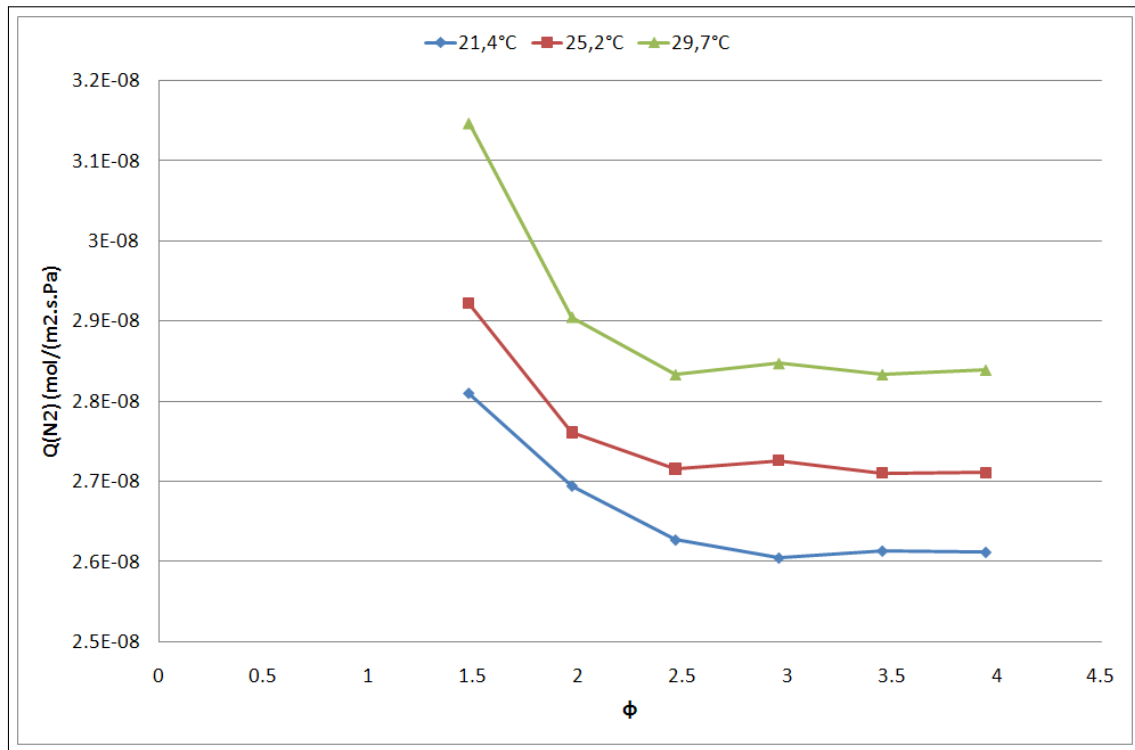


FIGURE 4.4 – Évolution du coefficient de perméance de l'azote pur estimé à l'aide de l'équation 4.2 en fonction du rapport des pressions ϕ pour différentes températures.

4.3.3 Séparation de l'air en régime stationnaire

Le module est alimenté avec de l'air comprimé pour différentes pressions de consigne. En jouant sur l'ouverture de la vanne de sortie (V2), nous pouvons ajuster le débit du flux traversant le module. Le temps de séjour dans les fibres est ainsi modifié et il est possible de maintenir constants certains paramètres caractéristiques de la séparation à chaque pression de consigne. Nous avons ainsi réalisé des séries d'expériences pour lesquelles le taux d'oxygène dans le rétentat était constant et d'autres séries d'essais pour un taux de coupe, $\theta = \frac{\dot{n}_r}{\dot{n}_f}$, constant.

4.3.3.1 Essais à composition de rétentat constante

La teneur en oxygène du rétentat a été successivement fixée à 20,50 %_{vol}, 20,00 %_{vol}, 19,00 %_{vol} et 18,00 %_{vol}. Les pressions de consigne de rétentat varient de 2,0 à 4,5 bars. Les données collectées sont rapportées en table 4.5.

L'évolution du taux de coupe et du nombre de perméation Π_{O_2} en fonction de ϕ sont représentées respectivement en Figures 4.6 et 4.7. Nous modifions légèrement la définition du nombre Π introduit au chapitre précédent en le définissant à partir de flux molaires et non plus massiques, il vient :

$$\Pi_{O_2} = \frac{P_r A Q_{O_2}}{\dot{n}_p} \quad (4.4)$$

La température des gaz lors de cette série de mesure était de 25°C, nous utilisons

4.3. PROGRAMME D'ESSAIS

TABLE 4.5 – Données expérimentales pour x_r constant.

T moy	Pr	ΔP	Débit rétentat	Débit perméat	Débit alimentation	x_f	x_p	x_r	θ
°C	bara	mbar	NI/min	NI/min	NI/min	%	%	%	%
25.6	4.5	183	254.36	10.49	264.85	20.82	32.24	20.49	96.04
25.6	4.0	443	241.32	9.78	251.10	20.82	32.04	20.50	96.11
25.5	3.5	373	190.59	8.05	198.64	20.82	31.51	20.50	95.95
25.5	3.0	313	144.57	6.37	150.94	20.82	30.79	20.50	95.78
25.7	2.5	223	96.55	4.67	101.22	20.82	29.70	20.50	95.39
25.9	2.0	133	50.35	3.04	53.39	20.82	28.03	20.50	94.31
25.8	4.5	163	119.30	10.85	130.15	20.82	31.91	20.00	91.66
25.5	4.0	143	103.25	9.32	112.57	20.82	31.75	19.99	91.72
25.5	3.5	133	82.74	7.69	90.43	20.82	31.21	19.99	91.50
25.6	3.0	103	62.49	6.08	68.57	20.82	30.46	20.00	91.13
25.8	2.5	93	41.61	4.49	46.10	20.82	29.34	20.00	90.26
25.8	2.0	53	22.15	2.91	25.06	20.82	27.45	20.00	88.39
27.4	4.5	73	60.60	10.95	71.55	20.82	31.25	18.99	84.70
26.1	4.0	53	49.75	9.14	58.89	20.82	31.07	19.00	84.48
27.2	3.5	63	39.20	7.68	46.88	20.82	30.39	19.01	83.62
27.2	3.0	53	28.55	6.08	34.63	20.82	29.66	18.99	82.44
27.2	2.5	53	18.68	4.51	23.19	20.82	28.63	19.01	80.55
26.3	2.3	33	11.40	3.64	15.04	20.82	27.79	19.00	75.80
28.5	2.0	33	7.48	2.94	10.42	20.82	26.83	18.98	71.79
27.0	4.5	33	37.42	10.82	48.24	20.82	30.66	18.00	77.57
27.1	4.2	33	33.27	9.85	43.12	20.82	30.45	18.00	77.16
27.2	3.9	33	29.18	8.88	38.06	20.82	30.21	18.00	76.67
27.3	3.6	33	25.10	7.92	33.02	20.82	29.90	18.00	76.01
27.5	3.3	33	21.44	6.98	28.42	20.82	29.55	18.01	75.44
27.6	3.0	43	17.25	6.01	23.26	20.82	29.07	18.00	74.16

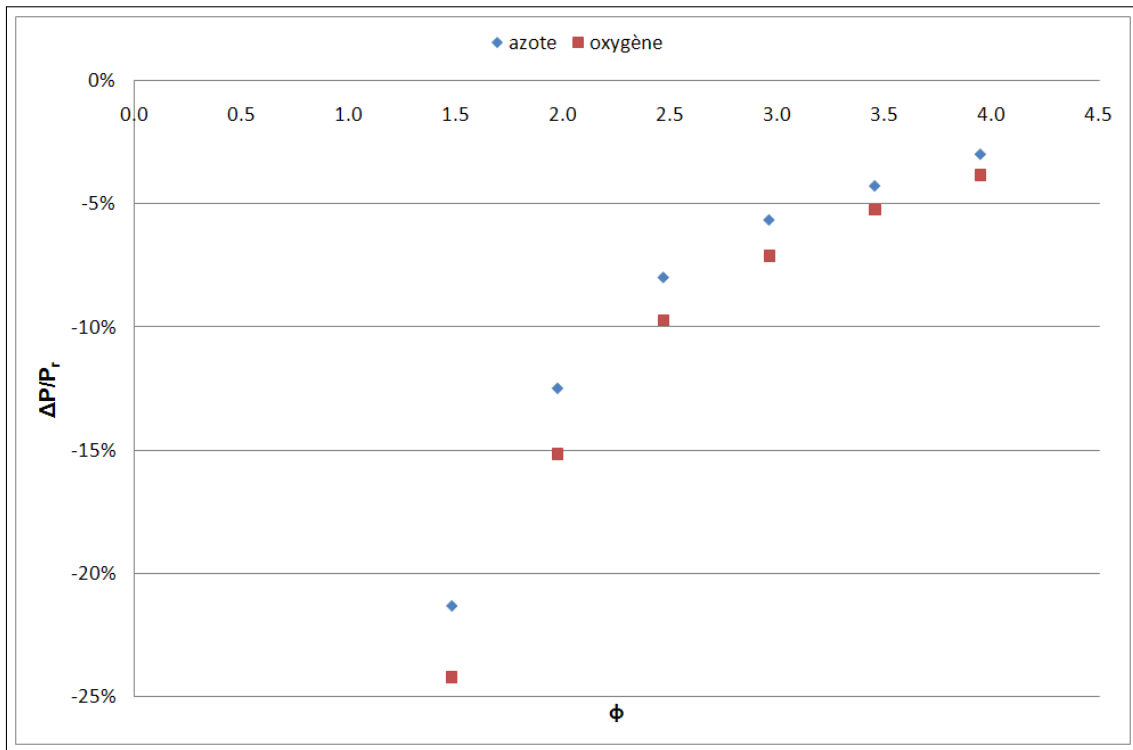


FIGURE 4.5 – Évolution du rapport $\frac{\Delta P}{P_r}$ en fonction de ϕ pour les expériences avec de l'oxygène et de l'azote purs.

donc pour le coefficient Q_{O_2} la valeur déterminée précédemment en gaz pur à 25°C, c'est-à-dire $7.62 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$.

En tout logique, lorsque x_r croît, le taux de coupe augmente et le nombre de perméation diminue (Fig. 4.6 & 4.7).

Pour des pressions P_r inférieures à 3 bars, il n'a pas été possible d'obtenir les points correspondant à une valeurs de $x_r = 18,00\%$. En effet l'obtention de cette teneur en oxygène aux basses pressions nous contraint à faire circuler dans le module des débits très faibles. La mesure d'oxygène au niveau de l'analyseur (A2) se trouve alors perturbée par l'aspiration d'air extérieur par la pompe de la ligne de prélèvement.

4.3.3.2 Essais à taux de coupe constant

Sur le même principe, nous avons cette fois ajusté la vanne (V2) de façon à travailler à taux de coupe θ constant. Les données collectées sont rapportées en table 4.6.

Les résultats obtenus sont présentés en Figure 4.8 et 4.9. Lorsque θ croît, le nombre de perméation diminue et x_r augmente.

Ce type d'abaques faisant intervenir les nombres θ , ϕ et x_r (Fig. 4.6 et 4.8) sont très utiles pour comparer les performances de séparation de plusieurs membranes et choisir celle qui convient le mieux à une application donnée [20]. Les courbes représentant les variations de Π_{O_2} (Fig. 4.7 et 4.9) permettent de déterminer, via

4.3. PROGRAMME D'ESSAIS

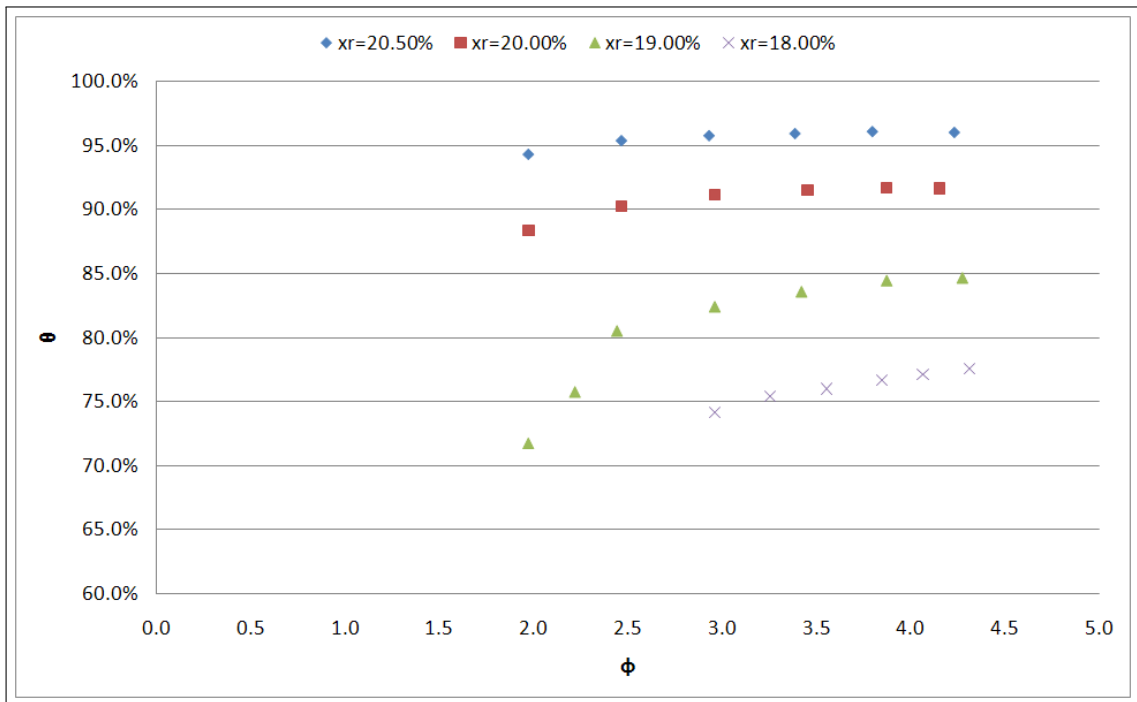


FIGURE 4.6 – Évolution du taux de récupération en fonction du rapport des pressions ϕ pour différents teneurs en oxygène dans le rétentat.

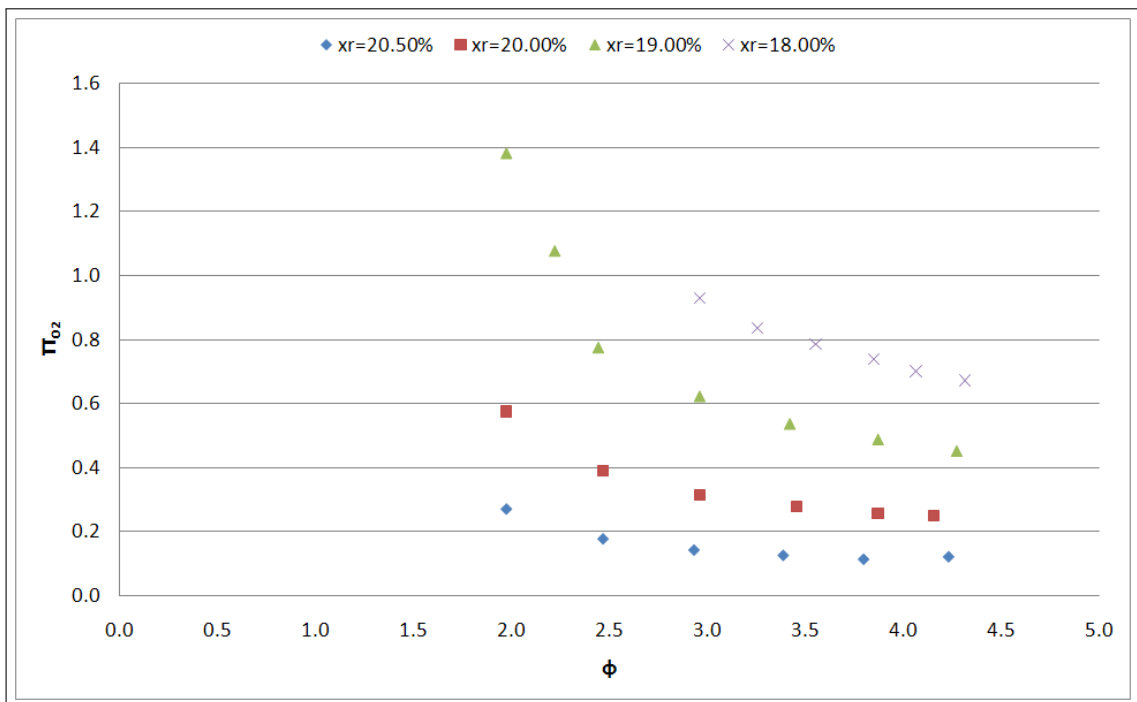


FIGURE 4.7 – Évolution du nombre de perméation Π_{O_2} en fonction du rapport des pressions ϕ pour différents teneurs en oxygène dans le rétentat.

CHAPITRE 4. ESSAIS ET CONFRONTATION ENTRE LES MODÈLES ET
LES EXPÉRIENCES

TABLE 4.6 – Données expérimentales pour θ constant.

T moy	Pr	ΔP	Débit rétentat	Débit perméat	Débit alimentation	xf	xp	xr	θ
°C	bara	mbar	NI/min	NI/min	NI/min	%	%	%	%
28.1	4.4	446	270.54	11.34	281.88	20.82	32.06	20.41	95.98
28.1	4.0	421	239.65	10.00	249.65	20.82	31.85	20.42	95.99
28.1	3.5	378	198.30	8.30	206.60	20.82	31.41	20.44	95.98
28.1	3.0	324	158.45	6.64	165.09	20.82	30.74	20.46	95.98
28.2	2.5	280	119.12	4.96	124.08	20.82	29.75	20.50	96.00
28.4	2.0	216	78.70	3.31	82.01	20.82	28.24	20.55	95.96
28.4	1.5	191	39.46	1.66	41.12	20.82	23.92	20.64	95.96
28.8	4.4	330	210.88	11.05	221.93	20.82	32.04	20.30	95.02
28.4	4.0	303	186.36	9.78	196.14	20.82	31.73	20.32	95.01
28.4	3.5	277	154.38	8.12	162.50	20.82	31.27	20.34	95.00
28.4	3.0	251	124.08	6.49	130.57	20.82	30.60	20.38	95.03
28.4	2.5	205	91.90	4.86	96.76	20.82	29.57	20.40	94.98
28.7	2.0	169	62.24	3.27	65.51	20.82	28.06	20.48	95.01
28.7	1.5	162	30.40	1.60	32.00	20.82	23.74	20.59	95.00
28.7	4.4	257	172.38	10.99	183.37	20.82	31.91	20.21	94.01
28.7	4.0	230	150.99	9.68	160.67	20.82	31.63	20.22	93.98
28.7	3.5	223	125.27	8.04	133.31	20.82	31.15	20.26	93.97
28.7	3.0	195	100.18	6.43	106.61	20.82	30.48	20.28	93.97
28.8	2.5	168	75.05	4.82	79.87	20.82	29.48	20.34	93.97
29.0	2.0	150	50.84	3.24	54.08	20.82	27.96	20.43	94.01
28.9	4.4	202	144.27	10.91	155.18	20.82	31.80	20.11	92.97
28.9	4.0	193	127.15	9.61	136.76	20.82	31.52	20.13	92.97
28.9	3.5	175	106.60	7.99	114.59	20.82	31.06	20.17	93.03
29.0	3.0	167	84.85	6.37	91.22	20.82	30.36	20.20	93.02
29.1	2.5	139	63.09	4.77	67.86	20.82	29.37	20.27	92.97
29.2	2.0	121	42.30	3.19	45.49	20.82	27.85	20.37	92.99
29.3	4.4	118	97.00	10.80	107.80	20.82	31.54	19.80	89.98
29.3	4.0	109	85.25	9.48	94.73	20.82	31.25	19.82	89.99
29.3	3.5	110	71.13	7.88	79.01	20.82	30.78	19.86	90.03
29.3	3.0	111	56.78	6.30	63.08	20.82	30.11	19.93	90.01
29.3	2.5	91	42.20	4.70	46.90	20.82	29.11	20.02	89.98
29.5	2.0	72	28.30	3.15	31.45	20.82	27.64	20.18	89.98

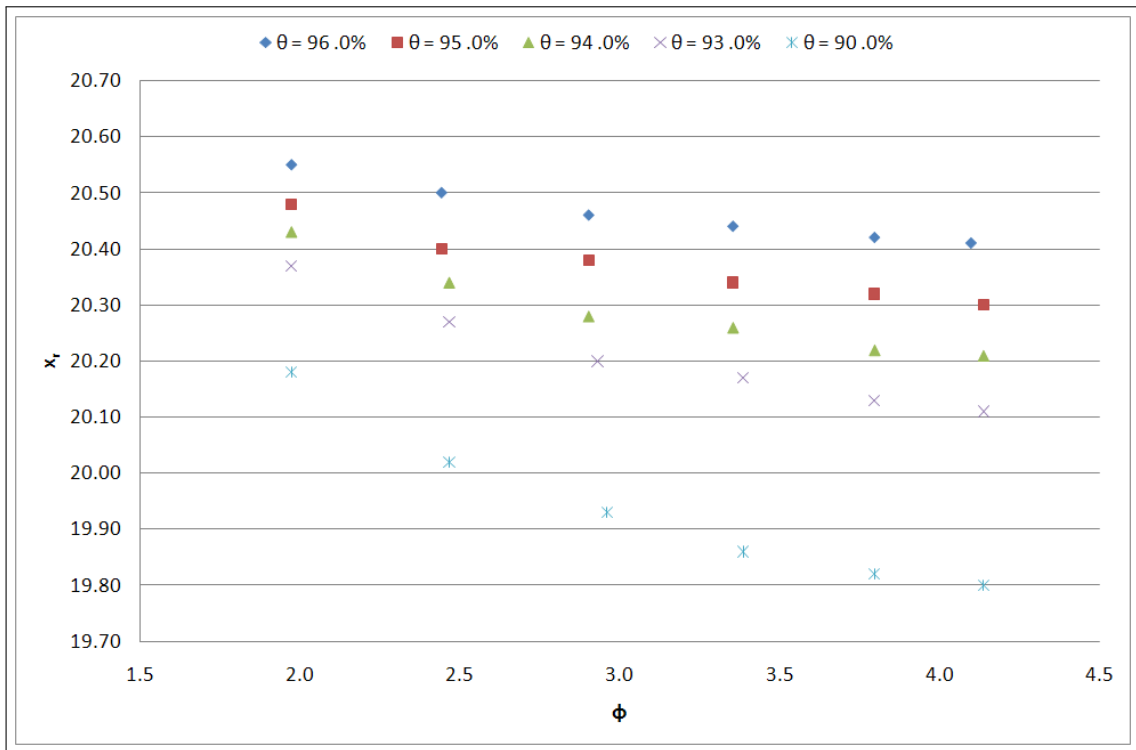


FIGURE 4.8 – Évolution du taux de la teneur en oxygène dans le rétentat en fonction du rapport des pressions ϕ pour différents taux de récupération.

la définition de Π_{O_2} (Eq. 4.4), la surface de membrane nécessaire pour réaliser une séparation à x_r et ϕ données.

4.3.4 Séparation de l'air en régime transitoire

Nous avons ensuite voulu étudier la réponse du module à une variation de pression de rétentat ou de teneur en oxygène dans l'alimentation. Une succession de paliers de pression de rétentat (4, 5, 4, 0, 3, 5, 3, 0 et 2, 0 bar) est programmée via le système de régulation piloté par le micro-ordinateur. A chaque palier de pression correspond alors un débit d'alimentation différent. Chaque palier a une durée de 240 s. Environ au milieu de chaque palier, la vanne (3) est rapidement ouverte puis refermée de manière à injecter dans la ligne un pic d'oxygène. Le capteur d'oxygène (A3) ayant une précision de mesure insuffisante et un temps de réponse élevé, il ne permet pas de suivre précisément l'évolution du taux d'oxygène lors de la génération d'un pic. Nous avons donc utilisé l'analyseur (A1) pour suivre le profil de concentration en entrée de module. La ligne de prélèvement de cet analyseur est donc déplacée au niveau du piquage du thermocouple (T3). L'analyseur (A2) est alors utilisé pour mesurer la teneur en oxygène soit du rétentat soit du perméat.

Étant donné que nous utilisons deux systèmes d'acquisition distincts dont le déclenchement est difficilement réalisable de façon simultanée, il faut recalibrer les données acquises sur la centrale (c'est-à-dire x_f , x_r et x_p) avec celles enregistrées via le micro-ordinateur (P_r , le débit de perméat et le débit de rétentat). Pour cela,

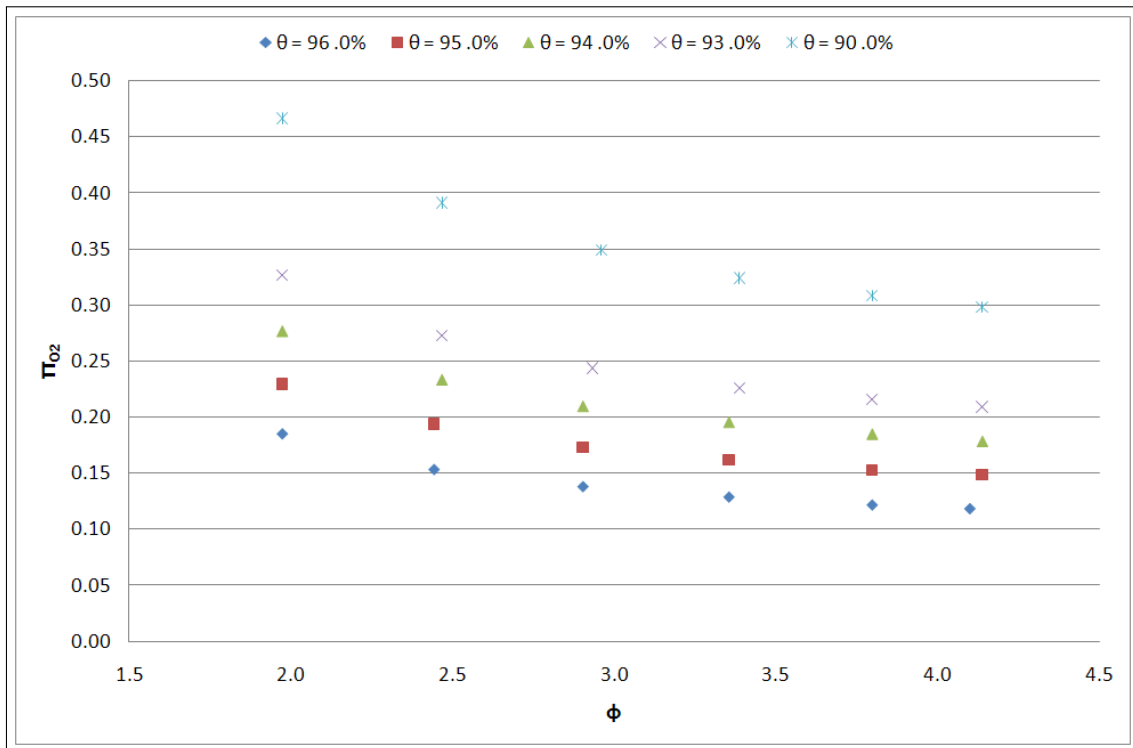


FIGURE 4.9 – Évolution du nombre de perméation Π_{O_2} en fonction du rapport des pressions ϕ pour différents taux de récupération.

nous admettons que la légère perturbation de la pression P_r visible lors de l'injection d'un pic d'oxygène (Fig. 4.10 et 4.11) se propage à une vitesse infinie. A l'aide du débit d'entrée, le temps de passage du gaz entre la vanne (3) et l'analyseur (A1) est calculé. Ce temps correspond à l'avance temporelle de la perturbation du signal de pression sur la perturbation du signal de teneur en oxygène en entrée. Notons qu'il existe également un décalage temporel entre les signaux des analyseurs (A1) et (A2). Ce décalage est dû à la construction des lignes de prélèvement qui ne mesurent pas la même longueur. Comme les débits et les pressions dans ces lignes sont connus, nous avons accès à la vitesse du fluide et pouvons recalculer les deux signaux. La figure 4.10 présente les résultats obtenus pour la mesure du taux d'oxygène côté rétentat, la figure 4.11 ceux obtenus pour le côté perméat. Afin de pouvoir présenter tous les paramètres mesurés sur un même graphe, nous choisissons le pourcentage de l'échelle de mesure des appareils comme unité de l'axe des ordonnées. Ainsi, les teneurs en oxygène sont directement exprimées en pourcentages volumiques, les pressions P_r et P_r de consigne s'obtiennent en multipliant le pourcentage indiqué par 4,5 bar, le débit de rétentat en multipliant par 425 NL/min et celui de perméat par 150 NL/min.

x_r varie très peu d'un palier à l'autre en raison de l'importance des débits d'alimentation des modules en comparaison des capacités de séparation de la membrane.

En négligeant la très faible variation de débit due à l'injection d'un pic d'oxygène, nous calculons pour le premier pic de la figure 4.10 les quantités d'oxygène dans le flux d'alimentation et de rétentat. Un zoom de ce pic est présenté en fi-

4.3. PROGRAMME D'ESSAIS

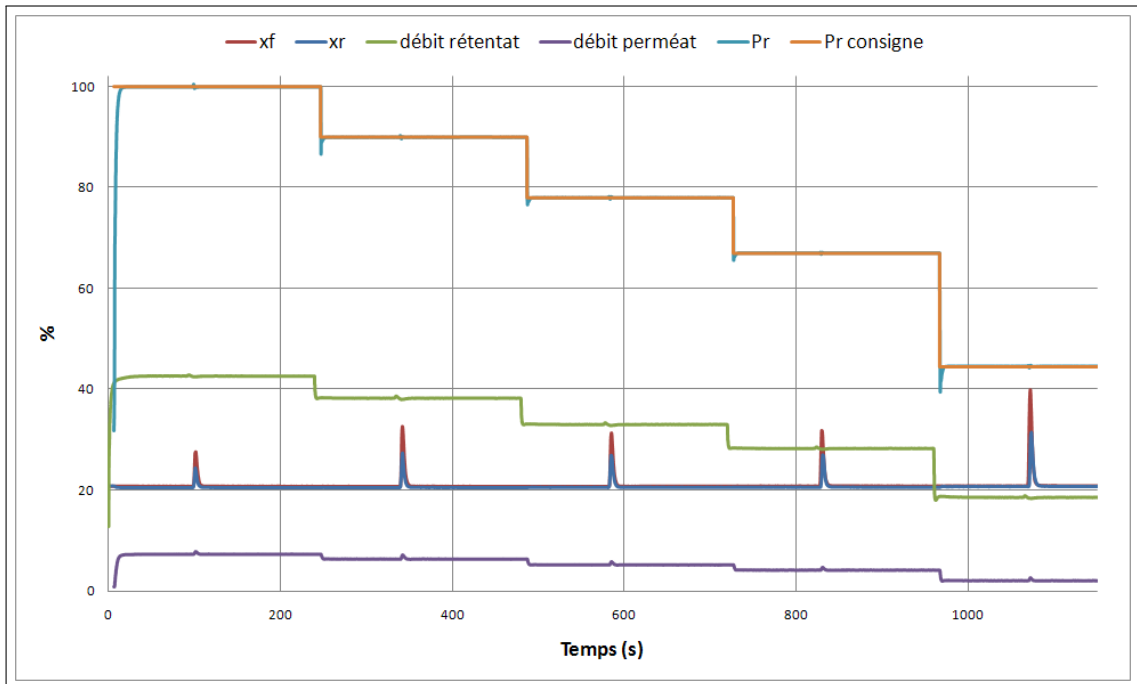


FIGURE 4.10 – Réponse du côté rétentat à des chutes de pression et des pics d'oxygène dans le flux d'alimentation.

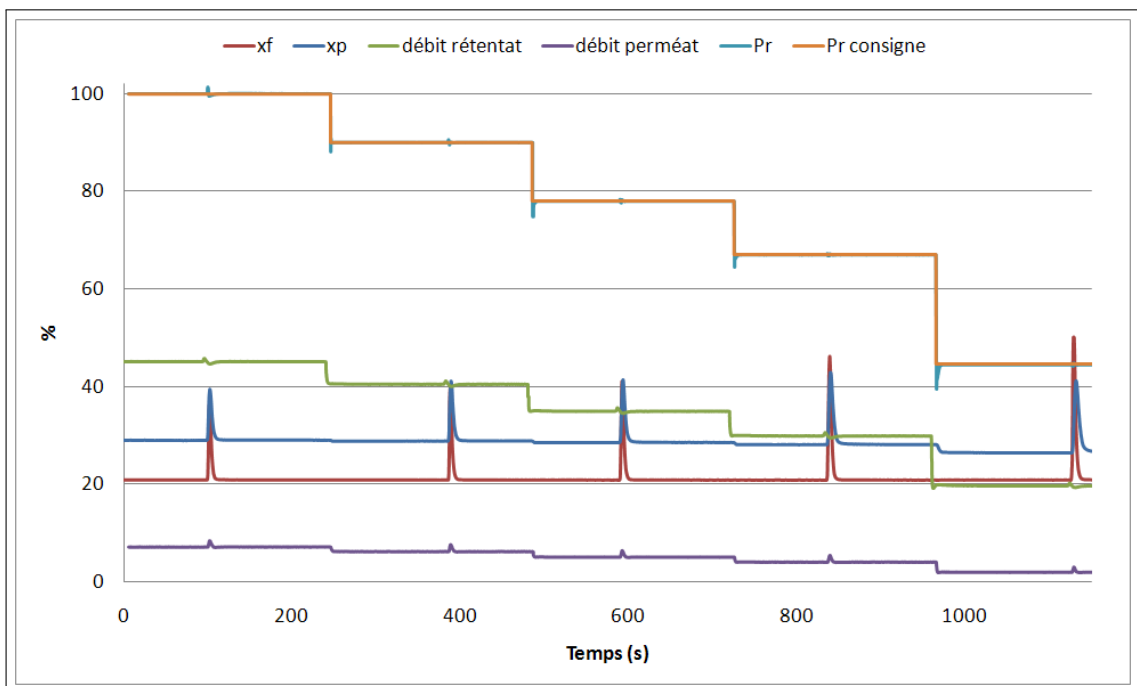


FIGURE 4.11 – Réponse du côté perméat à des chutes de pression et des pics d'oxygène dans le flux d'alimentation.

gure 4.12. Nous effectuons pour cela une intégration par la méthode des trapèzes

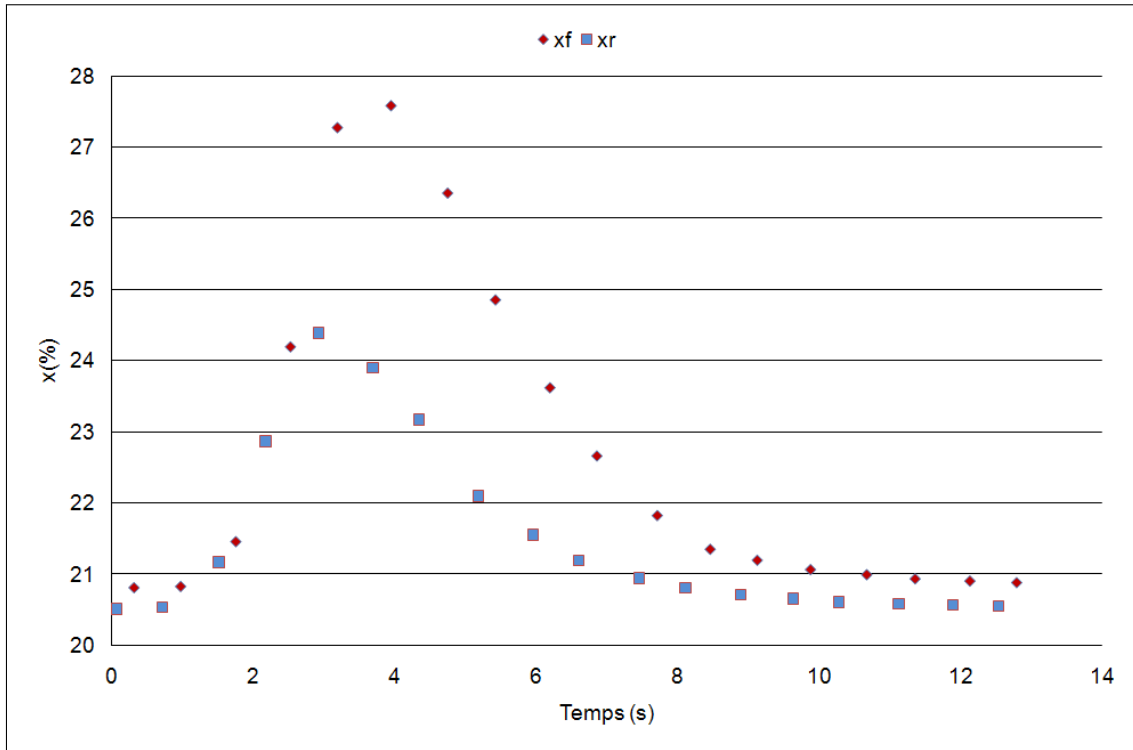


FIGURE 4.12 – Réponse du côté rétentat à un pic d'oxygène dans le flux d'alimentation, zoom de la figure 4.10.

des signaux $x_f \times (\text{débit perméat}(\%) \times 150 + \text{débit rétentat}(\%) \times 425)$ d'une part et $x_r \times \text{débit rétentat}(\%) \times 425$ d'autre part. Nous répétons le même type calcul pour le premier pic de la figure 4.11 afin de déterminer la part d'oxygène admis qui se retrouve dans le perméat. Nous constatons alors que :

- dans le premier cas, 54 % de l'oxygène injecté se retrouve dans le rétentat et que donc 46 % de cet oxygène devrait être présent dans le perméat ;
- dans le second cas, seulement 3,5 % de l'oxygène injecté est retrouvé en sortie de perméat.

Compte tenu que les deux tracés sont obtenus pour des pressions P_r égales et des débits d'alimentation quasi-identiques, nous étions en droit d'espérer la même répartition de l'oxygène entre le perméat et le rétentat dans les deux cas. Les mesures de concentration en oxygène ne satisfont pas le bilan de conservation de l'oxygène entre l'alimentation d'une part et le rétentat et le perméat d'autre part. Il semble donc que malgré leur temps de réponse affiché d'une seconde (pour 90 % de la réponse), les analyseurs d'oxygène (A1) et (A2) ne soient pas capables de suivre convenablement les variations de concentration en oxygène en entrée, dans le rétentat et dans le perméat. Pour les mêmes raisons, l'exploitation de la réponse du module aux chutes de pression d'alimentation est très limitée.

4.4 Simulations des expériences

Nous avons souhaité confronter les résultats des modèles développés aux résultats expérimentaux obtenus en régime stationnaire. Nous avons également simulé la réponse du module à un pic d'oxygène à son entrée. Les simulations sont réalisées sur la longueur active des fibres soit 24,8 cm.

4.4.1 Fonctionnement en régime stationnaire

4.4.1.1 Calibration des modèles

Nous avons tout d'abord utilisé les coefficients de perméance donnés par l'équation 4.3 pour simuler avec le modèle bi-dimensionnel les expériences pour une valeur de x_r constante. Les résultats obtenus sont présentés en figure 4.13 pour $x_r = 18\%_{vol}$ et en figure 4.14 pour $x_r = 19\%_{vol}$.

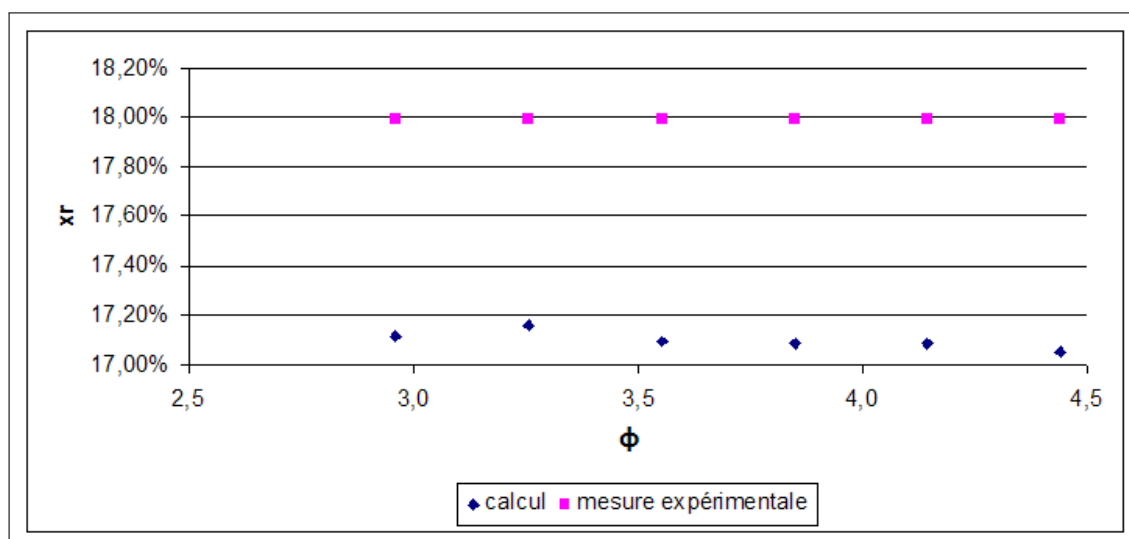


FIGURE 4.13 – Comparaison entre le modèle 2D et l'expérience pour une teneur en oxygène dans le rétentat de 18 $\%_{vol}$.

Nous constatons que les valeurs de x_r calculées sont, dans les deux cas, inférieures aux données expérimentales. Un moyen de calibrer le modèle consiste donc à modifier le coefficient de perméance de l'un ou des deux gaz. Étant donné que le modèle a tendance à sous-estimer la teneur en oxygène du rétentat, nous pouvons soit augmenter la perméabilité de l'azote, soit diminuer celle de l'oxygène. Par ailleurs, nous constatons que le modèle sous-estime légèrement le débit de rétentat (Fig. 4.15 et 4.16), il y a donc une part trop importante du flux qui perméé. Nous devons donc réduire l'intensité du flux de perméation. En conséquence, la calibration du modèle doit être réalisée en réduisant le coefficient de perméance de l'oxygène.

Après plusieurs tentatives, le meilleur accord entre l'expérience et le calcul est obtenu en multipliant le coefficient de perméance de l'oxygène par 0,81. La calibration reflète soit une mauvaise estimation des perméances en gaz purs, soit un effet de mélange qui réduirait la perméance de l'oxygène.

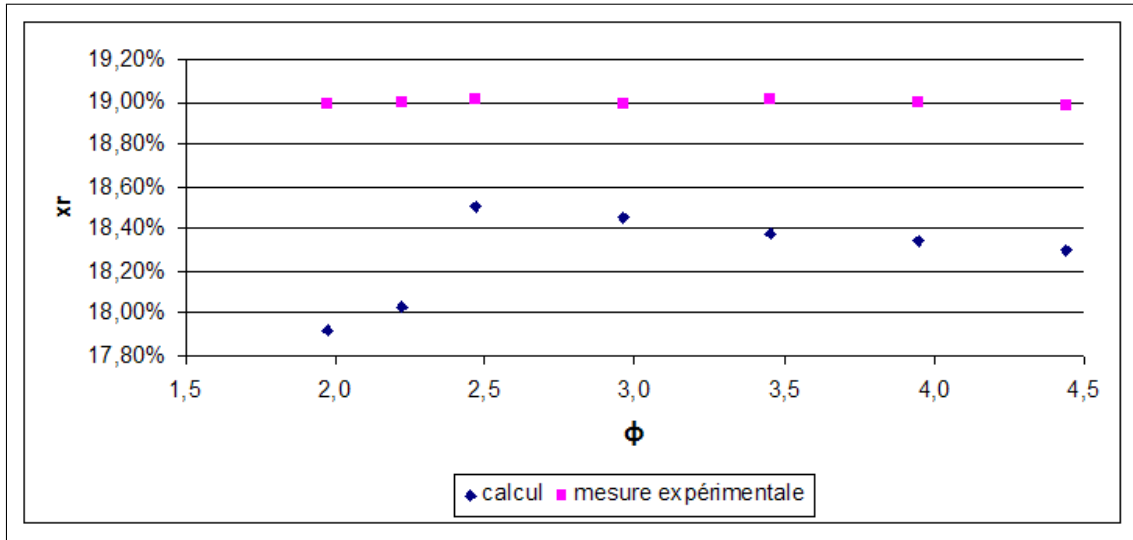


FIGURE 4.14 – Comparaison entre le modèle 2D et l’expérience pour une teneur en oxygène dans le rétentat de 19 %_{vol}.

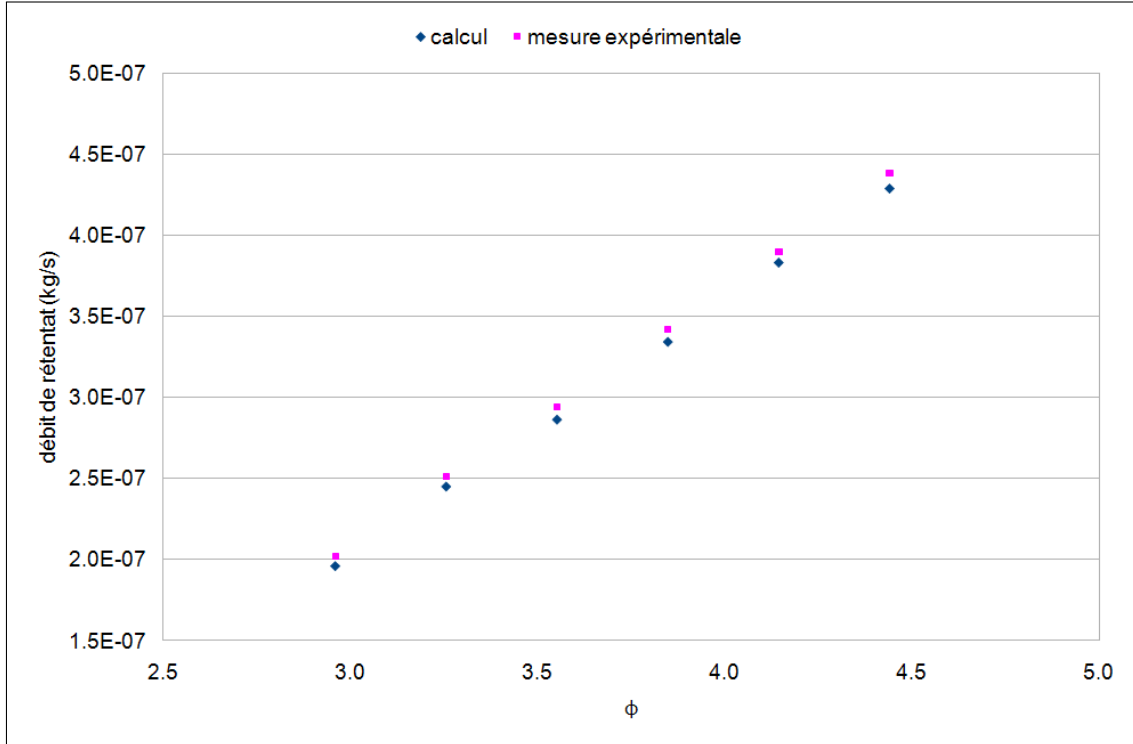


FIGURE 4.15 – Comparaison des débits de rétentat entre le modèle 2D et l’expérience pour une teneur en oxygène dans le rétentat de 18 %_{vol}.

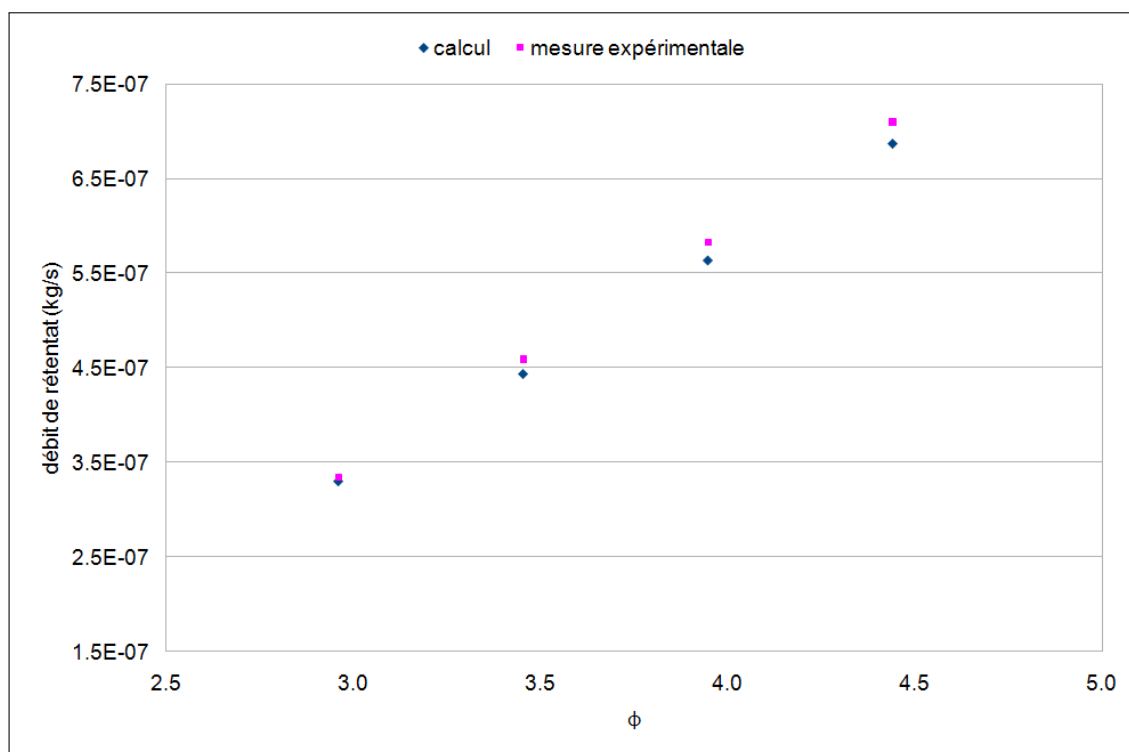


FIGURE 4.16 – Comparaison des débits de rétentat entre le modèle 2D et l'expérience pour une teneur en oxygène dans le rétentat de 19 % $_{vol}$.

4.4.1.2 Simulation des essais

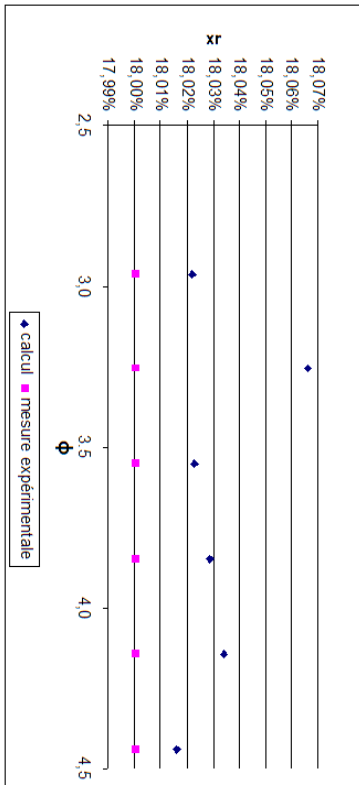
Nous conservons la valeur calibrée du coefficient de perméance de l'oxygène pour simuler les mêmes expériences avec les deux modèles. Les teneurs en oxygène et les débits des flux de rétentat et de perméat simulés avec le modèle 2D sont rapportés en figures 4.17 et 4.18. Les teneurs en oxygène et les débits des flux d'alimentation et de perméat calculé à l'aide du modèle 1D sont présentés en figures 4.19 et 4.20.

Au regard des figures 4.17, 4.18, 4.19 et 4.20, les modèles conduisent à des résultats similaires en très bon accord avec les expériences. Seules les valeurs de x_r des deux premiers points de la figure 4.18 ne reflètent pas un bon accord entre calcul et expérience. Pour ces points le calcul sous-estime à la fois x_r et x_p .

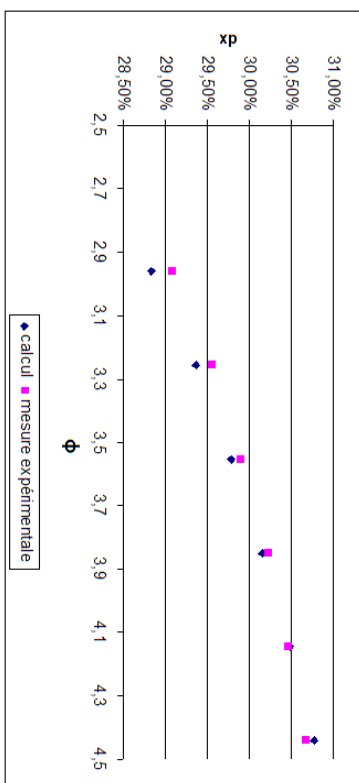
Le fait que les deux modèles conduisent à des résultats similaires s'explique par la faible valeur du nombre de Péclet radial (Eq. 3.65) qui est ici de l'ordre de 10^{-3} . Dans ces conditions, la concentration en oxygène sur une section droite est homogène et le modèle 1D est alors bien adapté.

4.4.1.3 Comparaison des pertes de charge

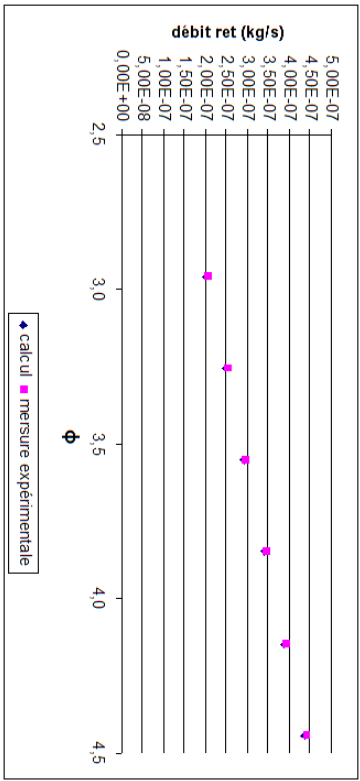
Étant donné que les fibres sont agencées selon un enroulement, le modèle bi-dimensionnel, qui ne prend pas en compte cette caractéristique, ne peut décrire convenablement les pertes de charge réelles dans le module. Nous comparons donc les pertes de charge expérimentales à celles calculées par le modèle monodimensionnel qui, via le nombre de Dean, intègre les effets de l'enroulement des fibres.



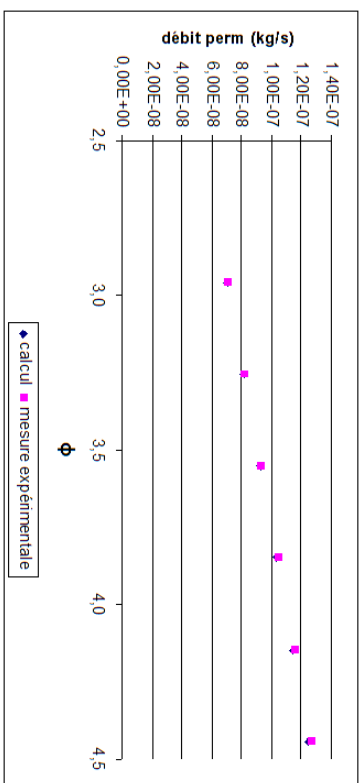
(a) Tenueur en oxygène dans le flux de rétentat.



(b) Tenueur en oxygène dans le flux de perméat.

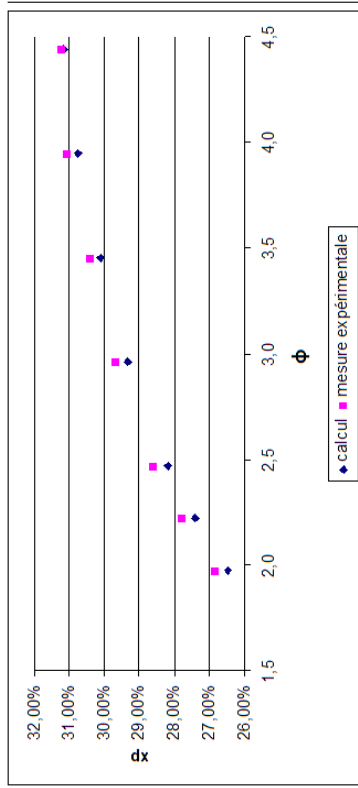


(c) Débit de rétentat.

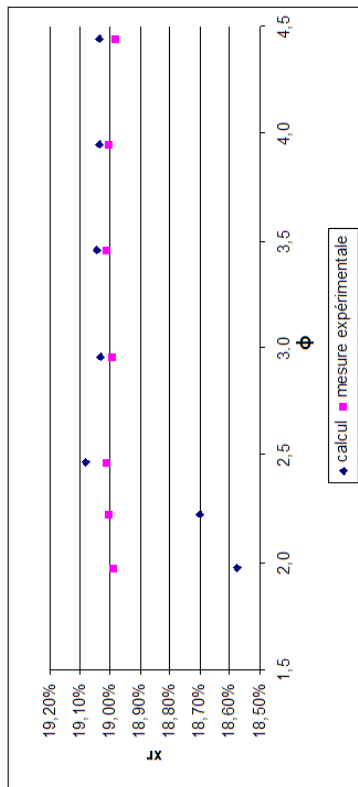


(d) Débit de perméat.

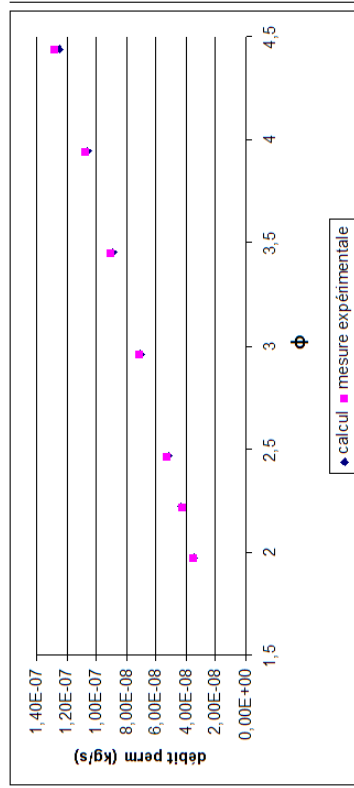
FIGURE 4.17 – Comparaison entre le modèle 2D et l'expérience pour une tenueur d'oxygène dans le rétentat de 18%_{vol} après correction de la perméance.



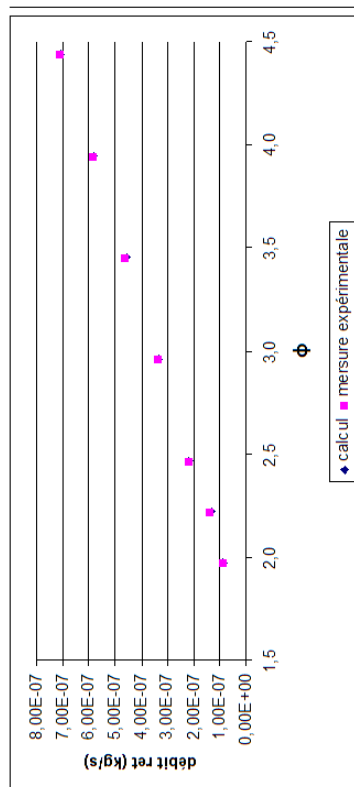
(a) Teneur en oxygène dans le flux de rétentat.



(b) Teneur en oxygène dans le flux de perméat.

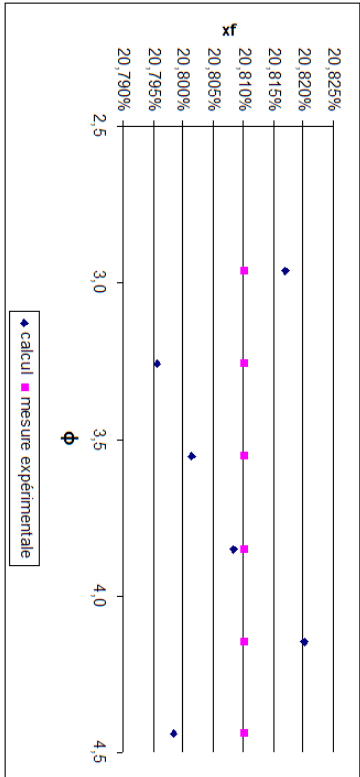


(c) Débit de rétentat.

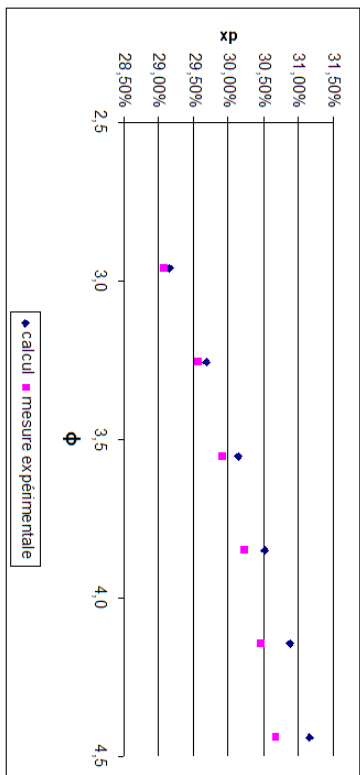


(d) Débit de perméat.

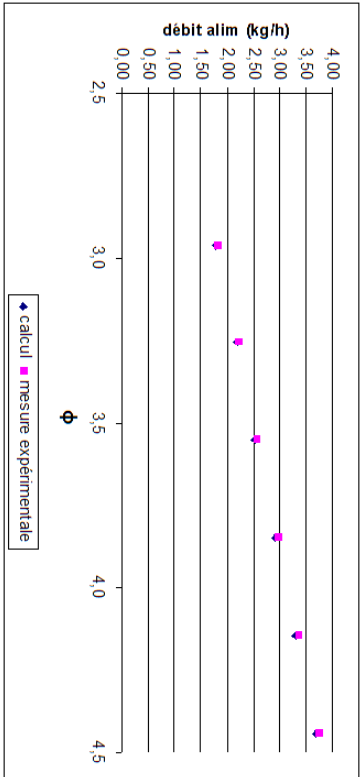
FIGURE 4.18 – Comparaison entre le modèle 2D et l'expérience pour une teneur d'oxygène dans le rétentat de 19 %_{vol} après correction de la perméance.



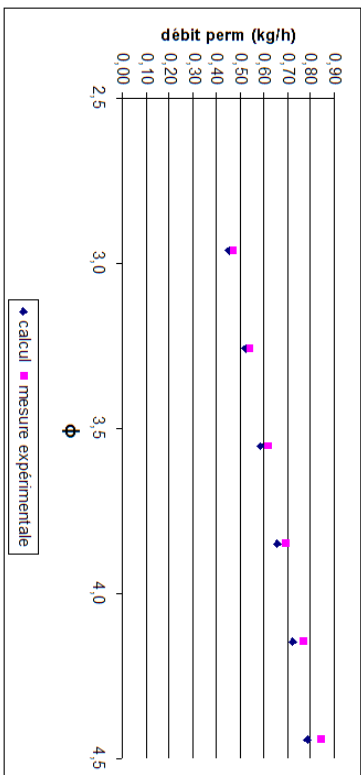
(a) Tenueur en oxygène dans le flux d'alimentation.



(b) Tenueur en oxygène dans le flux de perméat.

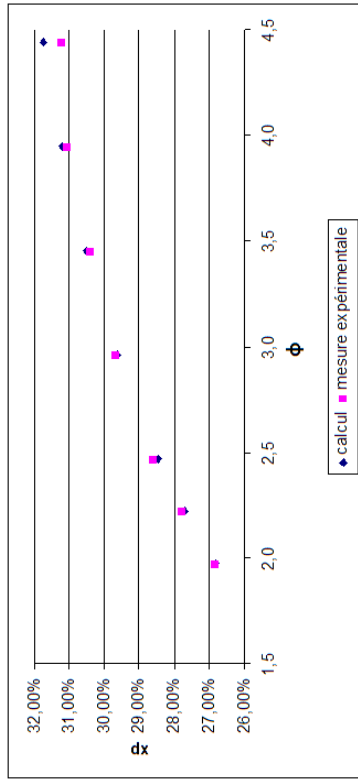


(c) Débit d'alimentation.

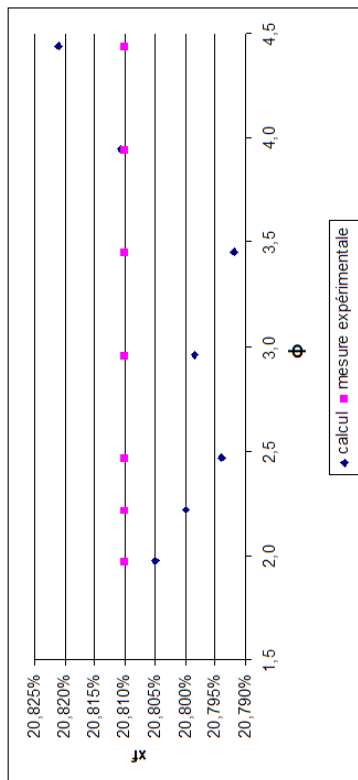


(d) Débit de perméat.

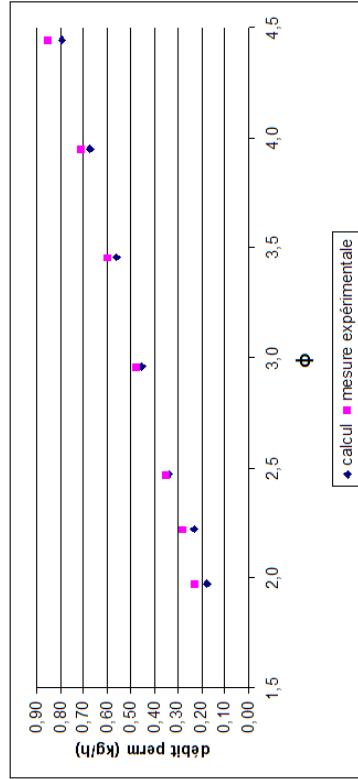
FIGURE 4.19 – Comparaison entre le modèle 1D et l'expérience pour une tenueur d'oxygène dans le rétentat de 18%_{vol} après correction de la perméance.



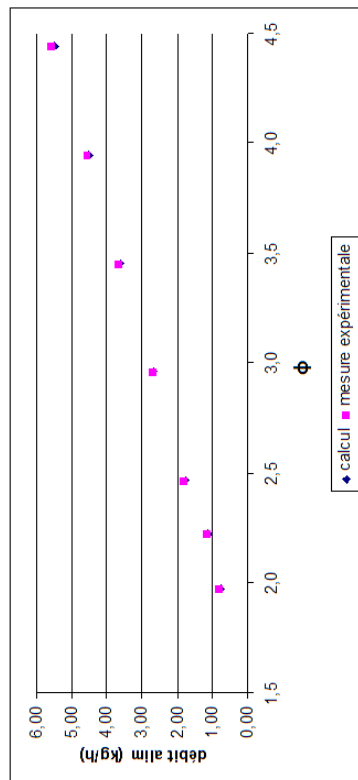
(a) Teneur en oxygène dans le flux d'alimentation.



(b) Teneur en oxygène dans le perméat.



(c) Débit d'alimentation.



(d) Débit de perméat.

FIGURE 4.20 – Comparaison entre le modèle 1D et l'expérience pour une teneur d'oxygène dans le rétentat de 19 %_{vol} après correction de la perméance.

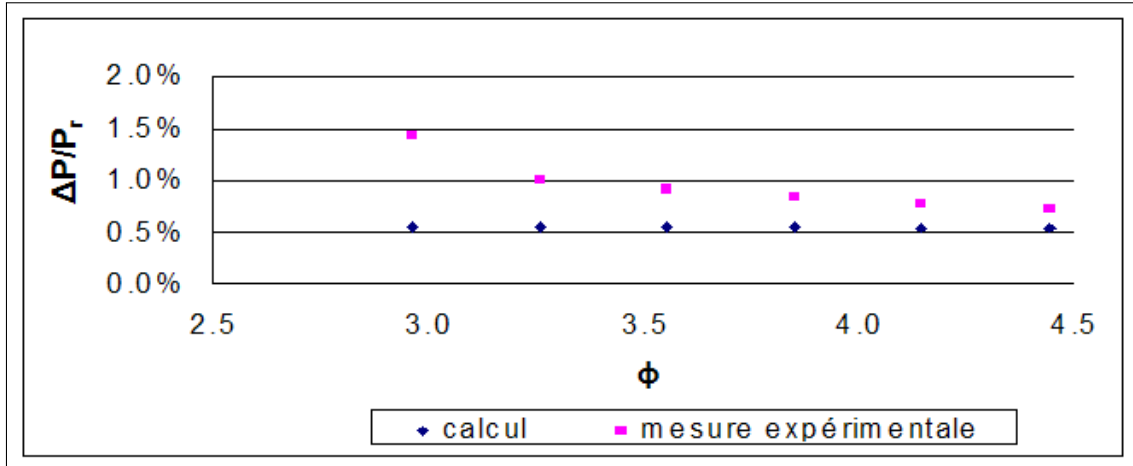


FIGURE 4.21 – Comparaison des pertes de charge calculées par le modèle 1D aux pertes de charges expérimentales pour une teneur en oxygène dans le rétentat de 18 %_{vol}.

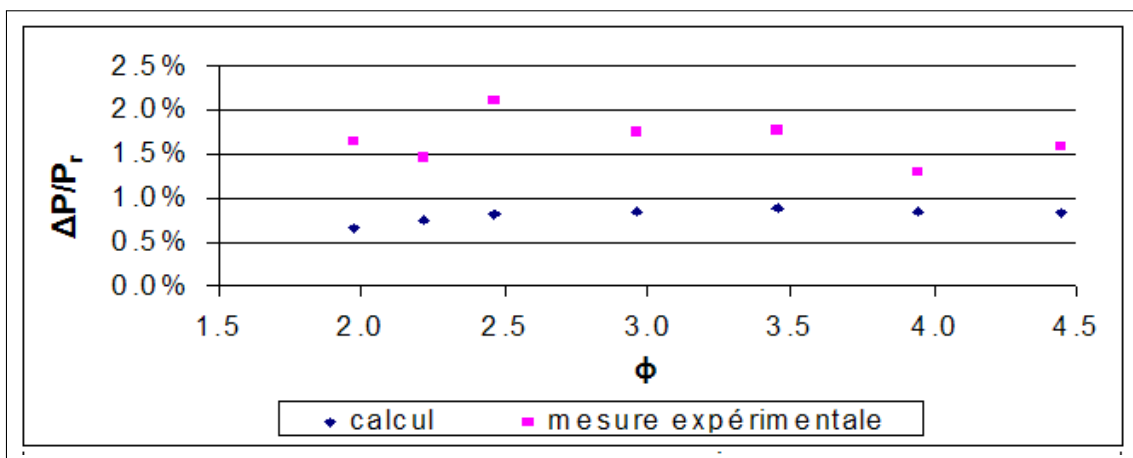


FIGURE 4.22 – Comparaison des pertes de charge calculées par le modèle 1D aux pertes de charges expérimentales pour une teneur en oxygène dans le rétentat de 19 %_{vol}.

Il apparaît (Fig. 4.21 et 4.22) que le modèle sous-estime les pertes de charge. Celles-ci sont au demeurant très faibles (inférieures à 3 % de la pression de rétentat). L'écart observé pourrait provenir de la position du capteur multi-fonction (6) qui mesure la pression en amont du module membranaire. Ce capteur est inséré dans une enceinte cylindrique comme indiqué en figure 4.23. La singularité que représente le passage de l'enceinte cylindrique vers la conduite génère une perte de charge qui contribue probablement à la différence observée. De plus, nous ne simulons que la portion active des fibres, soit 24,8 cm, alors que la longueur totale des fibres est de 33,4cm.

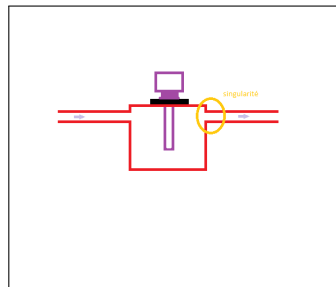


FIGURE 4.23 – Insertion du capteur multi-fonction.

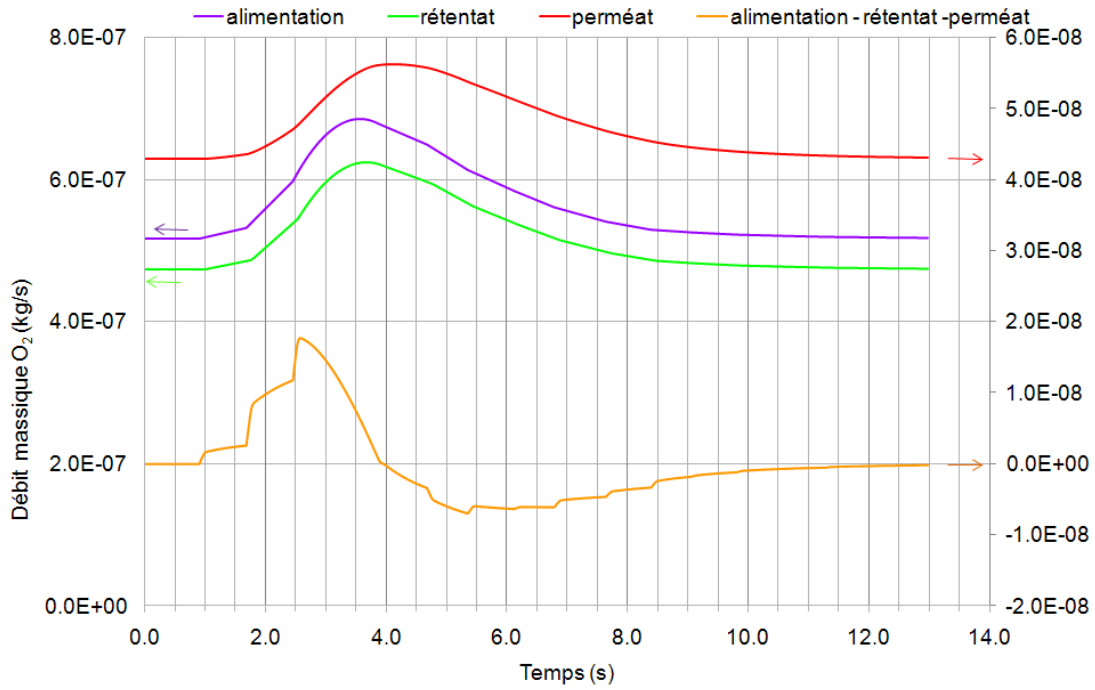
4.4.2 Fonctionnement en régime instationnaire

Nous simulons avec le modèle bi-dimensionnel la réponse du module à un pic d'oxygène à débit et pression constante en entrée du module. Ces derniers valent respectivement $2,24 \times 10^{-6}$ kg/s et 4,5 bar. Nous représentons en figure 4.24 les teneurs en oxygène et les débits massiques d'oxygène en entrée, dans le rétentat et le perméat. Nous traçons également l'évolution de l'accumulation d'oxygène qui correspond au flux d'alimentation auquel les flux de perméat et de rétentat sont retranchés.

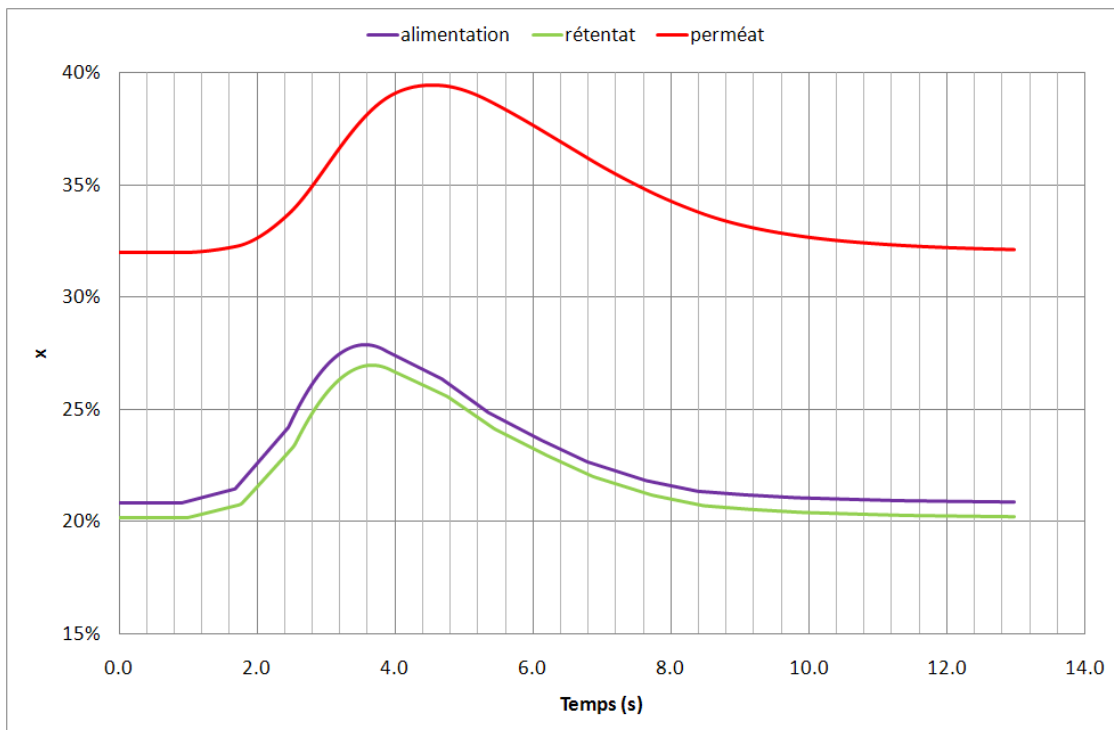
Nous pouvons constater qu'il y a accumulation d'oxygène dans un premier temps. Dans un second temps, l'oxygène accumulé est éliminé et le régime stationnaire est atteint. Le décalage temporel entre les sommets des pics d'alimentation et de rétentat correspond au temps de séjour dans les fibres, il est de l'ordre du dixième de seconde. Le décalage temporel entre le sommet du pic de perméat et le sommet du pic d'alimentation comprend trois contributions : le temps de séjour dans la fibre, le temps de séjour dans la calandre et le temps de séjour dans le support poreux et le film. Il est de l'ordre de 1,1 seconde. La somme des temps de séjour dans le support, le film et la calandre est donc de l'ordre de la seconde.

4.5 Conclusion

A l'aide du dispositif expérimental nous avons pu obtenir les coefficients de perméance de l'azote $Q_{N_2} = 5,119 \times 10^{-7} e^{-876/T}$ et de l'oxygène $Q_{O_2} = 4,570 \times 10^{-7} e^{-534/T}$ dans le module étudié.



(a) Débits massiques d'oxygène.



(b) Fraction molaire d'oxygène.

FIGURE 4.24 – Comparaison entre l'expérience et le modèle 2D pour la réponse du module à un pic d'oxygène dans le flux d'alimentation.

Les performances de séparation du module en régime stationnaire ont pu être caractérisées par le tracé d'abaques à taux de coupe θ constant d'une part, et d'autre part, à teneur en oxygène dans le rétentat x_r constante. Une partie des expériences réalisées ont ensuite été simulées à l'aide des deux modèles présentés au chapitre précédent. Une calibration de la perméance de l'oxygène s'est avérée nécessaire, et un très bon accord expériences / modèles a pu être observé pour une perméance en oxygène corrigée d'un facteur 0,81.

Le module présentant des fibres enroulées nous avons comparé les pertes de charge expérimentales à celles calculées par le modèle 1D uniquement, qui seul prend en compte les effets d'enroulement. Il s'avère que le modèle sous-estime les pertes de charge. Cependant, compte tenu de la façon dont est inséré le capteur (6), il est probable que les pertes de charges mesurées ne soient pas uniquement imputables au module.

Enfin, les expériences en régime transitoire se sont avérées peu exploitables. En effet, le temps de réponse des analyseurs d'oxygène ne nous a pas permis de mesurer convenablement les variations de composition. La simulation d'un pic d'oxygène a néanmoins été réalisée. Elle a permis d'estimer au dixième de seconde le temps de séjour dans les fibres et à une seconde la somme des temps de séjour dans le support poreux, le film et la calandre.

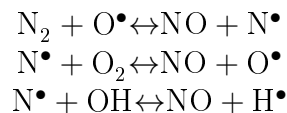
Chapitre 5

Influence du taux d'azote sur la formation des NO_x et les émissions d'espèces polluantes

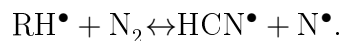
5.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'effet du dopage de l'air en azote sur les émissions d'oxydes d'azote.

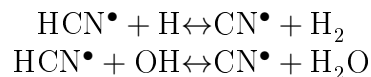
La formation des oxydes d'azote a lieu selon deux mécanismes principaux celui de Zeldovich et celui de Fenimore. Zeldovich [13] a proposé le mécanisme suivant pour la formation de NO à partir de N_2 de l'air :



La première réaction ayant une très forte énergie d'activation, ces réactions n'ont lieu qu'à très hautes températures (au-delà de 1700 K). Le NO formé selon cette voie est qualifié de NO thermique. Le second mécanisme (dit mécanisme de Fenimore) fait intervenir les radicaux hydrogénés de type RH^\bullet selon la réaction :



HCN^\bullet conduit ensuite à la formation de radicaux CN^\bullet selon :



Les radicaux HCN^\bullet et CN^\bullet conduisent ensuite à la formation de NO [105]. Ces réactions se produisent dès 1 000 K avec une vitesse supérieure à celle du mécanisme thermique. Ce mécanisme entre donc en jeu à des températures bien moins élevées que le mécanisme de Zeldovich qui devient prédominant aux températures supérieures. Dans les conditions rencontrées en combustion Diesel, les quantités de NO formées via le mécanisme de Fenimore sont généralement négligeables en comparaison de celles provenant du mécanisme thermique. Néanmoins, si la température

de combustion est peu élevée, cela est le cas en mélange très riche, cette voie de formation doit être prise en compte [105]. Dans les deux schémas réactionnels, NO_2 se forme ensuite par l'oxydation de NO

La formation de NO_x est donc essentiellement déterminée par la température de flamme qui dans un moteur dépend de la composition du carburant et de la concentration en oxygène. La concentration en oxygène est classiquement abaissée par la recirculation des gaz d'échappement via le système EGR [106]. Ces gaz sont principalement composés d'azote, d'oxygène, d'eau et de dioxyde de carbone. La présence de CO_2 et de H_2O , qui possèdent une capacité calorifique molaire supérieure à celles de l'azote et de l'oxygène (Table 5.1), vont permettre d'abaisser la température au sein de la chambre et de générer ainsi moins d'oxydes d'azote en limitant la cinétique du mécanisme de Zeldovich.

TABLE 5.1 – Capacité calorifiques molaires des gaz à 1,013 bars et 15°C, d'après [107].

gaz	N_2	O_2	CO_2	H_2O (100°C)
C_p (J/(mol.K))	29,10	29,43	36,97	34,33

Néanmoins, Röpke & *al.* ont montré que la contribution de la capacité calorifique du mélange à la réduction des émissions d'oxydes d'azote était moins influente que la diminution du taux d'oxygène [17]. Par conséquent, pour des raisons pratiques, il est courant d'utiliser de l'azote pur comme EGR synthétique [108] ce qui revient à faire du dopage à l'azote.

Nous allons maintenant présenter l'étude que nous avons réalisé concernant l'impact de l'air dopé en azote sur les émissions et la qualité de la combustion. Les travaux réalisés comprennent une campagne d'essais sur banc moteur et l'exploitation d'un modèle 0-D/1-D de combustion développé à l'aide du logiciel DARS. L'étude numérique nous a permis de proposer une interprétation du mode d'action de l'azote excédentaire sur la diminution des taux de NO_x émis. Ces travaux ont donné lieu à une communication lors du quatrième European Combustion Meeting [109].

5.2 Aspects Expérimentaux

L'objectif de cette campagne d'essais était de vérifier l'impact positif de la diminution du taux d'oxygène dans l'air admis sur les émissions de NO_x lors de la combustion automobile de gazole. Le moyen d'essai utilisé est un moteur Renault polycylindre G9T600 (Table 5.3). Le dopage en azote a été effectué à l'aide de bouteilles de gaz au niveau du boîtier du filtre à air, en amont de celui-ci, afin d'assurer une bonne homogénéisation (Fig. 5.1).

Les essais portent sur le point de la zone de dépollution correspondant à une pression moyenne effective (PME) de 7 bar et un régime de 1500 tr/min. Six teneurs

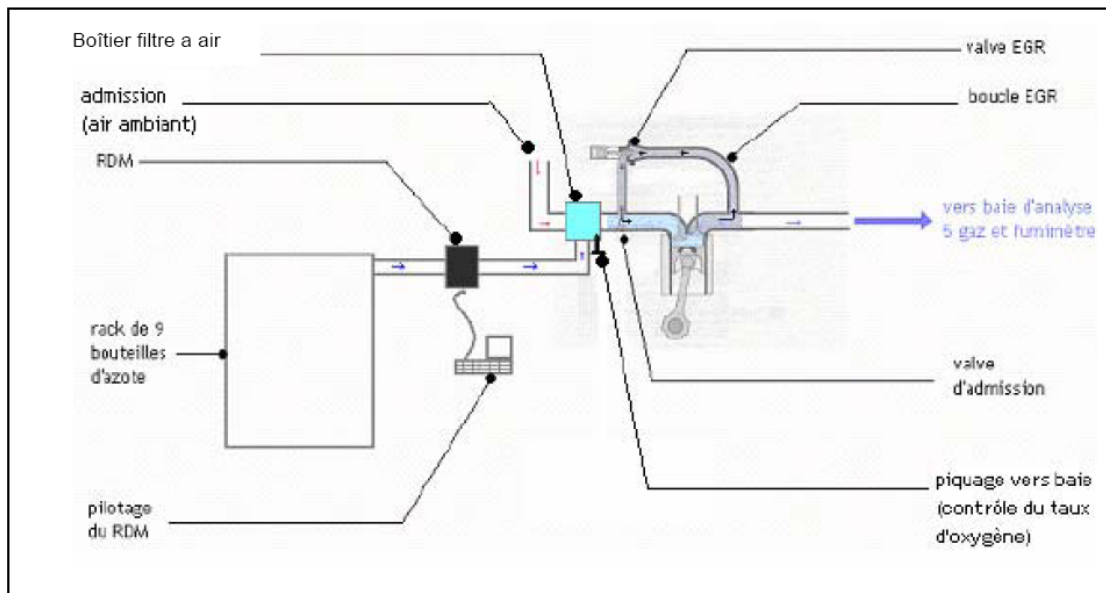


FIGURE 5.1 – Schéma du montage d'injection d'azote sur le banc moteur.

en oxygène comprises entre 20,7 %_{vol} et 17,0 %_{vol} ont été testées. L'étude a été menée dans les conditions suivantes :

- iso-régime : 1500 tr/min,
- iso-PME : 7 bar,
- EGR : désactivé,
- Hygrométrie : réglée à 50 %,
- Carburant : gazole 139B

L'EGR a été désactivé afin de pouvoir observer dans chaque cas uniquement l'effet de l'ajout d'azote indépendamment de l'action de l'EGR. L'EGR étant prévue pour un usage avec de l'air non dopé, son utilisation avec de l'air dopé perturberait sa régulation. Pour un même point de fonctionnement du moteur, nous aurions donc des taux d'EGR différents en fonction du taux de dopage de l'air. La Table 5.2 présente les six cas testés. Sont reportés : la température et la pression au niveau du collecteur d'admission, la consommation en carburant, la fraction molaire d'azote et le débit d'air (dopé ou non) admis.

5.3 Étude numérique, simulation à l'aide de D.A.R.S.

5.3.1 Présentation du logiciel DARS

DARS [110] (Digital Analysis of Reaction Systems) est un logiciel de cinétique chimique qui permet d'effectuer des calculs de combustion basés sur des considérations essentiellement chimiques (non prise en compte des turbulences, des effets acoustiques...). Le logiciel permet à partir des données cinétiques (mécanisme réactionnel, paramètres thermodynamiques et de transport) de calculer dans un système réactionnel 0-D ou 1-D (réacteur, flamme ou moteur) l'évolution de l'oxydation de

TABLE 5.2 – Points expérimentaux étudiés lors des essais.

cas	T coll (K)	P coll (Pa)	Consommation (kg/h)	x_{N_2}	débit air (kg/h)
1	306 ± 1	1,1841	$4,353 \pm 0,15\%$	$0,793 \pm 1\%$	113
2	306 ± 1	1,1892	$4,448 \pm 0,15\%$	$0,810 \pm 1\%$	114
3	306 ± 1	1,1903	$4,472 \pm 0,15\%$	$0,815 \pm 1\%$	114
4	306 ± 1	1,1884	$4,418 \pm 0,15\%$	$0,820 \pm 1\%$	115
5	305 ± 1	1,1915	$4,459 \pm 0,15\%$	$0,825 \pm 1\%$	116
6	305 ± 1	1,1890	$4,447 \pm 0,15\%$	$0,830 \pm 1\%$	116

carburants. Outre les profils de concentrations et des fractions massiques ou molaires, DARS permet de réaliser des analyses de nécessité, de sensibilité et de flux réactionnels.

L'analyse des flux réactionnels renseigne sur l'importance relative que peut avoir l'ensemble des réactions de formation et de consommation d'une espèce. Il est ainsi possible de déterminer quelles sont les voies réactionnelles principales. L'analyse de sensibilité quantifie la dépendance du mécanisme réactionnel vis-à-vis d'une espèce donnée. La combinaison des analyses de sensibilité et de flux réactionnels constitue l'analyse de nécessité qui indique quelles sont les espèces qui peuvent être éliminées en vue de simplifier le schéma cinétique utilisé. DARS donne aussi accès aux propriétés thermodynamiques du gaz (enthalpie, température, pression, masse volumique...) et à leur évolution le cas échéant.

La réalisation d'un calcul nécessite :

- en premier lieu de définir un mécanisme réactionnel dont la représentativité conditionnera directement la qualité des résultats. En règle générale, plus le carburant considéré se complexifie moins le mécanisme de combustion est simple (*p. ex.* moins de 10 espèces pour H_2 et plus de 100 espèces pour le *n*-heptane). Le temps de calcul (CPU) pouvant augmenter de manière quasi-exponentielle avec le nombre d'espèces, il est pertinent de simplifier les mécanismes au plus juste.
- dans un deuxième temps, de définir le système réactionnel (réacteur, flamme ou moteur)

Le mode réacteur Les calculs peuvent être réalisés pour les types de réacteurs suivants :

- Réacteur à volume constant
- Réacteur parfaitement agité à volume constant
- Réacteur à pression constante (discrétisé en réacteurs élémentaires à pression constante)
- Réacteur à écoulement piston (discrétisé en réacteurs élémentaires à volume constant)

Le mode flamme DARS offre la possibilité de faire des calculs de flamme à contre courant, de flamme de pré-mélange et de flamme turbulente (dans l'hypothèse où

elle peut être discrétisée en plusieurs flammèches laminaires).

Le mode "moteur" Dans les deux modèles de calcul disponibles en mode moteur ("HCCI" et "SI"), le carburant et l'air sont supposés pré-mélangés, l'injection de carburant n'est donc pas modélisée.

Le modèle dit "HCCI" (Homogenous Charge Compression Ignition) suppose un réacteur de type piston constamment homogène avec un volume variable défini par une loi de compression modélisant la course du piston au cours d'un cycle. L'évolution des fractions massiques des espèces découle des cinétiques chimiques intervenant dans le mécanisme réactionnel. Le transfert thermique du système est associé à une corrélation de Woschni. Généralement considérée comme satisfaisante dans la représentativité du délai d'inflammation, cette corrélation a tendance à surévaluer les fractions massiques brûlées ainsi que les pressions et les températures. La surestimation des fractions brûlées revient à considérer une qualité de combustion supérieure à ce qu'elle n'est réellement. Par conséquent, les émissions de HC et le CO seront sous-évaluées. D'autre part, une température surévaluée conduira à des émissions de NO_x surestimées [110].

Le modèle "SI" (Spark Ignition) est similaire au modèle "HCCI" mais intègre une démarcation entre une zone d'espèces imbrûlées et une zones d'espèces brûlées. Les échanges entre ces deux zones se réduisent au transfert de matière de la zone imbrûlée vers la zone brûlée suivant la fonction de Wiebe. L'évolution des fractions massiques est astreinte principalement à la fonction de Wiebe et dans une moindre mesure aux cinétiques chimiques.

Le modèle "HCCI" est plutôt dédié à la simulation des moteurs à allumage par compression comme le moteur Diesel. Le modèle "SI" est employé pour les moteurs à allumage commandé.

5.3.2 Mécanismes réactionnels

Carburant modèle Le gazole est principalement composé d'espèces paraffiniques (alcane linéaires et ramifiés) (Fig. 5.2).

La description complète du carburant induirait de prendre en compte l'intégralité de ces espèces en les pondérant de leur fraction massique, ce qui s'avérerait très difficile à faire. Il est donc souhaitable de travailler avec un carburant modèle simple capable de reproduire le comportement du gazole en combustion. Il a été montré que le *n*-heptane ou le *n*-décane pouvaient remplir ce rôle [112, 113]. Le *n*-heptane est le carburant modèle choisi lors de cette étude et pour lequel nous devons disposer d'un mécanisme d'oxydation.

Mécanisme cinétique Le mécanisme intervenant est issu de la combinaison d'un mécanisme d'oxydation du *n*-heptane comprenant 246 espèces et 2309 réactions [114], et d'un mécanisme décrivant la réactivité des espèces azotées [115] faisant intervenir 29 espèces. Un extrait du fichier est présenté en Figure 5.3. Les atomes intervenant dans le mécanisme sont d'abord listés, puis les espèces. Les réactions viennent ensuite, accompagnées des coefficients k , n et E_a de l'équation d'Arrhenius

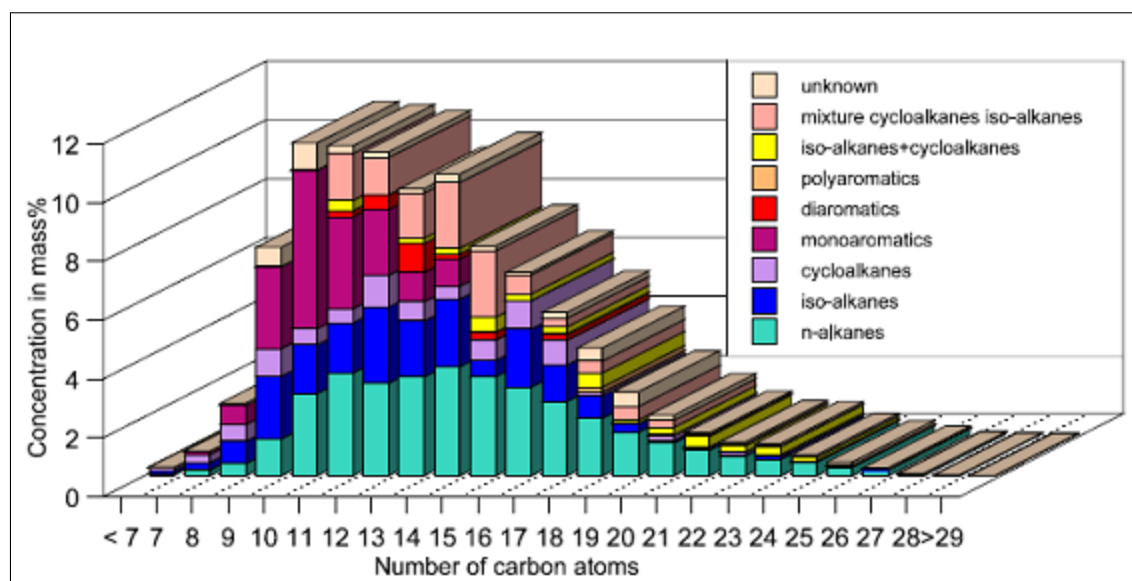


FIGURE 5.2 – Analyse de la composition du gazole [111].

(Eq. 5.1) :

$$k' = k \left(\frac{T}{T_0} \right)^n \exp \left(-\frac{E_a}{R_{GPT}} \right) \quad (5.1)$$

où k' est la constante de vitesse de la réaction, k le facteur de collision, n un facteur adimensionnel, T_0 une température de référence et E_a l'énergie d'activation molaire de la réaction. L'unité de k et k' dépend de l'ordre de la réaction, par exemple $[temps]^{-1}$ pour un ordre 1.

Ces coefficients doivent être donnés pour la réaction directe et la réaction inverse le cas échéant.

Polynômes de la NASA Ces polynômes permettent de calculer les données thermodynamiques telles que les capacités calorifiques, les enthalpies et les entropies des espèces présentes dans le mécanisme en fonction des conditions de température. Ils se présentent sous la forme :

$$\frac{c_p}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \quad (5.2)$$

$$\frac{H}{RT} = a_1 + a_2\frac{T}{2} + a_3\frac{T^2}{3} + a_4\frac{T^3}{4} + a_5\frac{T^4}{5} + \frac{a_6}{T} \quad (5.3)$$

$$\frac{S}{R} = a_1 \ln T + a_2T + a_3\frac{T^2}{2} + a_4\frac{T^3}{3} + a_5\frac{T^4}{4} + a_7 \quad (5.4)$$

$$(5.5)$$

Les coefficients a_i sont disponibles dans des tables éditées par la NASA (Fig. 5.4). Pour chaque espèce, les trois nombres en fin de première ligne (cadre rouge) correspondent respectivement aux limites inférieure et supérieure de température et à la température de transition entre les plages de hautes et de basses températures (1000 K) . Sur les trois lignes suivantes, les sept premiers nombres correspondent

5.3. ÉTUDE NUMÉRIQUE, SIMULATION À L'AIDE DE D.A.R.S.

```

ELEMENTS
C H O N AR
END
SPECIES
H          O          OH          HO2          H2O2
CH         HCO        CH2-1       CH2-3       CH2O
CH3        CH3O        CH2OH      CH3O2       CH4
CH3OH     CH3O2H     C2H        C2O         HCCO
C2H2      CH2CO      C2H3       CH2CHO      CH3CO
C2H4      CH3CHO     C2H5       C2H6        CH2CH2OH
CH3CHOH   C2H5OH    C2H5O      C3H2        C3H3
C3H4      C3H4P     C3H5       C3H6        N-C3H7
I-C3H7    C3H8      C4H        C4H2        H2C4O
.....
.....
hncO      hcn        no         n2o         no2
nh3       hno       hono      h2no        n
h2cn     nnh       nh2       nh          n2h2
cn        nco       c2n2     hocn        hcno
ncn       ch3no    ch3no2   ch3ono2    h2cno2
ch3ono   no3      hono2    c           ch2hco
o3       ch3hco   ch2       n-c3h7     n-c3h7o
n-c3h7o2 p-c4h9   p-c4h9o  p-c4h9o2   n-c3h7cho
i-c4h9   i-c4h9o  i-c4h9o2
END
REACTIONS
facteur collision      n      Ea
k
H+O2=O+OH            2.000E+14  0.000  1.679E+04
Rev /4.953E+11      0.410 -3.950E+02 /
O+H2=H+OH            5.100E+04  2.670  6.282E+03
Rev /3.593E+04      2.614  4.540E+03 /
OH+H2=H+H2O         1.000E+08  1.600  3.296E+03
Rev /6.402E+09      1.281  1.924E+04 /
.....|

```

FIGURE 5.3 – Extrait du mécanisme d'oxydation du *n*-heptane.

aux coefficients a_i pour les hautes températures (cadre vert) et les sept nombres suivants sont les coefficients pour les basses températures (cadre lilas).

```

THERMO
 300.000 1000.000 5000.000
! GRI-Mech Version 3.0 Thermodynamics released 7/30/99
! NASA Polynomial format for CHEMKIN-II
! see README file for disclaimer
O          L 1/900  1          G 200.000 3500.000 1000.000 1
2.56942078E+00-8.59741137E-05 4.19484589E-08-1.00177799E-11 1.22833691E-15 2
2.92175791E+04 4.78433864E+00 3.16826710E+00-3.27931884E-03 6.64306396E-06 3
-6.12806624E-09 2.11265971E-12 2.91222592E+04 2.05193346E+00 4
O2         TPIS890  2          G 200.000 3500.000 1000.000 1
3.28253784E+00 1.48308754E-03-7.57966669E-07 2.09470555E-10-2.16717794E-14 2
-1.08845772E+03 5.45323129E+00 3.78245636E+00-2.99673416E-03 9.84730201E-06 3
-9.68129509E-09 3.24372837E-12-1.06394356E+03 3.65767573E+00 4
H          L 7/88H  1          G 200.000 3500.000 1000.000 1
2.50000001E+00-2.30842973E-11 1.61561948E-14-4.73515235E-18 4.98197357E-22 2
2.54736599E+04-4.46682914E-01 2.50000000E+00 7.05332819E-13-1.99591964E-15 3
2.30081632E-18-9.27732332E-22 2.54736599E+04-4.46682853E-01 4
    
```

FIGURE 5.4 – Extrait d'une table thermodynamique de la NASA.

5.3.2.1 Conditions d'essais numériques

Les calculs ont été réalisés avec le modèle de moteur "HCCI" sur un tour de vilebrequin¹ à un régime de 1500 tr/min. Le carburant considéré est du *n*-heptane. Les caractéristiques du moteur utilisées pour le calcul correspondent à celle d'un moteur G9T600 (Table 5.3).

TABLE 5.3 – Caractéristiques du moteur Renault G9T600.

Cylindrée (cm ³)	Rapport volumétrique	Alésage (mm)	Course (mm)	Longueur de bielle (mm)
2188	17,5	87	92	149,96

Le mélange gazeux est défini par les fractions molaires d'oxygène, d'azote et de carburant pour chaque composition d'air d'admission testée (20,7 %_{vol}, 19,0 %_{vol}, 18,5 %_{vol}, 18,0 %_{vol}, 17,5 %_{vol} et 17,0 %_{vol}). La quantité de carburant est déterminée de façon à ce que le rapport air/carburant soit identique dans chaque cas. La pression et la température initiales doivent être fixées afin d'assurer l'inflammation du mélange. Le modèle et le carburant type ne prenant pas en compte les facteurs qui peuvent faciliter l'allumage (additifs du carburant, effets acoustiques...), le modèle

1. Le vilebrequin est l'organe mécanique qui permet de convertir le mouvement linéaire rectiligne non uniforme des pistons en mouvement rotatif continu. Il est courant en mécanique de repérer la position du piston par rapport à l'angle décrit par le vilebrequin. Un angle de -180° vilebrequin correspond ici au point mort bas (c'est à dire le moment où le piston est le plus bas dans sa course dans le cylindre), un angle de 0° vilebrequin correspond au point mort haut (c'est à dire le moment où le piston est le plus haut dans sa course dans le cylindre)

TABLE 5.4 – Composition des mélanges initiaux (angle vilebrequin = -180°).

taux de N ₂ % _{vol}	Composition du mélange (fraction molaire)			Rapport des fractions de O ₂ et de <i>n</i> -heptane
	O ₂	N ₂	<i>n</i> -heptane	
79,3	0,205	0,784	0,011	18,61
81,0	0,188	0,801	0,011	16,75
81,5	0,183	0,806	0,011	16,21
82,0	0,178	0,811	0,011	16,11
82,5	0,173	0,816	0,011	15,63
83,0	0,168	0,821	0,011	15,22
90,0	0,099	0,890	0,011	9,02

ne permet pas l'allumage dans les conditions de pression et de température expérimentales (Table 5.2). Après plusieurs tentatives, et par soucis de travailler avec des pressions initiales identiques à celles rencontrées expérimentalement (1, 2 bar), nous avons fixé la température à 800 K.

5.3.3 Résultats

Nous allons présenter tout d'abord les résultats obtenus numériquement, puis nous les comparerons de façon essentiellement qualitative avec ceux découlant de la campagne d'essais.

5.3.3.1 Résultats numériques

L'impact de l'enrichissement de l'air en azote est reporté pour :

1. la pression et la température de la chambre,
2. la combustion du *n*-heptane,
3. les émissions de NO_x et de CO₂

Pression et température de chambre Pour des teneurs en azote comprises entre 79,3 %_{vol} et 83,0 %_{vol}, la pression maximale de chambre (Fig. 5.5) ne dépend pas de la teneur en azote du mélange initial et vaut 20,3 bar. Elle est atteinte pour un angle de $-3,5^\circ$ vilebrequin.

La même remarque est valable pour l'évolution de la température de chambre (Fig. 5.6). La température maximale atteint 2590 K à $-12,3^\circ$ vilebrequin.

La pression et la température de chambre ne sont pas affectées lorsque la teneur en azote dans l'air admis varie de 79,3 %_{vol} à 83,0 %_{vol}. Le délai d'inflammation demeure quasiment inchangé. Pour la plage de composition d'air testée, l'efficacité de la combustion, c'est à dire l'énergie récupérable sur le piston via l'augmentation de pression et de température dans la chambre, apparaît constante. Ce résultat doit cependant être nuancé dans le cas d'un dopage en azote plus extrême. En effet, pour une teneur en azote de 90,0 %_{vol}, le pic de pression (Fig. 5.5) chute de 20,3 bar à 18,8 bar et la température diminue de 2590 K à 2330 K (Fig. 5.6).

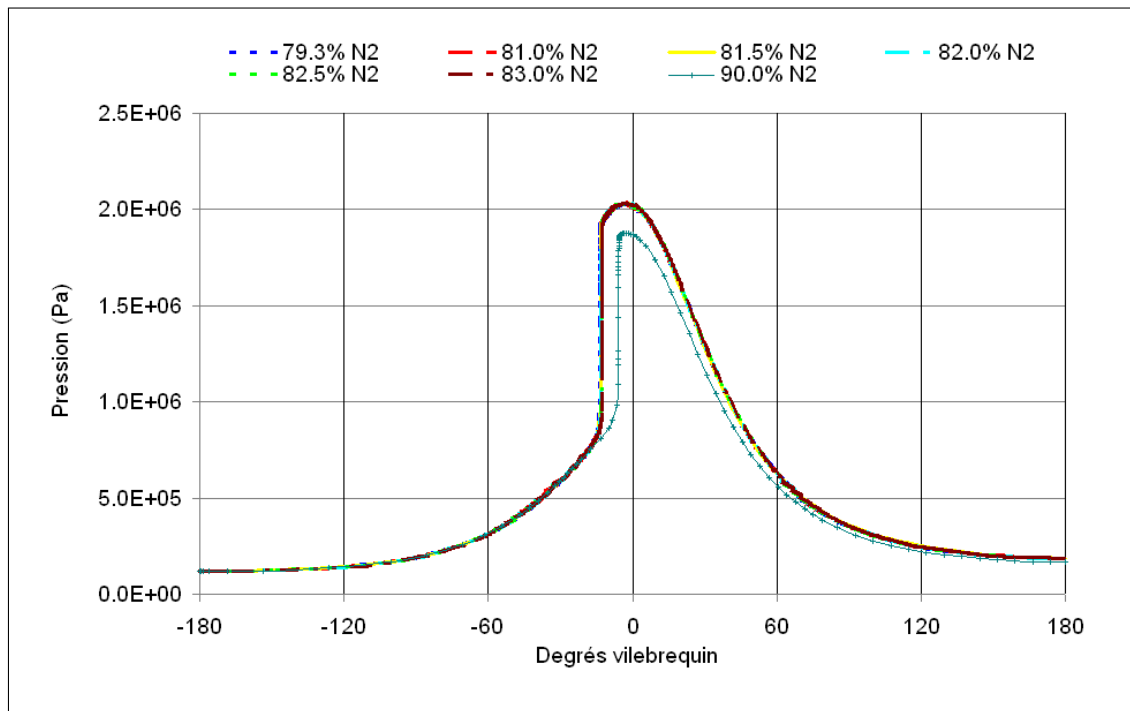


FIGURE 5.5 – Pression de chambre en fonction du degré vilebrequin pour différentes teneurs en azote dans l'air d'admission.

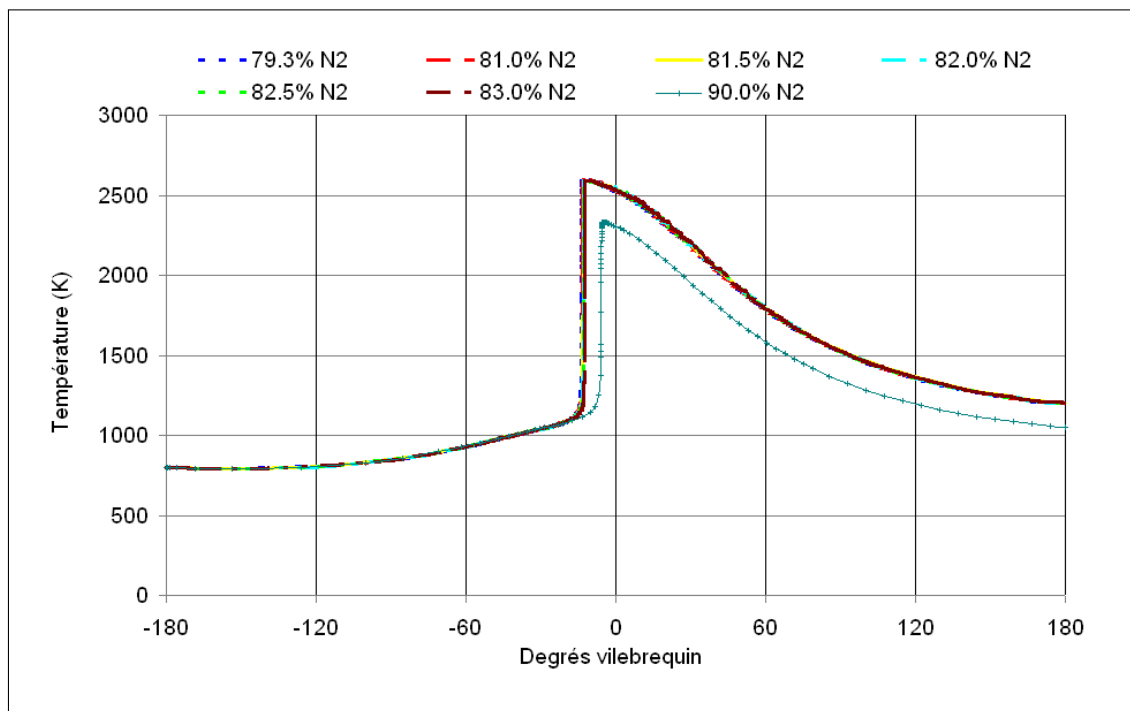


FIGURE 5.6 – Température de chambre en fonction du degré vilebrequin pour différentes teneurs en azote dans l'air d'admission.

Dioxyde de carbone et *n*-heptane La courbe de formation du dioxyde de carbone est présentée en Figure 5.7. De nouveau, lorsque la teneur en azote dans l'air admis est comprise entre 79,3 %_{vol} et 83,0 %_{vol}, la variation de teneur en azote n'a pas d'effet et la fraction massique de CO₂ à l'échappement (c'est à dire pour 180° vilebrequin) est de 0,115.

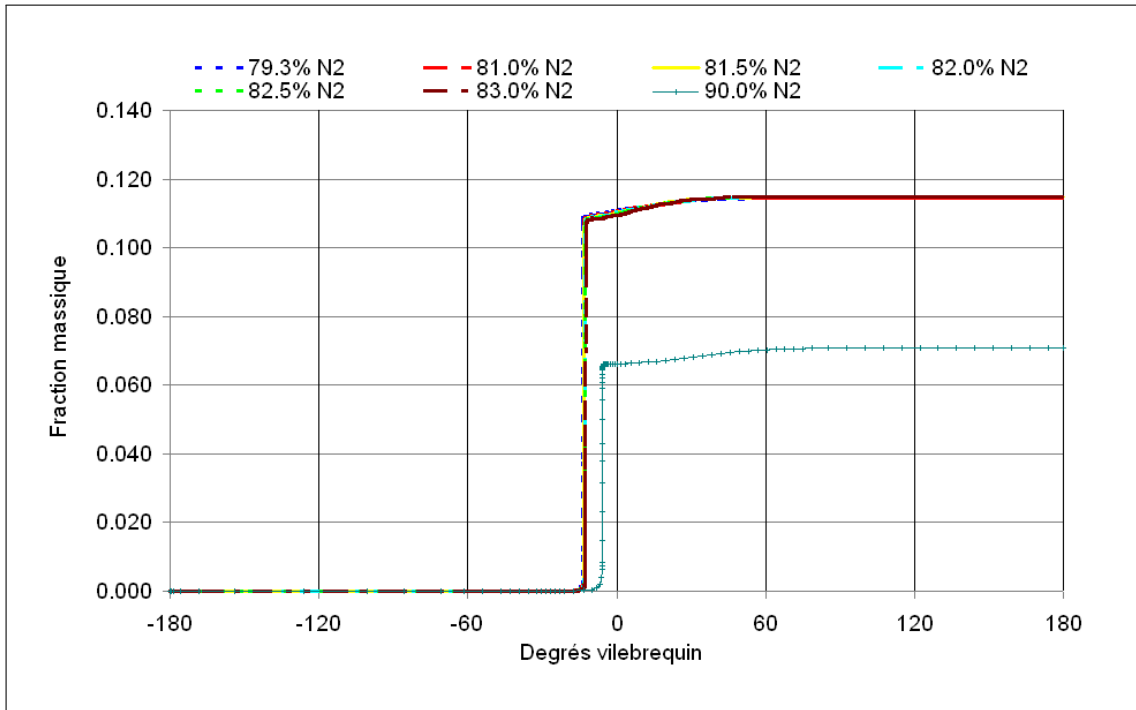
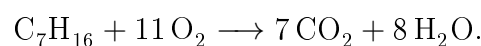


FIGURE 5.7 – Fraction massique de CO₂ en fonction du degré vilebrequin pour différentes teneur en azote dans l'air d'admission.

La consommation de *n*-heptane ne dépend pas du taux d'enrichissement en azote, elle a lieu entre $-35,0^\circ$ vilebrequin et $13,0^\circ$ vilebrequin (Fig. 5.8). La concentration quasi-nulle en CO à l'échappement (Fig. 5.9) indique que la combustion se fait de façon complète et que le carburant est entièrement oxydé en CO₂. Pour les dopage en azote compris entre 79,3 %_{vol} à 83,0 %_{vol}, la correspondance entre les courbes de consommation du carburant et de celles de formation du CO et du CO₂ indique que le bilan des réactions conduisant à l'oxydation du *n*-heptane ne sont pas affectées par le dopage en azote. La combustion n'est donc pas dégradée. Nous étions en mesure d'attendre un tel résultat puisque dans le modèle la combustion est pratiquement homogène.

Concernant le dopage à hauteur de 90 %_{vol,N₂}, l'ensemble du carburant est consommé (Fig. 5.8) mais la concentration accrue de CO (Fig. 5.9) ainsi que celle, réduite, de CO₂ (Fig. 5.7), indiquent que la combustion n'est pas complète. Cette dégradation de la combustion s'explique par la composition riche du mélange qui dans ce cas ne contient pas assez d'oxygène pour conduire à l'oxydation complète du *n*-heptane selon la réaction suivante :



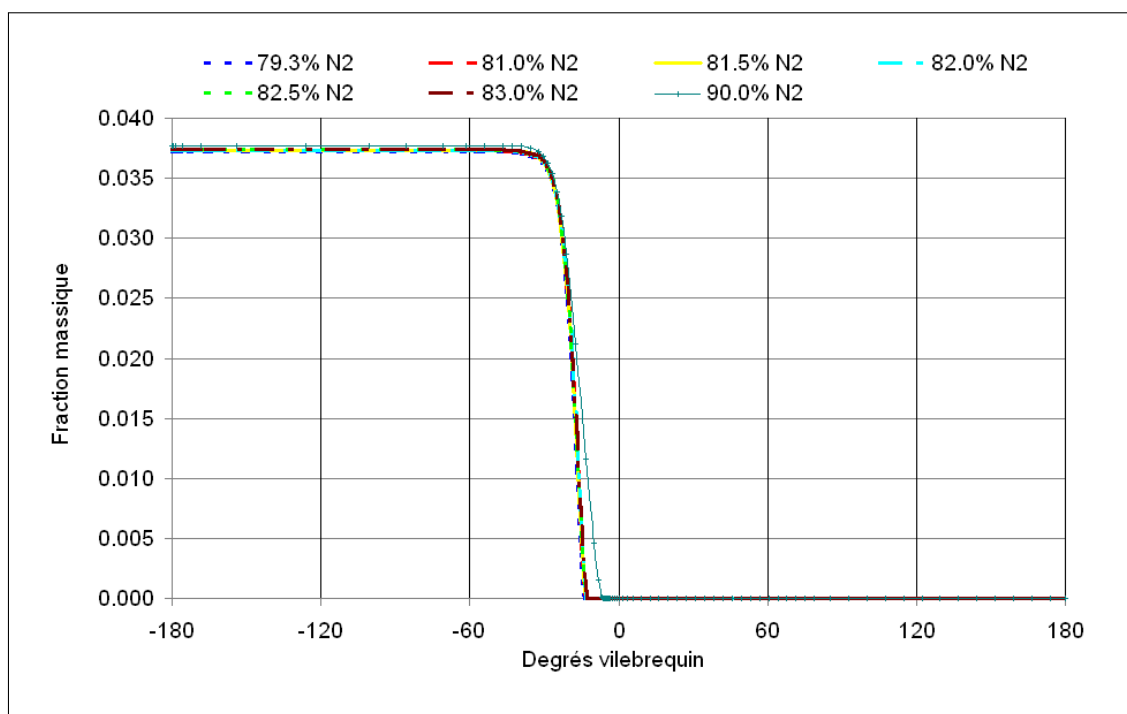


FIGURE 5.8 – Fraction massique de n -heptane en fonction du degré vilebrequin pour différentes teneur en azote dans l'air d'admission.

Il faut donc un rapport molaire initial entre l'oxygène et le n -heptane de 11 pour assurer la combustion complète du carburant, ce qui n'est pas le cas pour un dopage de 90 % $_{vol,N_2}$.

Oxydes d'azote Les courbes de formation des oxydes d'azote ($\text{NO} + \text{NO}_2$) sont représentées Figure 5.10. Pour les dopages en azote compris entre 79,3 % $_{vol}$ et 83 % $_{vol}$, la formation des NO_x débute à 4° vilebrequin et la concentration finale diminue lorsque le dopage en azote augmente, chutant de 23 % lorsque la teneur en azote est portée à 83,0 % $_{vol}$ par rapport à l'air non dopé. Concernant le dopage à hauteur de 90 % $_{vol}$, les émissions de NO_x sont pratiquement nulles.

Le dopage en azote pourrait agir via un effet de dilution qui modifierait la capacité calorifique du mélange et ralentirait le mécanisme de formation thermique des NO_x , néanmoins l'azote et l'oxygène présentent des capacités calorifiques voisines et cette explication est écartée par Röpke & al. [17]. Cette assertion est d'ailleurs vérifiée puisque, tant que la quantité d'oxygène en présence est suffisante pour garantir la combustion complète du carburant, les profils de température demeurent identiques (Fig. 5.6).

Les fractions massiques initiales et finales du N_2 sont présentées en Table 5.5.

Pour 100 kg de mélange dans le réacteur, nous aurions respectivement :

- pour l'air non dopé, 0,516 kg de N_2 converti au cours des réactions,
- pour l'air dopé à 81 % $_{vol,N_2}$, 0,468 kg de N_2 converti au cours des réactions,
- pour l'air dopé à 83 % $_{vol,N_2}$, 0,397 kg de N_2 converti au cours des réactions.

Ces résultats indiquent que quantitativement, il y a moins d'azote impliqué dans

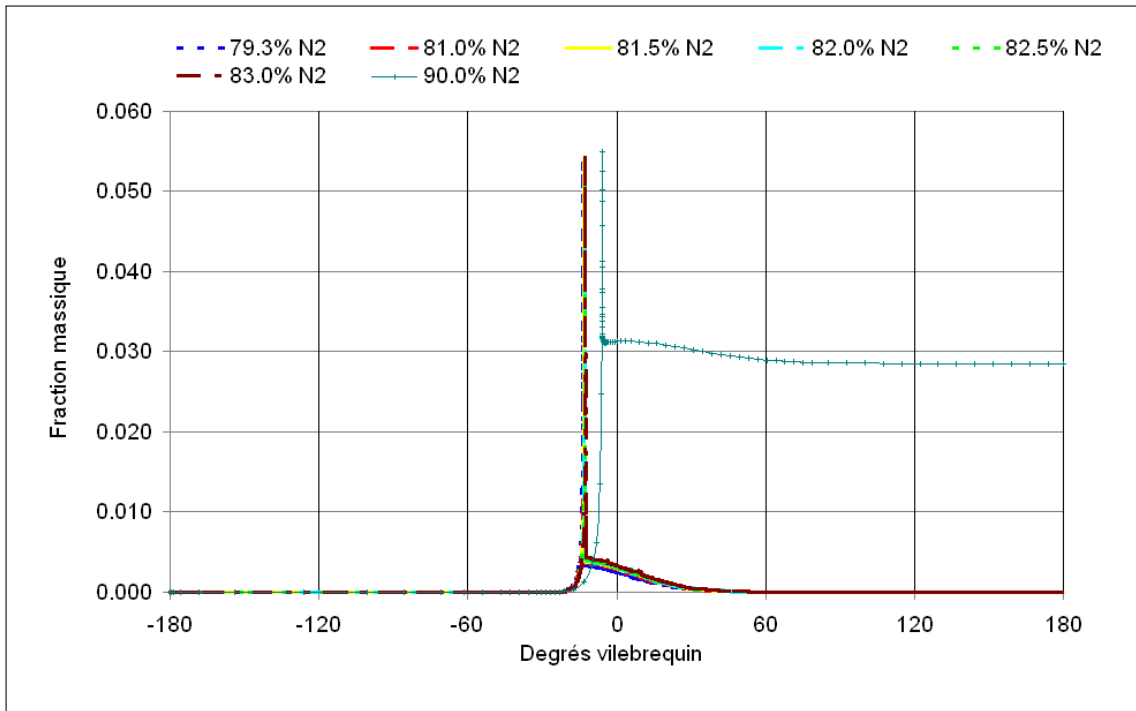


FIGURE 5.9 – Fraction massique de CO en fonction du degré vilebrequin pour différentes teneur en azote dans l'air d'admission.

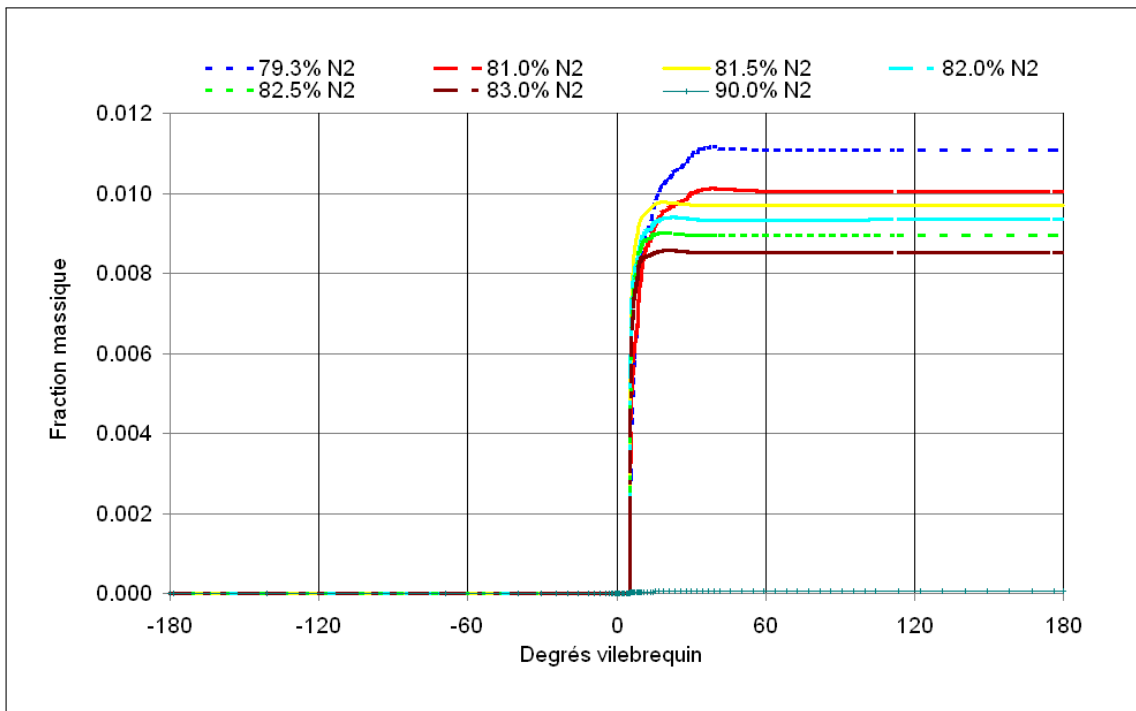


FIGURE 5.10 – Fraction massique de NO_x en fonction du degré vilebrequin pour différentes teneur en azote dans l'air d'admission.

TABLE 5.5 – Fraction massique initiale et finale de l'azote).

	air non dopé	81 % $_{vol,N_2}$	83 % $_{vol,N_2}$
fraction massique de N_2 initiale	0,74137	0,75918	0,78024
fraction massique de N_2 finale	0,73621	0,75450	0,77627

les réactions quand le dopage augmente. La substitution d'une partie de l'oxygène par de l'azote dans le mélange initial se fait donc ressentir sur les mécanismes de formation des NO_x .

Par ailleurs, nous avons représenté la fraction massique de l'ensemble de ces espèces pour l'air non dopé (Fig. 5.11) ainsi que la variation de ces fractions massiques lorsque le dopage en azote est de 81 % $_{vol}$ et 83 % $_{vol}$ (Fig. 5.11). Les espèces majoritaires, c'est à dire celles dont la concentration est supérieure à 1 ppm², sont NO , NO_2 et HONO . Nous observons que lorsque l'air est dopé en azote, la concentration de ces espèces diminue tandis que celle d'espèces minoritaires augmente tout en restant inférieure à 1 ppm. La diminution des émissions de NO_x s'accompagne d'une modification des concentrations des espèces azotées qui se fait au bénéfice de la formation de plusieurs espèces initialement minoritaires et qui demeurent minoritaires (Fig. 5.11).

Remarque : Notons que certaines de ces espèces, comme par exemple l'ammoniac NH_3 ou le cyanure d'hydrogène HCN , présentent un impact sanitaire non négligeable. La fraction massique de HCN à l'échappement pour de l'air dopé à 83 % $_{vol,N_2}$ vaut $3,62 \times 10^{-17}$. Pour un débit d'échappement indicatif de 400 kg/h, la dose de HCN émise correspondrait à $1,5 \times 10^{-14}$ kg/h. Le seuil de létalité du cyanure étant de 0,56 mg/kg [116], pour un nourrisson de 3 kg la durée d'exposition létale serait de l'ordre de 10^8 heures, soit 11500 ans. De plus le cyanure, à faible concentration, est très bien éliminé par l'organisme, il n'y a donc pas d'accumulation [117]. On peut donc considérer comme inoffensive l'augmentation des émissions de cyanure dans les proportions induites par le dopage à l'azote.

5.3.3.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Les émissions expérimentales de dioxyde de carbone et de NO_x sont reportées Table 5.6

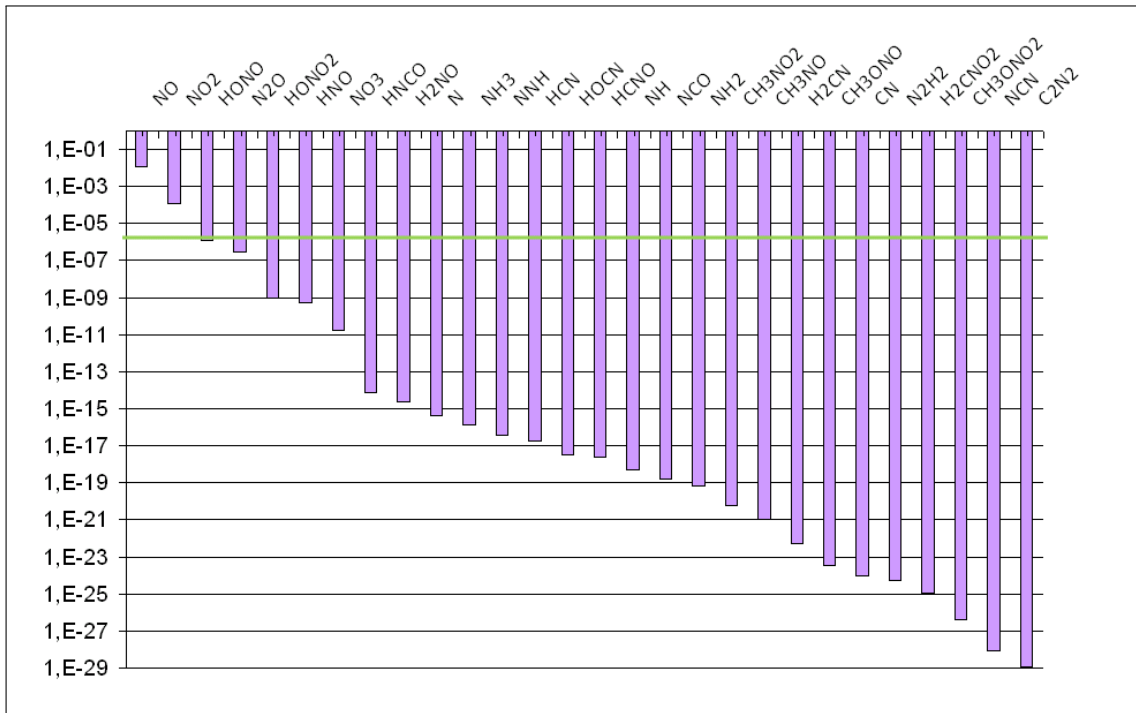
Les mêmes tendances que pour la simulation sont observées : les émissions de NO_x diminuent nettement tandis que les émissions de CO_2 sont peu affectées. La comparaison des résultats expérimentaux et des simulations est présentée Figure 5.12 pour les émissions de NO_x . Les émissions sont normalisées dans les deux cas par rapport au taux de NO_x obtenu sans dopage.

Les quantités de NO_x à l'échappement sont plus importantes dans le cas de la simulation et la réduction des émissions est plus significative expérimentalement ; cela peut s'expliquer par :

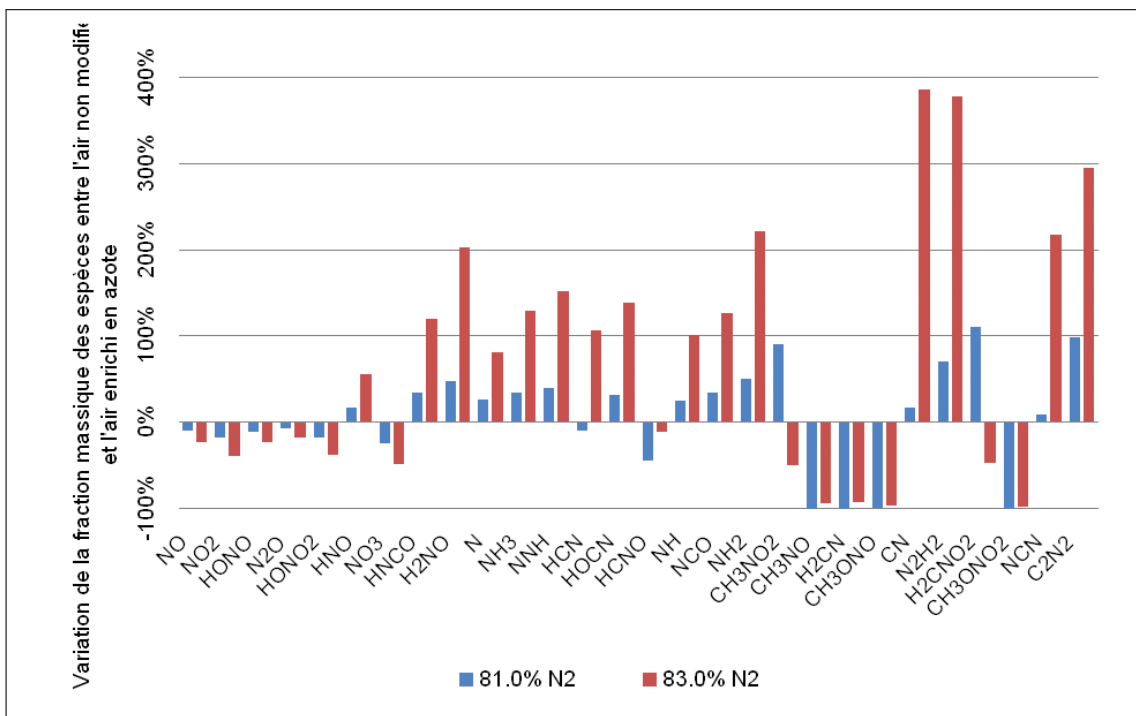
- la composition du carburant réel qui n'est pas du *n*-heptane pur,

2. Cette limite de concentration de 1 ppm correspond à la limite de détection des espèces en chromatographie à phase gazeuse qui est la technique de détection la plus répandue.

5.3. ÉTUDE NUMÉRIQUE, SIMULATION À L'AIDE DE D.A.R.S.



(a) Fractions massiques à l'échappement (180° vilebrequin) des 28 espèces azotées prises en compte dans le mécanisme pour de l'air non modifié



(b) Pourcentage de variation des fractions massiques à l'échappement lorsque le taux d'azote dans l'air passe de 79,3 %_{vol} à 81 %_{vol} et 83 %_{vol}

FIGURE 5.11 – Evolution de la concentration massique des espèces azotées lorsque le taux d'azote dans l'air augmente.

TABLE 5.6 – Émissions de NO_x et de CO₂ mesurées pour différentes valeurs du dopage à l'azote.

x_{N_2}	CO ₂ (%)	NO _x (ppm)	CO (ppm)	Indice Bosch
0,793 ± 1%	8,09 ± 1%	680 ± 1%	69 ± 1%	0,7
0,810 ± 1%	8,25 ± 1%	364 ± 1%	39 ± 1%	1,8
0,815 ± 1%	8,17 ± 1%	287 ± 1%	61 ± 1%	2,5
0,820 ± 1%	8,17 ± 1%	234 ± 1%	43 ± 1%	3,1
0,825 ± 1%	8,18 ± 1%	185 ± 1%	27 ± 1%	3,9
0,830 ± 1%	8,15 ± 1%	164 ± 1%	58 ± 1%	4,4

- l'utilisation d'un modèle idéal de moteur parfaitement homogène,
- une température initiale supérieure pour les simulations afin d'assurer l'auto-inflammation.

De plus, l'opacité accrues des fumées, mesurée par l'indice Bosch, (Table 5.6) indique que la combustion est dégradée, hors ce phénomène n'est pas observé dans le modèle idéalisé utilisé pour la simulation. Il apparaît que la comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations s'avère difficile sur le plan quantitatif. Néanmoins, les travaux de modélisation permettent de retrouver les mêmes tendances d'évolution des émissions à l'échappement en fonction du taux de dopage. Ils apportent par ailleurs un éclairage sur le mode d'action du dopage.

5.4 Conclusion

Cette étude nous aura permis de confirmer expérimentalement et numériquement l'impact positif du dopage à l'azote sur la réduction des émissions d'oxydes d'azote. De plus, nous avons mis en évidence que ce bénéfice n'impactait pas les émissions de CO₂ et de CO.

Nous avons mis en évidence par ailleurs que l'azote supplémentaire introduit par le dopage intervenait directement sur l'intensité des réactions conduisant à la formation des espèces azotées dont font partie les NO_x. Étant donné que moins d'oxygène est disponible pour participer à la formation des NO_x, la quantité d'azote qui réagit diminue lorsque le dopage augmente. De plus, la diminution des émissions d'oxydes d'azote se fait au profit de la mise en oeuvre de l'azote dans la formation d'espèces azotées émises en quantités très minimes.

Une valeur limite de dopage apparaît dans le cas des travaux numériques et nous supposons que celle-ci doit correspondre à un apport stoechiométrique d'oxygène par rapport à la quantité de carburant injectée. Les quantités de carburant injecté variant d'un point moteur à un autre, les futurs travaux sur le sujet devront davantage s'atteler à cibler un rapport carburant/oxygène qu'un taux de dopage unique de l'air d'admission. Nous n'avons cependant pas pu affiner cette proposition via la modélisation, faute de temps.

La flamme de diffusion est représentative des moteurs à allumage par compres-

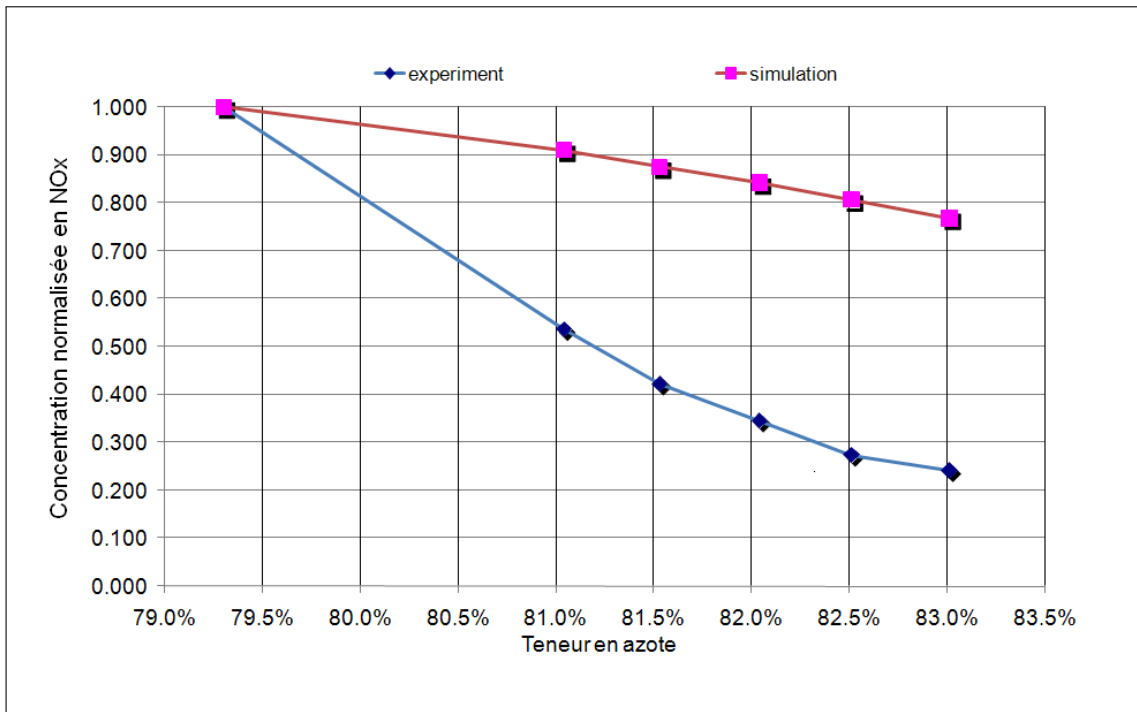


FIGURE 5.12 – Comparaison de la diminution des émissions de NO_x pour les données expérimentales et numériques - les concentrations en NO_x sont normalisées par rapport aux concentrations en NO_x obtenues avec de l'air non modifié.

sion (type moteur Diesel) mais la disponibilité des outils de calculs et des données chimiques d'entrée nous ont conduits à utiliser un modèle 0-D de moteur homogène. L'objectif ici était simplement de voir s'il y avait un impact du dopage sur la formation des NO_x , même si nous acceptons de grandes erreurs dans le calcul des espèces majoritaires (CO_2 , CO , hydrocarbures imbrûlés).

Pour la poursuite des travaux sur ce sujet, nous préconisons de mettre en oeuvre une campagne expérimentale avec un moteur monocylindre, alimenté en n -décane et disposant d'une chambre de pré-chauffage. Ces mesures faciliteraient la comparaison entre expérience et calcul.

*CHAPITRE 5. INFLUENCE DU TAUX D'AZOTE SUR LA FORMATION DES
NO_x ET LES ÉMISSIONS D'ESPÈCES POLLUANTES*

Chapitre 6

Étude de l'implantation d'un dispositif membranaire sur un véhicule Diesel

6.1 Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent tout l'intérêt que suscite le dopage de l'air en azote pour diminuer les émissions d'oxydes d'azote. Néanmoins, pour un développement commercial, l'efficacité d'un système de dépollution n'est pas le seul critère qui entre en jeu et le choix d'un système dépend généralement du compromis coût/prestations. En d'autres termes, le "meilleur" système est celui qui permet de satisfaire les normes en vigueur sur les émissions au moindre coût. Ainsi, un système qui peut être jugé non "rentable" à un instant t peut devenir incontournable lors de l'entrée en vigueur d'une norme plus sévère.

Nous ne prétendons pas mener une telle étude dans ce chapitre mais souhaitons donner quelques éléments permettant d'appréhender d'un point de vue industriel les risques et les opportunités de l'intégration d'un système membranaire au sein d'un groupe moto-propulseur. Nous recensons donc ici les différentes interrogations techniques et économiques auxquelles nous avons été confrontés et qui devront être gardées à l'esprit pour de futurs travaux.

La force motrice étant directement dépendante de la différence de pression partielle existant entre l'alimentation et le perméat, la pression d'alimentation va être un facteur conditionnant la taille du module à utiliser : une pression accrue se traduira par un module de taille plus restreinte. L'ajout de tout nouveau composant sous le capot d'un véhicule étant généralement sujet à d'importante modification architecturale, il existe un réel intérêt à prévoir un système le plus compact possible. Le turbo-compresseur des moteurs Diesel constitue une source de pression qui pourrait être utilisée pour le fonctionnement du système membranaire.

Par ailleurs, la température des gaz passant dans la membrane peut s'avérer être un point critique si elle excède le point de fusion du matériau polymère. Un changement d'état du polymère peut aussi avoir lieu si le polymère est vitreux à température ambiante et qu'une montée en température, passant par sa température de transition vitreuse, le fait passer à l'état caoutchoutique. Les propriétés de perméa-

tion risquent de se trouver sensiblement modifiées. A titre indicatif, les températures des gaz sont de l'ordre de 70 °C à l'endroit où nous envisageons d'inclure le système membranaire. Il faut donc que le polymère retenu pour l'application demeure stable à cette température ou, à défaut, prévoir un système de refroidissement additionnel avant la membrane. Cette deuxième solution devra cependant être évitée compte tenu du volume qu'occuperait un échangeur thermique supplémentaire. La société Compact Membrane System qui fournit Renault en membrane pour cette étude nous a indiqué des matériaux adaptés à ces conditions.

Un autre point dur pourrait s'avérer être la propreté des gaz traités par la membrane. Il est en effet indispensable que l'air circulant dans la membrane soit exempt de particules et de corps gras susceptibles de colmater la membrane et de réduire ainsi son efficacité dans le temps. La seule estimation de cette durée de vie portée à notre connaissance a été réalisée par Nemser et communiquée par Stork et Poola [18]. Pour un fonctionnement avec de l'air non-filtré la durée de vie de la membrane serait de 80 000 km ce qui correspondrait à quatre ans et quatre mois pour un kilométrage annuel moyen de 18 500 km. Cette espérance de vie doit être considérée en regard du coût des modules. Ce dernier est directement dépendant de la quantité de film polymère mise en oeuvre. Une estimation du prix unitaire de revient des modules a été proposée par les mêmes auteurs [18] et est représentée Figure 6.1. Il est important de noter l'influence du nombre de modules sur le prix unitaire.

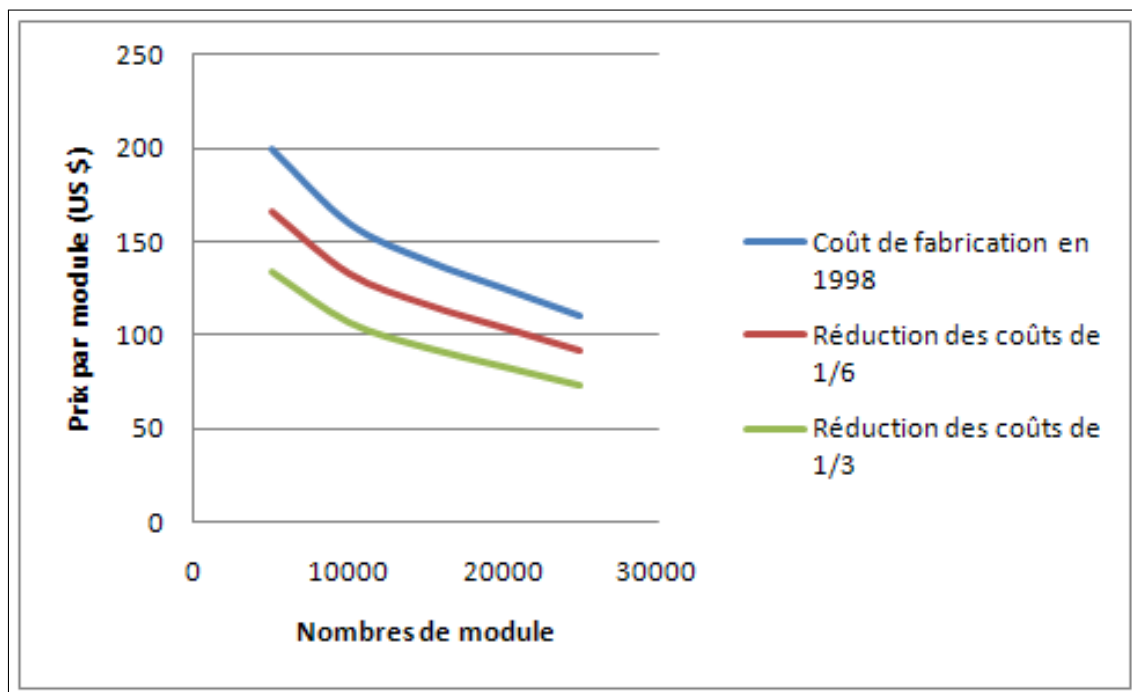


FIGURE 6.1 – Estimation du prix de reviens des modules.

La capacité future des fournisseurs de membranes à produire des modules en nombre suffisant pour une distribution à l'échelle du marché automobile n'est pas une certitude. Les procédés actuels de fabrication, dont le but est essentiellement de satisfaire la demande en modules pour les applications décrites précédemment

(2.2.1), s'avéreront probablement inadaptés à une production en plus grand nombre et devront être reconsidérés [118].

Nous n'avons pu apporter d'éléments de réponse à toutes ces considérations au cours de cette thèse. Nous présentons dans la suite l'architecture que nous avons retenue pour implanter le système de façon à utiliser le turbo-compresseur comme source de pression. Une méthode de dimensionnement du système reposant sur le modèle mono-dimensionnel précédemment décrit ainsi qu'une procédure pour estimer la surconsommation de carburant induite par les pertes de charge et de débit causées par la membrane sont proposées.

6.2 Architecture proposée et méthode de dimensionnement du module associée

Supposons que sur une série de points de fonctionnement d'un moteur nous souhaitions alimenter ce dernier dans ses conditions de débit et de pression nominales avec un air dont le taux en azote est porté à 82 %_{vol,N₂} (soit 18 %_{vol,O₂} en assimilant l'air à un mélange binaire O₂ / N₂).

Compte tenu des différentes valeurs de pression et de débit à délivrer, il n'est pas possible de dimensionner une membrane unique capable de satisfaire les caractéristiques de débit, de pression et de composition sur chaque point de fonctionnement.

Nous proposons donc de rechercher le point dimensionnant c'est à dire le point de la série qui, pour le dopage ciblé, va nécessiter la plus grande surface de membrane. La membrane sera alors "sur-dimensionnée" sur les autres points et pourra délivrer des débits dont la teneur en azote sera supérieure à 82 %_{vol}. Ces flux peuvent alors être mélangés à de l'air non dopé afin d'obtenir une teneur en azote de 82 %_{vol}. L'apport en air non dopé peut être réalisé via une dérivation du flux comme présenté sur la figure 6.2. La vanne de régulation dans la branche de dérivation permet d'imposer la perte de charge nécessaire pour répartir les débits entre les deux branches dans les proportions adéquates. La mise en place d'un tel système exige une régulation avec comme consigne le taux de dopage en azote souhaité, comme mesure de contrôle le taux de dopage en azote effectif et comme variable de régulation l'ouverture de la membrane. La description et l'insertion de ce système ont fait l'objet de dépôts de brevets [119, 120, 121].

6.3 Procédure de dimensionnement

Afin de dimensionner le module nécessaire pour couvrir les besoins en air dopé à une série de points de fonctionnement stabilisés, nous avons utilisé le modèle mono-dimensionnel afin de :

1. déterminer quels points de fonctionnement requiert la plus grande surface de membrane et quelle est cette surface,
2. calculer comment, avec la membrane précédemment dimensionnée, les débits doivent être répartis entre la branche comprenant la membrane et la dérivation.

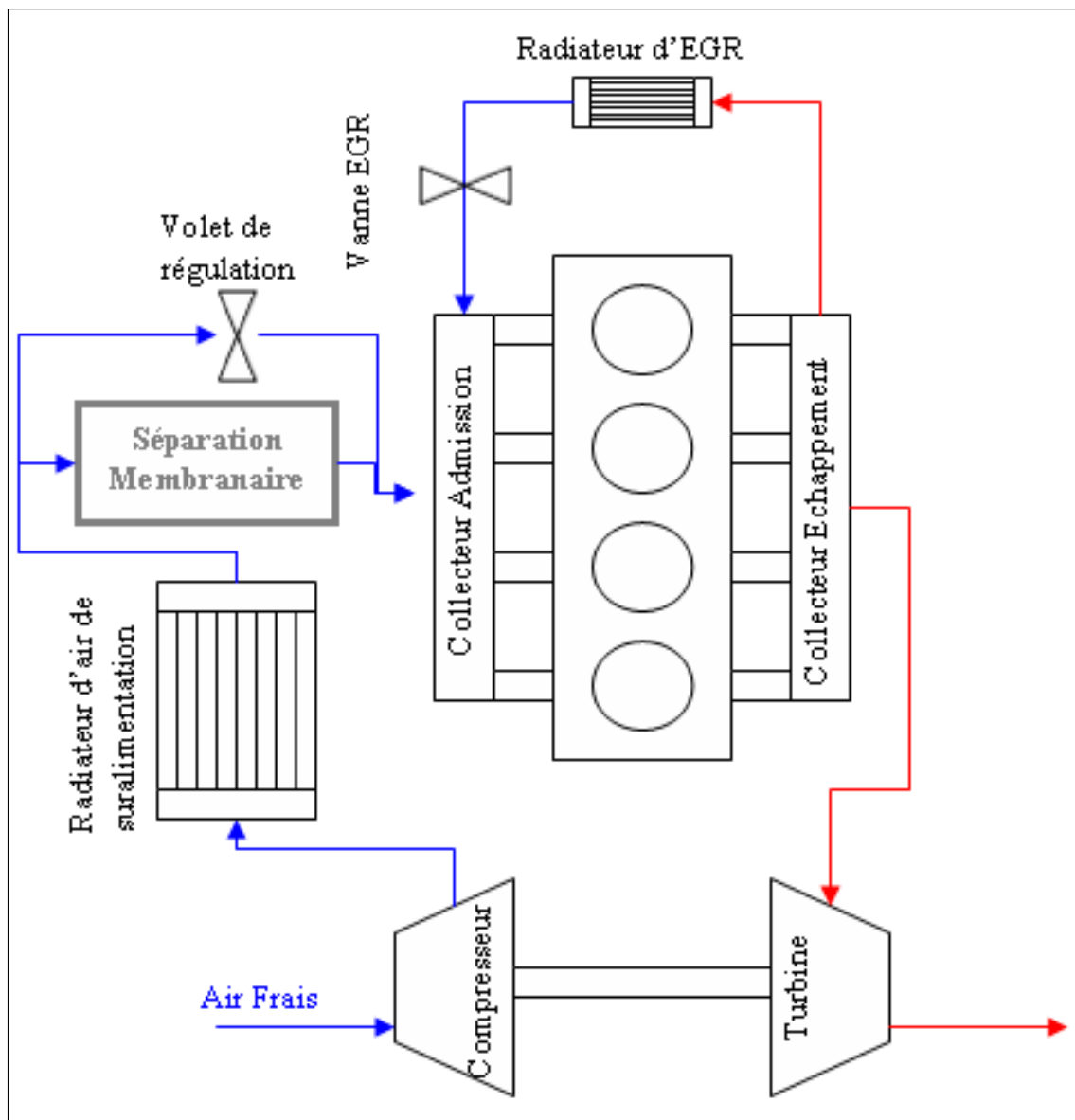


FIGURE 6.2 – Architecture et insertion du système membranaire.

6.3. PROCÉDURE DE DIMENSIONNEMENT

La figure 6.3 indique les débits, les compositions et les pressions pris en compte. Le débit d'entrée, indicé \dot{n} , se divise entre les débits \dot{n}_f et \dot{n}_{BP} . Le débit \dot{n}_f est

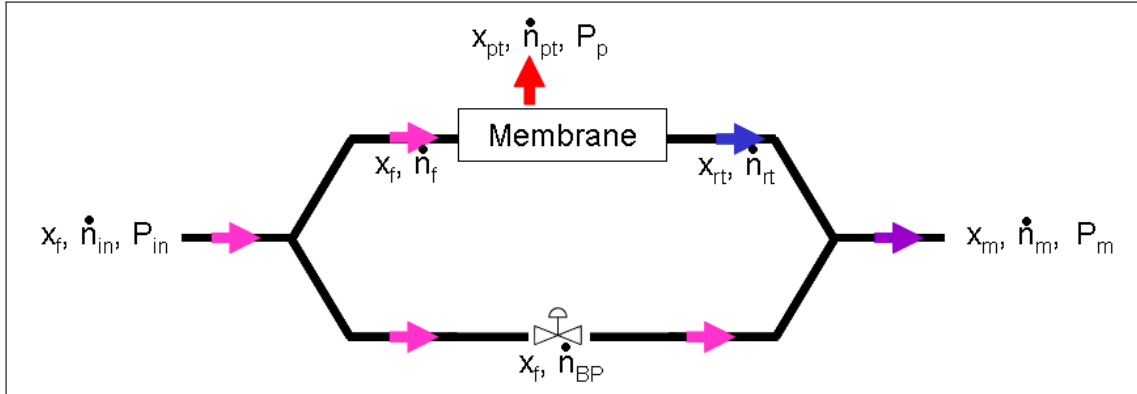


FIGURE 6.3 – Débits, teneur en oxygène et pressions pris en compte.

ensuite divisé par la membrane en \dot{n}_{pt} et \dot{n}_{rt} . \dot{n}_{rt} et \dot{n}_{BP} sont ensuite réunis pour former \dot{n}_m .

Dans la première étape du calcul, les coefficients de perméabilité, les diamètres internes et externes et la longueur des fibres sont fixées. La pression de perméation P_p est fixée à 1 atm et la pression au niveau du rétentat est supposée correspondre à la pression de suralimentation du moteur P_m . La vanne de la dérivation est fermée et aucun débit ne circule dans cette branche. Les points de fonctionnement du moteur sur lesquels nous souhaitons travailler sont définis par les pressions et les débits d'alimentation du moteur P_m et \dot{n}_m . Dans cette première étape, puisque la dérivation est close $\dot{n}_{rt} = \dot{n}_m$ et $x_{rt} = x_m = 0,18$. La teneur en oxygène x_f du flux d'entrée vaut 0,21.

Résoudre la première partie du problème revient alors à déterminer le nombre de fibres nécessaire pour retrouver en entrée de membrane une teneur en oxygène de 21%_{vol} à partir des valeurs x_{rt} , \dot{n}_{rt} et P_m imposées au niveau du rétentat par les conditions de fonctionnement du moteur. Le point correspondant au nombre de fibres N_{max} le plus grand est retenu comme cas dimensionnant et N_{max} est utilisé pour la suite du calcul.

Dans la seconde étape, nous cherchons à déterminer la répartition des débits entre les deux branches pour chacun des points de fonctionnement.

Nous savons déjà que pour le point dimensionnant, le débit dans la dérivation est nul. Pour les autres points, connaissant \dot{n}_m et x_m , il faut déterminer les valeurs de x_{rt} , \dot{n}_{rt} et \dot{n}_{BP} vérifiant les bilans suivants :

$$\dot{n}_{BP} + \dot{n}_{rt} = \dot{n}_m \quad (6.1)$$

$$0,21\dot{n}_{BP} + x_{rt}\dot{n}_{rt} = 0,18\dot{n}_m \quad (6.2)$$

$$(6.3)$$

TABLE 6.1 – Paramètres de fibres testés.

L (m)	d_{int}/d_{ext} (μm)	$alpha$
0,20	300 / 443	3,7
0,25	350 / 582	2,7
0,30	450 / 812	2,4
0,35	550 / 976	2,2
0,40	650 / 1070	2,0
0,45	750 / 1110	1,9
0,50	850 / 1200	1,8

qui peut se réécrire de la façon suivante :

$$\dot{n}_{rt} = \dot{n}_m - \dot{n}_{BP} \quad (6.4)$$

$$\dot{n}_{BP} = \frac{\dot{n}_m(x_m - x_{rt})}{0,21 - x_{rt}} \quad (6.5)$$

$$(6.6)$$

Il est de plus indispensable que le couple (x_{rt}, \dot{n}_{rt}) permettent de retrouver en entrée de membrane une teneur en oxygène égale à 0,21. Nous procédons par essais successifs en faisant varier la valeur de x_{rt} selon un schéma dichotomique dont les bornes initiales sont 10^{-5} et 0,18.

6.4 Exemple de dimensionnement de la membrane

Le moteur considéré est un moteur Diesel Renault de type K9K (équipant par exemple certains Scénic). Nous avons travaillé sur deux séries de points de fonctionnement, des points de pleine charge et des points de la zone de dépollution¹. Pour les calculs, chacun de ces points est défini par la pression de suralimentation et le débit d'admission d'air (Fig. 6.4).

Une étude paramétrique est réalisée sur la longueur, le diamètre interne et la sélectivité des fibres creuses avec les points de pleine charge. Pour chaque sélectivité, les perméabilités de l'oxygène et de l'azote qui sont associées sont obtenue en utilisant la limite supérieure proposée de Robeson (Fig. 2.6). Les paramètres initialement testées sont présentées Table 6.1.

Les valeurs limites de diamètres de fibres ont été fixées sur la base des différentes valeurs que nous avons pu rencontrer dans la littérature au cours de notre étude. Les longueurs limites de fibre ont été choisies arbitrairement en jugeant qu'un module excédant 50 cm de long ne pourrait être facilement implanté sur un véhicule.

Le jeu de paramètres permettant d'obtenir le meilleur compromis entre perte de charge et débit de fuite (c'est à dire le débit "perdu" via le perméat) est recherché pour les points de pleine charge. Il nous est cependant rapidement apparu que la

1. Les points de la zone de dépollution correspondent à des points de charge partielle à partir desquels il est possible de d'extrapoler le cycle NMVEG

6.4. EXEMPLE DE DIMENSIONNEMENT DE LA MEMBRANE

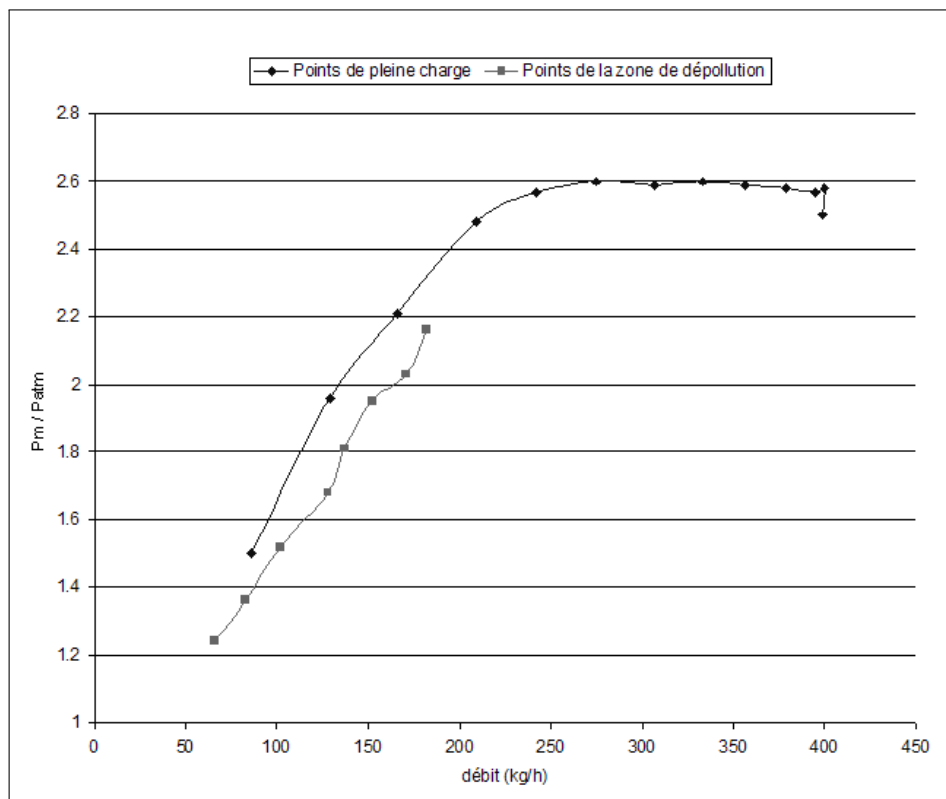


FIGURE 6.4 – Points d'essais du moteur en pleine charge et dans la zone de dépollution.

recherche de ce compromis n'était pas nécessairement le critère le plus pertinent. Nous souhaitions réaliser un dimensionnement avec les organes, et en particulier le compresseur, disponibles de série sur le moteur K9K. Un compresseur est caractérisé par le champ de débits et de pressions qu'il peut délivrer (Fig. 6.5). En l'absence de membrane, tous les points de fonctionnement du moteur s'inscrivent dans ce champ.

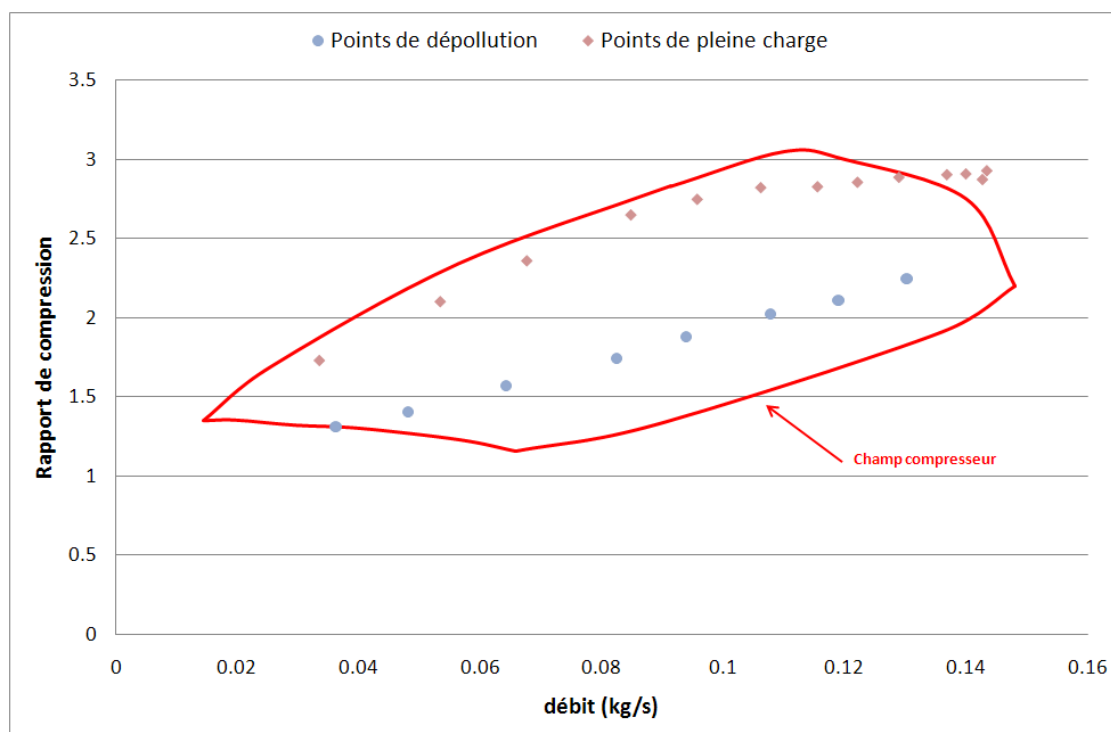


FIGURE 6.5 – Positionnement des débits et pressions à fournir pour des points de pleine charge et de dépollution dans le champ de pressions et de débits du compresseur.

Dans ces conditions, nous avons reconsidéré notre critère de sélection et retenu que le meilleur choix portait sur la membrane qui induisait des pertes de charge et de débits compatibles avec le champ de pressions et de débits du compresseur. Nous ne sommes pas parvenu à trouver une membrane qui permette de conserver tous les points de pleine charge à l'intérieur de ce champ et avons donc retenu celle qui en excluait le plus petit nombre (Fig. 6.5). Ainsi, les paramètres optimaux obtenus correspondent à une longueur de fibre de 38 cm, un diamètre interne de $350 \mu\text{m}$, une sélectivité de 3,3 et une perméabilité de l'oxygène associée de 1000 barrer. Un module composé de telles fibres nécessitera 12 527 fibres, ce qui, pour une compacité de l'empilement des fibres de 0,5 et un diamètre externe de $582 \mu\text{m}$, représentera un module de 9,2 cm de diamètre. Les caractéristiques des fibres déterminées sont conservées pour répéter le calcul sur les points de la zone de dépollution. Le module obtenu comporte alors 50 674 fibres pour un diamètre de 18,5 cm. La pression disponible apparaît comme le paramètre déterminant en ce qui concerne le diamètre du module pour une application automobile où débit et pression d'alimentation varient de concert. Que ce soit pour les points de pleine charge autant que pour ceux

de la zone de dépollution, le point dimensionnant correspond au point présentant la pression la plus basse. Ainsi, pour traiter 66 kg/h avec 1,24 bar de pression (premier point de dépollution Fig. 6.4), il faut un module contenant quatre fois plus de fibres que pour traiter 82 kg/h avec une pression de 1,50 bar. Notons que les points de dépollution conduisent à des pressions et des débits qui restent à l'intérieur du champ de fonctionnement du compresseur (Fig. 6.5).

Nous avons alors décidé de conserver ces paramètres de membrane et de travailler avec les points de la zone dépollution introduits précédemment pour essayer de déterminer numériquement la surconsommation induite par le système membranaire. Il ne serait en effet pas possible d'effectuer ce travail sur la série de points de pleine charge puisque le compresseur ne pourrait pas fournir les débits et les pressions nécessaires.

6.5 Méthode de calcul de la surconsommation

Nous allons maintenant présenter le travail mené pour tenter d'estimer la surconsommation que pourrait induire un système membranaire.

6.5.1 Présentation de GT Power

GT-Power est un outil de simulation avancée utilisé par les motoristes, les constructeurs et les fournisseurs automobiles pour l'analyse d'une large gamme de problèmes concernant l'étude des groupes motopropulseurs. Cet outil est destiné aux simulations de fonctionnement en régime stationnaire ou transitoire et s'applique à tous les types de moteur à combustion interne.

GT-Power repose sur des modèles mono-dimensionnels de dynamique des gaz décrivant les écoulements et les transferts de chaleur dans les tubes et les autres composants du groupe moto-propulseur (échangeurs, raccords...). Ainsi, GT-Power résout simultanément l'équation de continuité, l'équation de la quantité de mouvement et l'équation de conservation de l'énergie. Cette description mono-dimensionnelle implique que les grandeurs sont moyennées sur la section courante.

La combustion dans les cylindres est modélisée via l'un des cinq modèles pré-définis :

- le profil de combustion peut être imposé. Ce mode est utilisable lorsque la pression sur le cylindre est connue : une loi pré-définie permet alors d'accéder au dégagement de chaleur,
- le modèle de moteur à allumage commandé,
- le modèle de moteur à injection directe,
- le modèle de moteur à allumage commandé avec flamme turbulente,
- le modèle de moteur Diesel à injection directe

Ces différents modèles sont décrits en détail dans la manuel d'utilisation de GT-Power [122]. Nous utiliserons pour notre étude le modèle imposant le profil de combustion.

La construction d'un modèle se fait à partir de l'environnement GT-ISE (Interactive Simulation Environment). Cet environnement propose des *calques* ("templates" en anglais) pour chaque type d'objets. Un calque est caractérisé par un certain

CHAPITRE 6. ÉTUDE DE L'IMPLANTATION D'UN DISPOSITIF MEMBRANAIRE SUR UN VÉHICULE DIESEL

	ENTREE MOTEUR	MEMBRANE		BY-PASS	INTEGRALITE DU SYSTEME						
		ENTREE	SORTIE		débit à compresseur (kg/h)	débit entrée moteur / débit à compresseur	perte de charge (mbar)	pression à délivrer (bar)	Nombre de fibres		
	régime (tr/min)	P sural (bar)	débit (kg/h)	débit (kg/h)	débit (kg/h)	débit (kg/h)	débit à compresseur (kg/h)	débit entrée moteur / débit à compresseur		perte de charge (mbar)	pression à délivrer (bar)
Points de dépollution	1250	1.24	66	130	66	0	130	50.7%	-70	1.31	
	1500	1.36	83	115	24	58	173	48.0%	-46	1.41	
	1750	1.52	102	149	19	82	231	44.1%	-52	1.57	
	2000	1.68	128	190	21	106	297	43.1%	-61	1.74	
	2250	1.81	137	223	22	115	338	40.5%	-68	1.88	
	2500	1.95	152	260	24	128	388	39.2%	-75	2.03	
	2750	2.03	171	284	27	144	428	39.9%	-81	2.11	
3000	2.16	182	314	26	154	469	38.8%	-85	2.25		
Points de pleine charge	1250	1.50	82	121	82	0	121	68.0%	-203	1.73	12527
	1500	1.96	129	103	39	90	192	66.9%	-157	2.10	
	1750	2.20	164	121	42	122	244	67.5%	-176	2.36	
	2000	2.47	208	146	49	159	305	68.2%	-199	2.65	
	2250	2.55	241	163	60	181	345	70.0%	-218	2.75	
	2500	2.61	274	181	73	201	382	71.7%	-238	2.82	
	2750	2.58	307	205	96	211	416	73.8%	-266	2.83	
	3000	2.59	329	222	111	218	439	74.8%	-285	2.86	
	3250	2.60	351	242	129	222	464	75.6%	-304	2.89	
	3500	2.58	378	273	159	219	492	76.8%	-333	2.90	
3750	2.57	389	287	172	217	504	77.2%	-349	2.91		
4000	2.58	400	299	182	218	516	77.5%	-358	2.93		
4250	2.50	400	321	208	192	513	77.9%	-374	2.87		

FIGURE 6.6 – Résultats obtenus avec les points de pleine charge et de dépollution.

nombre de champs vierges à renseigner. Par exemple, le calque d'un tube possède trois champs correspondant à son diamètre, à sa longueur et à sa température pariétale. En fixant ces trois paramètres, un objet, "tube1", est créé.

Il existe ainsi des calques pour tous les types de composant intervenant dans les groupes moto-propulseurs.

Les éléments de connections sont utilisés pour connecter deux objets entre eux : une connection entre deux éléments où circule un fluide est généralement un plan caractérisé par un coefficient d'écoulement. Il existe également des connecteurs mécaniques.

6.5.2 Modèle GT-Power utilisé

Le modèle GT-Power disponible au sein de l'équipe Prototypes, Mesures et Essais de Renault correspond à un moteur K9K. Ce modèle est calé pour un fonctionnement sur les points de pleine charge du moteur. Une capture d'écran de l'assemblage des différents objets est présentée Figure 6.7.

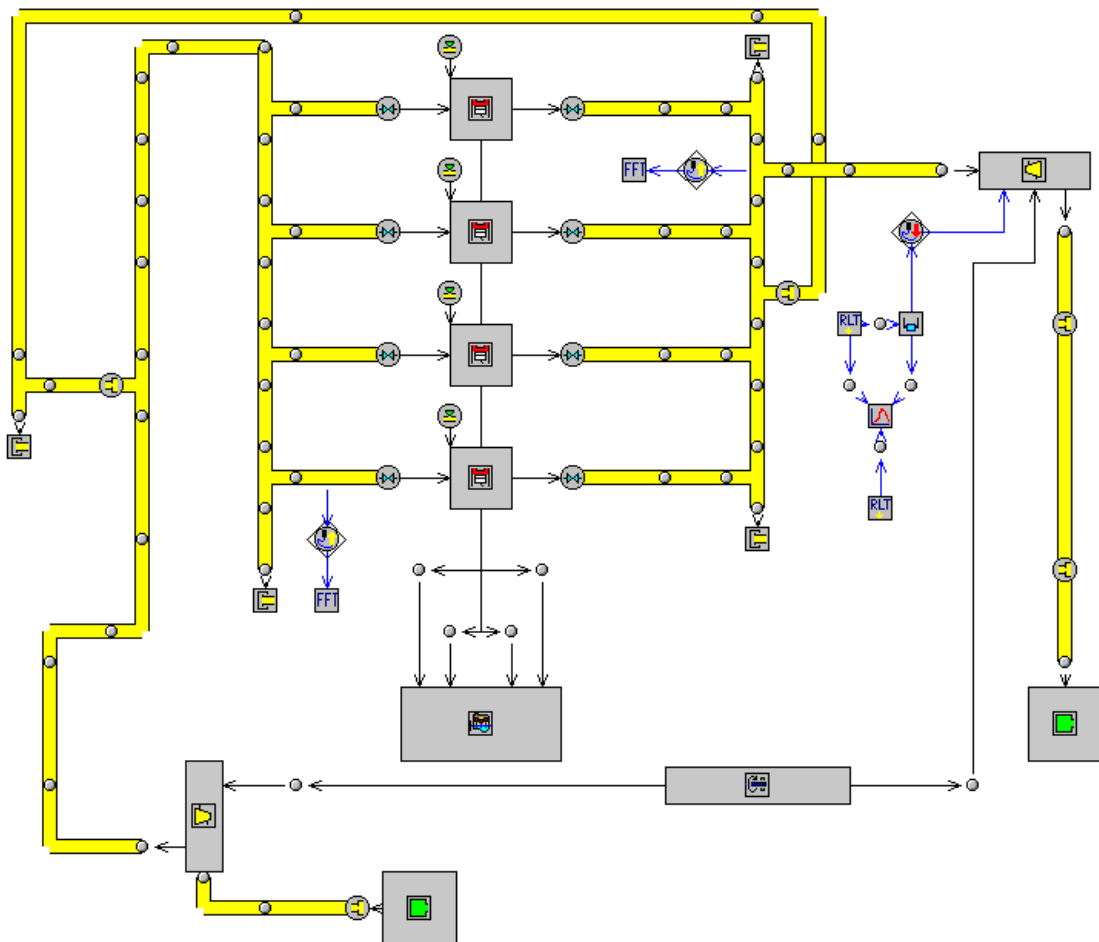


FIGURE 6.7 – Modèle GT-Power du moteur K9K.

Pour chaque point de fonctionnement du moteur pour lequel le calcul est effectué, une quarantaine de grandeurs, tels que le taux d'EGR, le taux de remplissage, le couple ou la consommation en carburant, sont obtenus. Le calcul est répété sur une succession de cycles du moteur (dénommés "périodes" dans le logiciel) jusqu'à atteindre la valeur de pression de suralimentation cible (Fig. 6.8). Cette cible correspond à la pression de suralimentation expérimentale. Une régulation est effectuée via un régulateur à action proportionnelle intégrale et dérivée (PID) (Fig. 6.9) qui présente comme consigne la valeur des essais, comme mesure la valeur calculée par GT Power et comme commande la position du rack turbine². A chaque période de calcul, la position des ailettes de la turbine est donc modifiée (Fig. 6.8). La turbine est une turbine à géométrie variable. Son taux de fermeture (Rack position, sur la figure 6.8) est égal à 1 quand elle est complètement fermée.

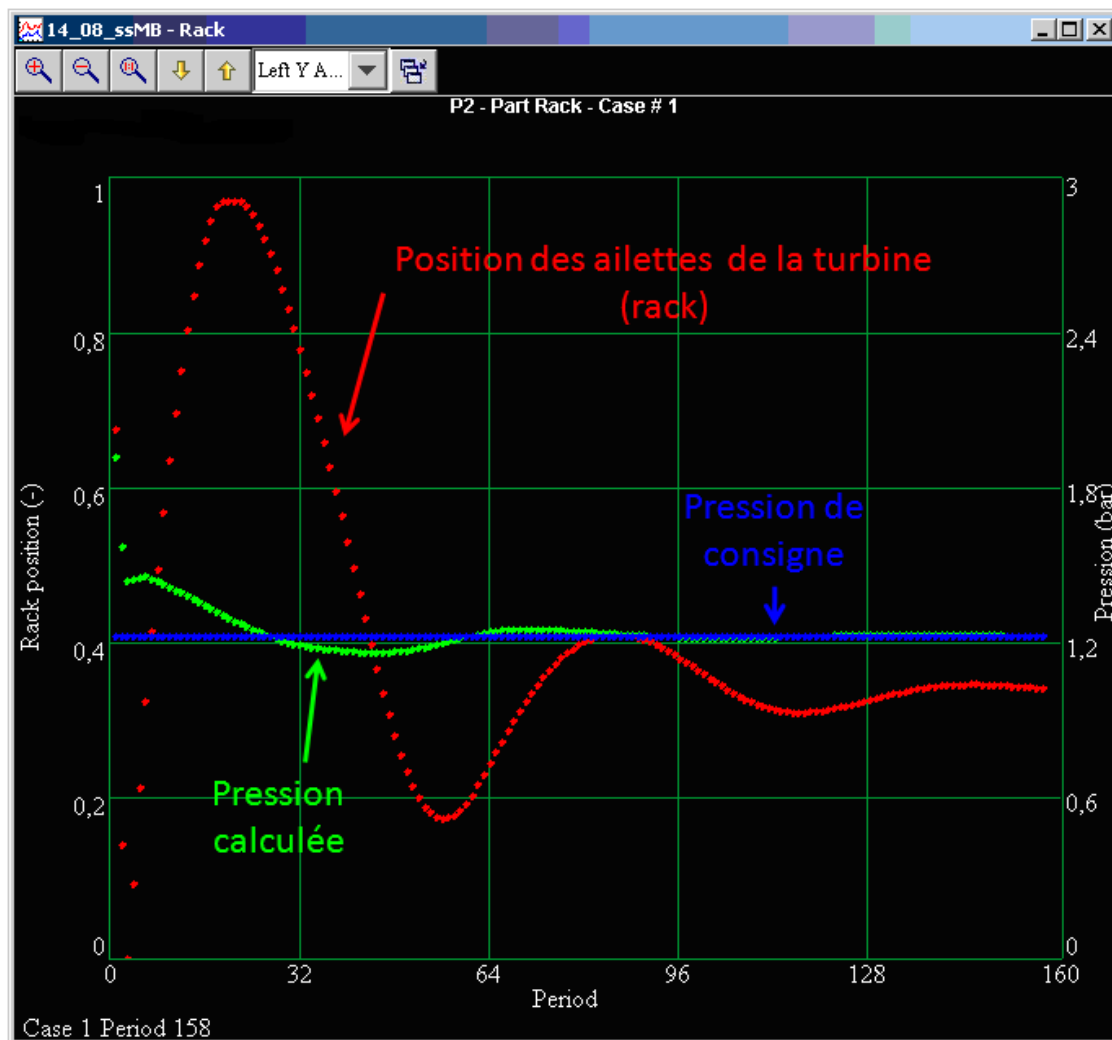


FIGURE 6.8 – Stabilisation de la pression de suralimentation autour de sa cible.

2. rack turbine : position des ailettes permettant de faire passer plus ou moins de débit dans la turbine à géométrie variable du turbo-compresseur

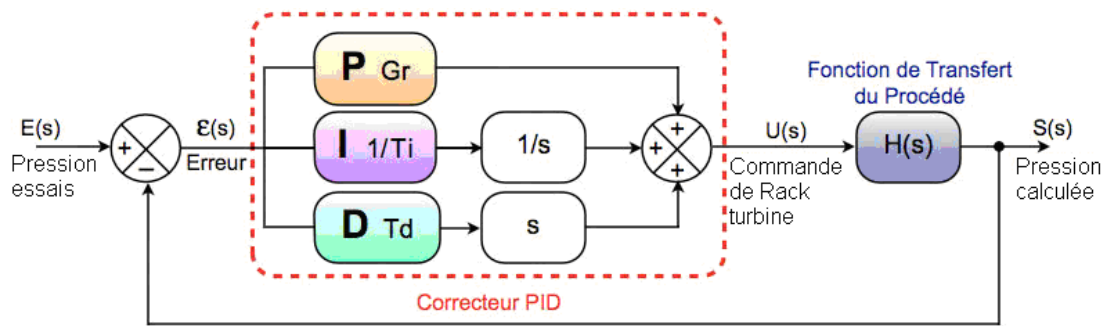


FIGURE 6.9 – Régulateur PID.

6.5.3 Recalage du modèle

Le modèle initial étant calé sur des essais en pleine charge, il a fallu procéder à son recalage sur les points de la zone de dépollution. Ce recalage n'a été effectué que de façon partielle et porte uniquement sur trois paramètres : le taux d'EGR, le remplissage et la consommation spécifique.

6.5.3.1 Recalage du taux d'EGR

Lorsque le moteur fonctionne hors de la zone de dépollution, aucune stratégie de recirculation des gaz d'échappement n'est mise en place. Ce n'est plus le cas dans la zone de dépollution. Lors du recalage du modèle, la prise en compte du taux d'EGR est impérative compte tenu des pertes de performance liées à l'utilisation de l'EGR. Le taux d'EGR est défini de la façon suivante :

$$\text{Taux d'EGR (\%)} = \frac{\dot{m}_{\text{gaz brûlé}}}{\dot{m}_{\text{gaz imbrûlé}} + \dot{m}_{\text{gaz brûlé}}} \times 100 \quad (6.7)$$

Ce recalage se fait en jouant sur le diamètre de la vanne EGR du modèle via un PID plus lent que pour la régulation de la pression de suralimentation. Le recalage obtenu est satisfaisant (Fig. 6.10)

6.5.3.2 Recalage du remplissage

Le remplissage corrigé correspond au rapport du volume d'air frais introduit dans la chambre sur le volume de la chambre, dans les conditions de pression et de température du collecteur d'admission. L'utilisation d'EGR dégrade ce paramètre puisque moins d'air frais est admis.

6.5.3.3 Recalage de la consommation spécifique

La consommation spécifique désigne la consommation en carburant d'un moteur en fonction de la puissance développée et de la durée pendant laquelle celle-ci est développée. Elle est notée *CSE* et s'exprime en g/kWh.

$$CSE = \frac{\dot{m}_{\text{carb}}}{\text{Puissance}} \quad (6.8)$$

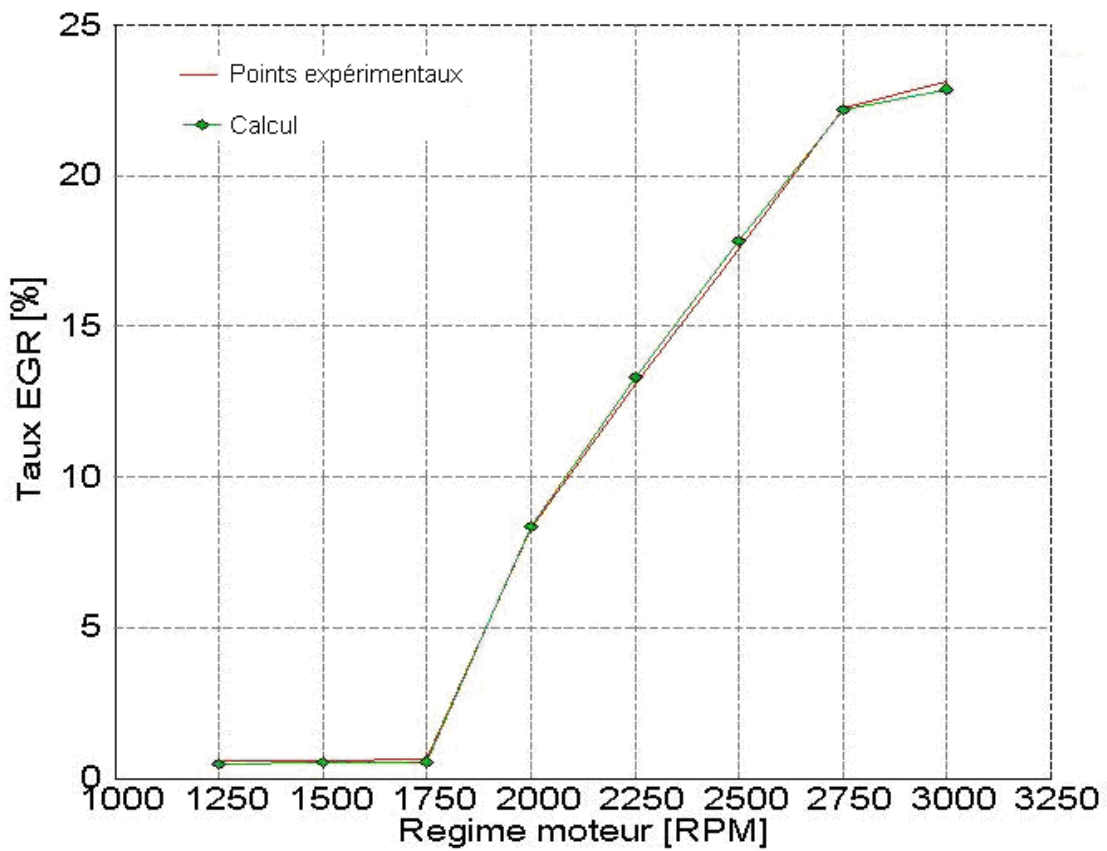


FIGURE 6.10 – Premier recalage du taux d'EGR.

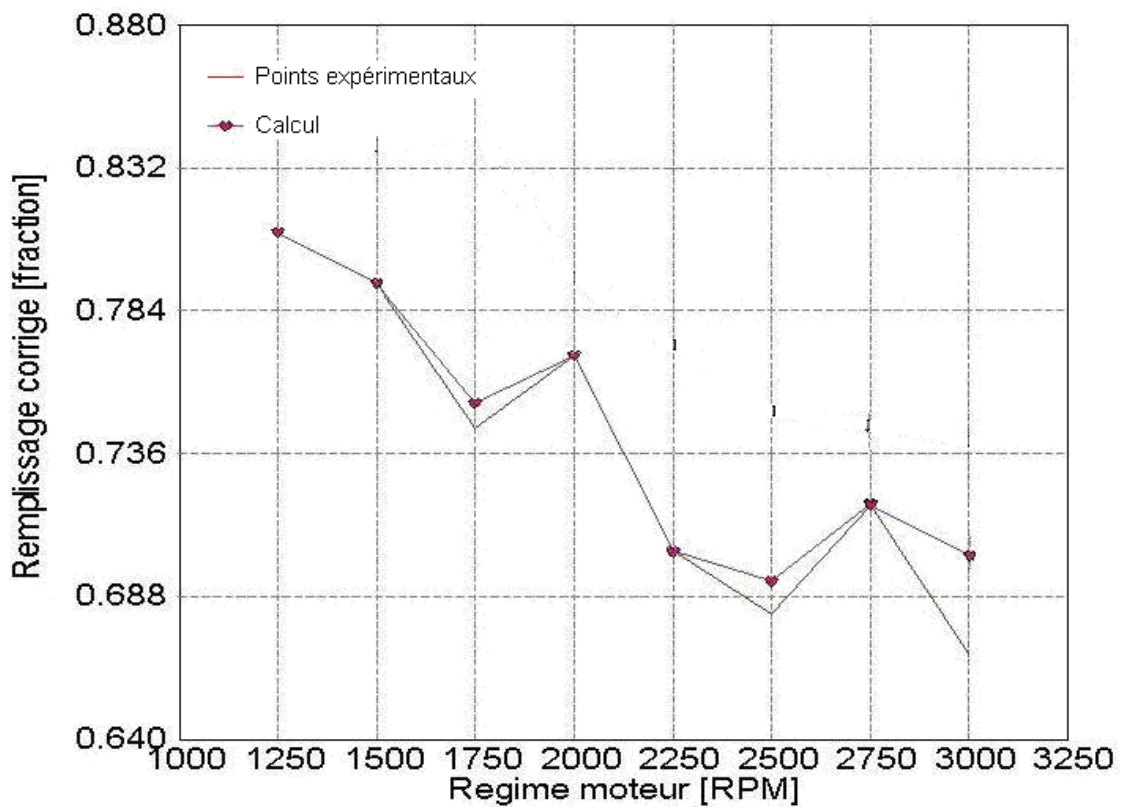


FIGURE 6.11 – Recalage du remplissage.

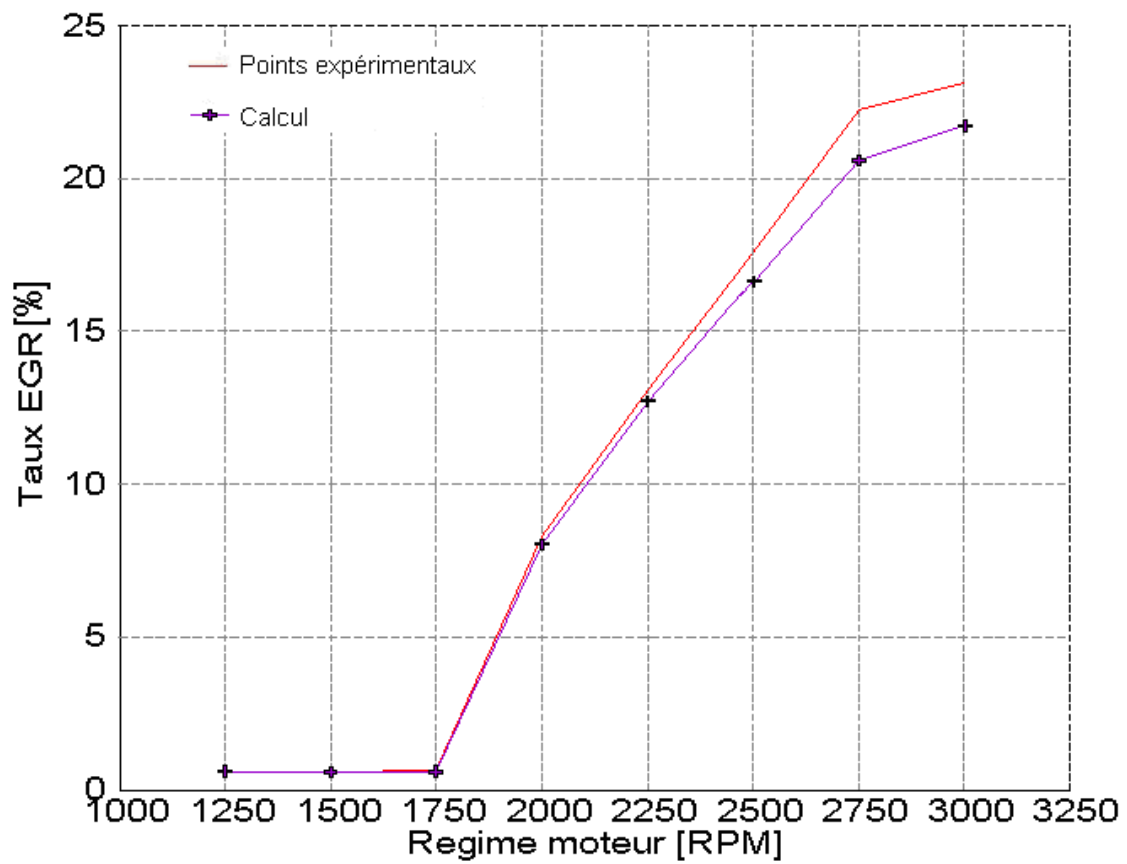


FIGURE 6.12 – Second recalage du taux d'EGR.

Le recalage de ce paramètre se fait en ajustant les coefficients d'échanges thermiques de la chambre de combustion lorsque les soupapes sont fermées. En effet, en diminuant la chaleur transférée de la chambre vers l'extérieur, on récupère davantage de travail sur le piston. Le recalage obtenu est présenté Figure 6.13. La modification

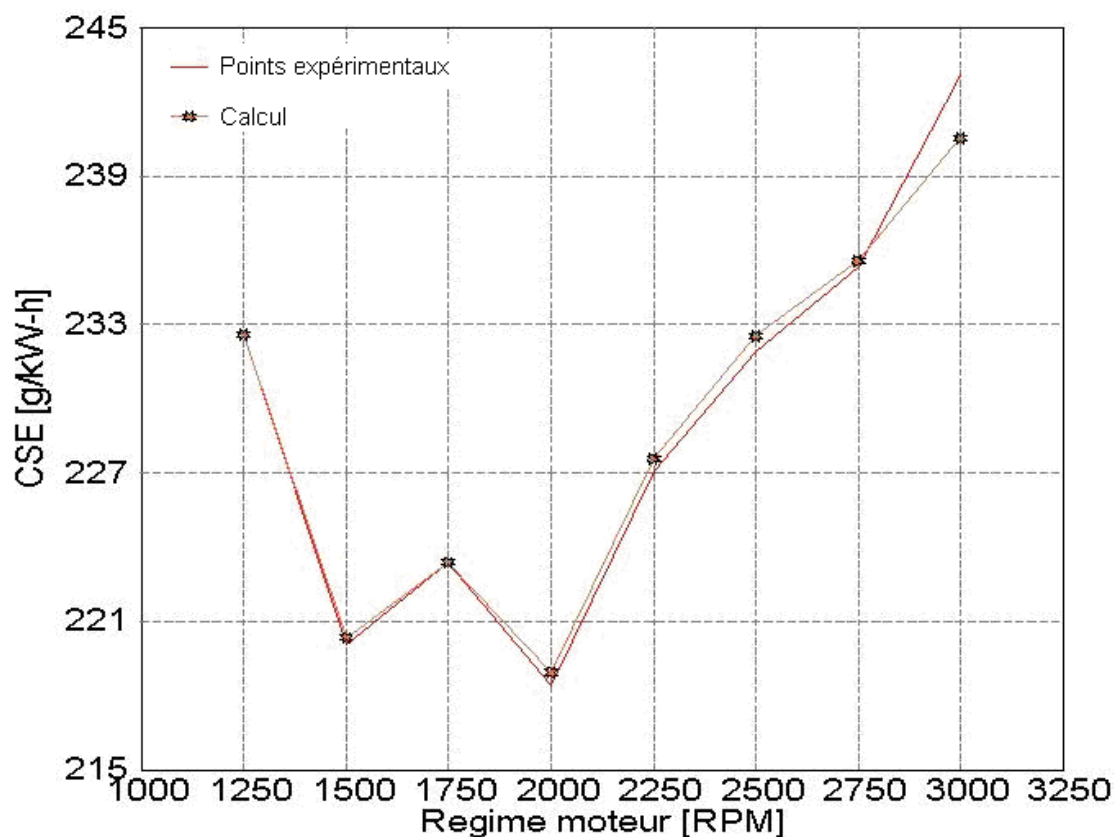


FIGURE 6.13 – Recalage de la CSE.

de ce paramètre n'impacte sensiblement ni le remplissage ni le taux d'EGR.

Le modèle est à présent recalé sur les points de la zone de dépollution. Le système membranaire peut donc être introduit et est représenté par une perte de charge, un débit de fuite et une composition d'air modifié.

6.6 Résultats

Pour étudier l'impact du système membranaire nous avons procédé en deux étapes. Dans un premier temps nous avons simplement modifié la composition de l'air admis dans le moteur pour observer l'effet de ce changement sur la consommation en carburant. Nous avons ensuite voulu dans un deuxième temps, mesurer l'impact de la perte de charge et de la fuite de débit sur la consommation en carburant. La modification de composition de l'air se fait directement en changeant la composition de l'air ambiant dans les paramètres du modèle. Le débit de fuite et la perte de charge peuvent être pris en compte en ajoutant les modules adéquats dans

le modèle GT Power. Le débit de fuite est simplement précisé pour chaque point. La définition de l'élément de perte de charge requiert comme données d'entrée une tabulation de débits et des pertes de charge associées.

Tout d'abord, nous avons réalisé une simulation en remplaçant l'air non dopé par un mélange formé de 82 %_{vol} d'azote et 18 %_{vol} d'oxygène. Les résultats obtenus concernant la consommation spécifique sont présentés Figure 6.14. En faisant

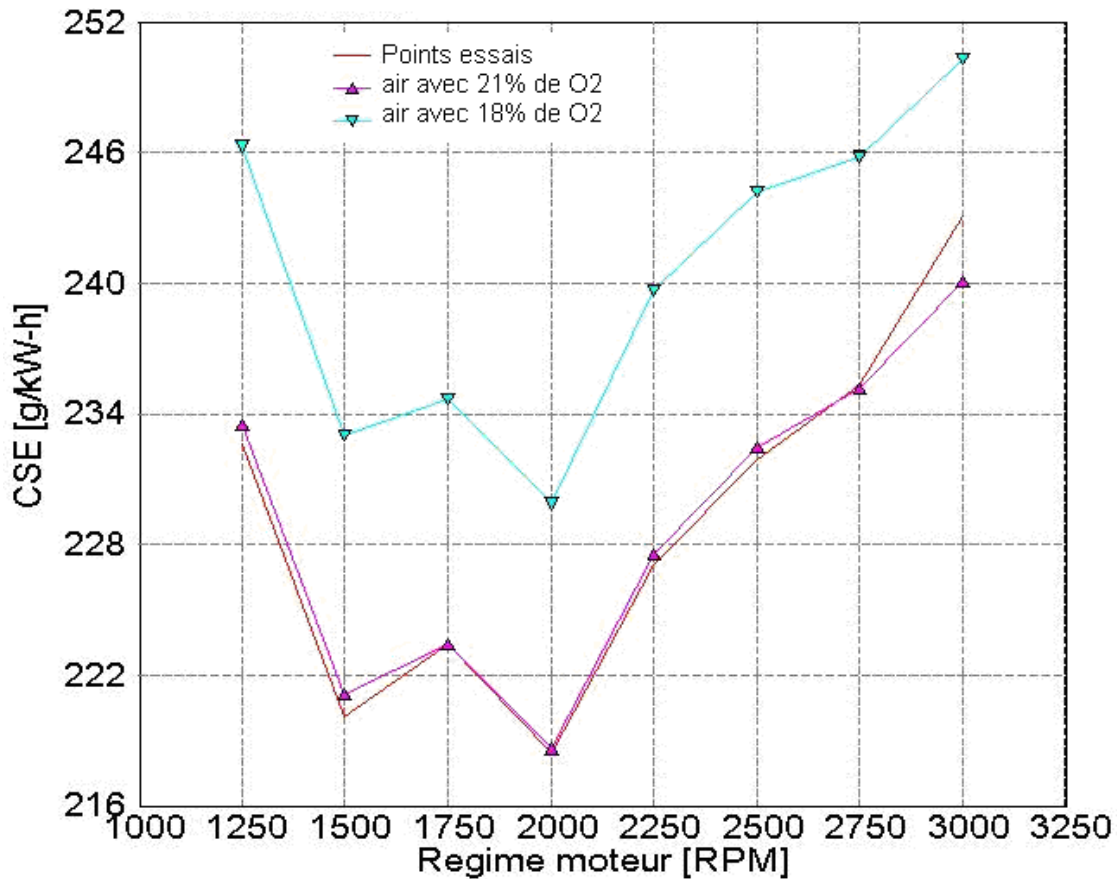


FIGURE 6.14 – Modification de la consommation observée pour de l'air contenant 18 % d'oxygène.

l'hypothèse que les propriétés thermodynamiques de l'air dopé en azote varient de façon négligeable par rapport à l'air non dopé, la loi de dégagement de chaleur utilisée devrait rester valable. Dans ces conditions, nous obtenons une augmentation de CSE de près de 5 % traduisant un rendement dégradé du moteur. Cette consommation en carburant plus importante n'avait pas été observée lors des calculs réalisés à l'aide du logiciel DARS (Chap. 5). Cette différence provient du fait que le modèle de combustion utilisé avec DARS représentait une combustion homogène, ce qui n'est pas le cas dans le modèle de combustion intégré à GT-Power. La surconsommation obtenue avec GT-Power est donc plus représentative de la réalité physique que celle obtenue avec DARS.

Pour voir l'impact de la perte de charge et du débit de fuite générés par la mem-

brane, nous nous sommes replacés dans des conditions d'**air non dopé**. L'utilisation de l'air non dopé nous a semblé judicieuse afin d'observer uniquement les effets de la perte de charge et de débit sur la consommation de carburant. En d'autres termes, nous avons précédemment quantifié la surconsommation due à la dégradation de la combustion et nous cherchons maintenant à déterminer la surconsommation imputable à l'effort supplémentaire demandé au turbo-compresseur. La perte de charge et le débit de fuite ont été ajoutés grâce aux objets appropriés disponibles dans GT-ISE (Fig. 6.15).

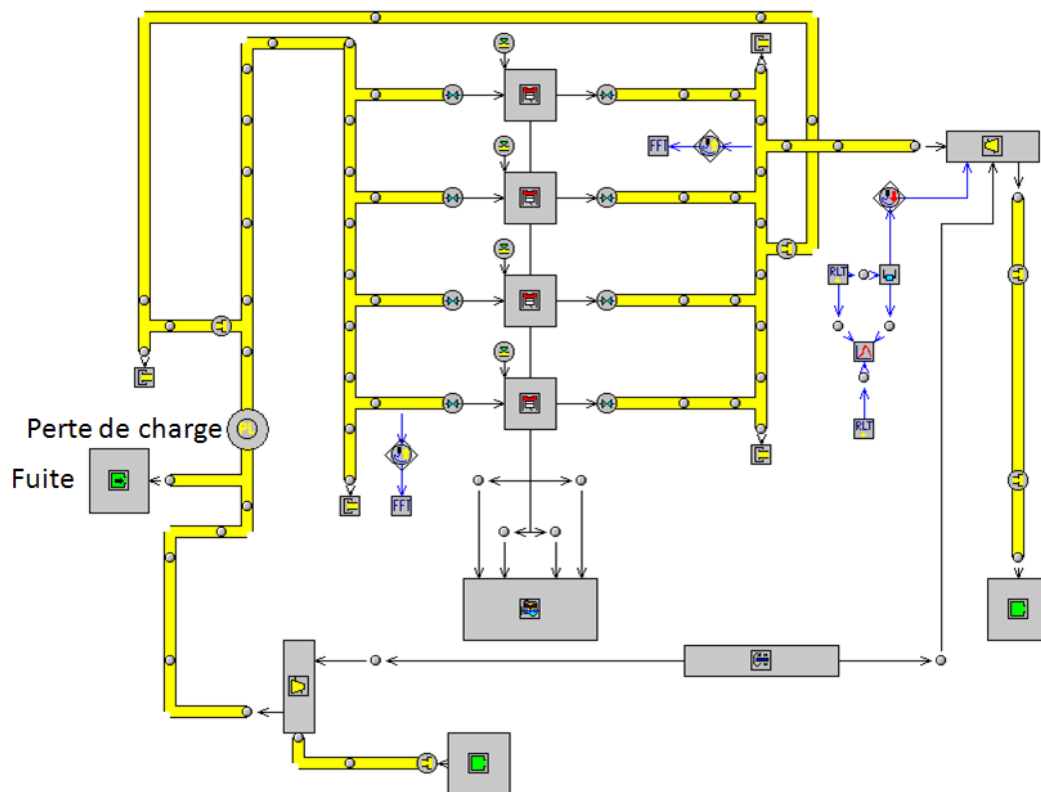


FIGURE 6.15 – Modèle GT-Power du moteur K9K comportant le système membranaire.

Nous ne sommes pas parvenu à obtenir une solution convergée autrement qu'en fixant manuellement la quantité de carburant injectée. Pour parvenir à nos fins, nous avons d'abord fermé la vanne EGR pour avoir un rendement du moteur le plus élevé possible. La quantité de carburant injectée a alors été modifiée manuellement par le biais d'un curseur. Une fois la pression de suralimentation stabilisée, la vanne EGR a été progressivement ouverte afin de retrouver le taux initial d'EGR. L'augmentation de la quantité de carburant injecté permet de libérer davantage d'enthalpie qui est alors disponible pour la turbine. Pour un régime de 1250 tr/min avec un taux d'EGR de 0,5 %, il est nécessaire d'injecter quatre fois plus de carburant que la normale. Pour un régime de 2500 tr/min où le taux d'EGR est de 17 %, il n'a pas été possible d'atteindre une pression de suralimentation stabilisée. Nous en avons conclu que le paramètre limitant est l'énergie reçue par la turbine : il semble en effet que

le dégagement de chaleur soit insuffisant pour transmettre à la turbine l'enthalpie requise pour qu'elle satisfasse les besoins énergétiques du compresseur.

6.7 Conclusion

Les résultats obtenus par voie numérique ont mis en évidence que l'implantation du système de séparation membranaire n'est actuellement pas envisageable sur le moteur Diesel Renault K9K en raison de l'insuffisance de pressions et/ou de débits délivrés par le turbo-compresseur pour compenser les pertes engendrées par le dispositif. Retenons comme ordre de grandeur que pour un régime de 3000 tr/min, une pression de suralimentation de 2,16 bar et un débit d'air de 182 kg/h, le dispositif génère 85 mbar de pertes de charge et 287 kg/h de perte de débit. Une modification de la suralimentation pourrait éventuellement être envisagée en adaptant au mieux le compresseur pour permettre à la membrane de fonctionner tout en garantissant un débit et une pression d'alimentation suffisants au moteur. Notons également que la voie de la double suralimentation en série (Fig. 6.16), actuellement en développement, pourrait apporter une réponse satisfaisante puisque ce procédé permet d'obtenir dès les plus bas régimes des débits et des pressions importants.

La consommation de carburant obtenue avec de l'air dopé à 82 %_{vol} en azote s'est avérée supérieure de 5 % à celle normalement relevée avec de l'air non dopé.

Afin de poursuivre l'étude en s'affranchissant des contraintes imposées par le turbo-compresseur, des essais sur un moteur moto-cylindre seront réalisés par Renault en 2010. Le compresseur utilisé dans ce cas de figure étant un compresseur annexe, entièrement découplé du fonctionnement du moteur, la pression de suralimentation sera librement fixée. La surconsommation pourra alors être estimée expérimentalement.

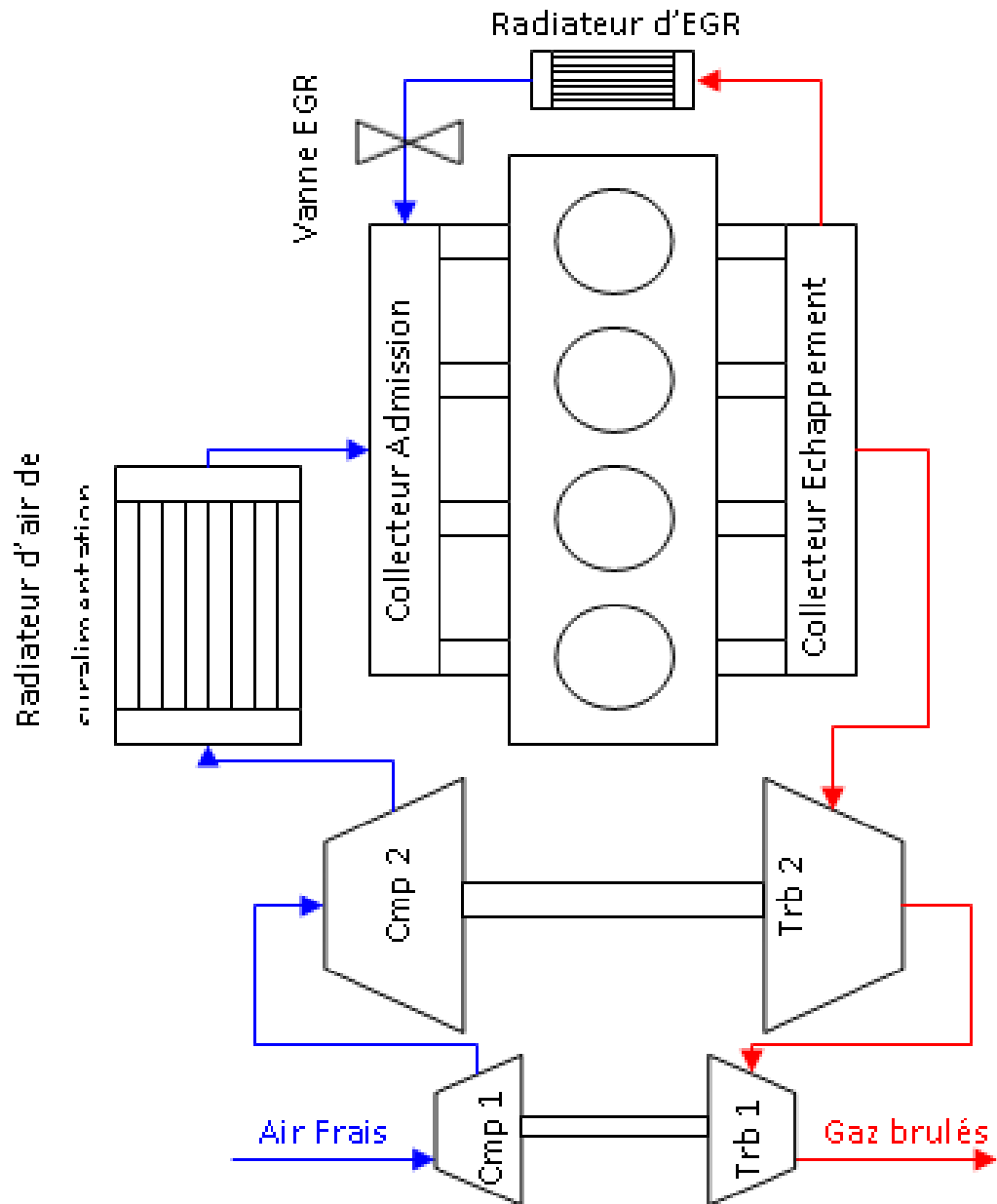


FIGURE 6.16 – Moteur avec une double suralimentation en série.

*CHAPITRE 6. ÉTUDE DE L'IMPLANTATION D'UN DISPOSITIF
MEMBRANAIRE SUR UN VÉHICULE DIESEL*

Conclusion générale et perspectives

Ces travaux ont permis d'étudier une méthode de réduction des quantités d'oxydes d'azote émises par les moteurs Diesel qui consiste à enrichir en azote l'air admis dans la chambre de combustion. Cet enrichissement est réalisé à l'aide d'un module membranaire de perméation gazeuse qui se compose de plusieurs centaines à plusieurs milliers de fibres creuses assemblées au sein d'une calandre. Notre étude s'est articulée autour de trois grands axes :

1. la modélisation et l'étude des modules membranaires de perméation gazeuse,
2. l'étude qualitative des effets du dopage de l'air à l'azote sur les émissions d'oxydes d'azote,
3. le dimensionnement numérique d'un système membranaire adapté au moteur d'un véhicule commercial et l'estimation de la surconsommation qu'induirait ce système.

La modélisation des modules membranaires a été réalisée de deux manières différentes. Le premier outil de simulation développé est un modèle macroscopique en géométrie monodimensionnelle et applicable uniquement pour un fonctionnement en régime stationnaire. Il s'appuie sur la théorie des réacteurs idéaux du génie de la réaction chimique. Les écoulements dans les fibres et dans la calandre du module sont supposés être de type piston et les résistances au transfert d'espèces liées à la diffusion en phase gazeuse sont négligées. La perte de charge à l'intérieur des fibres est calculée par la loi de Hagen-Poiseuille. Une correction de cette dernière est effectuée afin de prendre en compte les vortex de Dean induits par l'enroulement éventuel des fibres. La perméabilité (au sens de de Darcy) de la calandre est calculée à partir d'une loi de Carman-Kozeny dérivée par Happel pour un réseau de cylindres parallèles. La perméation des gaz à travers la membrane est décrite par le modèle de solution-diffusion des gaz dans les polymères.

Ce modèle a été utilisé pour comparer les schémas d'écoulement contre-courant, co-courant et courants croisés d'un module. Il en ressort que pour de petites modifications de la composition de l'air, les trois schémas sont équivalents. Nous avons également pu montrer que dans les conditions du problème, les pertes de charge dans la calandre pouvaient être négligées. Ce modèle s'est avéré bien refléter une série de mesures expérimentales extraite de la littérature. Nous avons enfin présenté l'utilité de ce modèle en tant qu'outil pour le dimensionnement d'une membrane en fonction des pré-requis d'une application.

Le second modèle est un modèle microscopique qui décrit les mécanismes de transfert dans une fibre unique et la portion de la calandre qui l'entoure. Le mo-

dèle s'appuie sur la résolution, dans chaque compartiment (fibre et portion de calandre) de l'équation de continuité, des équations de Navier-Stokes et de l'équation de convecto-diffusion de l'oxygène en géométrie axisymétrique. Le transport d'espèces dans le support poreux de la fibre creuse est décrit par une équation de convecto-diffusion obtenue par prise de moyenne volumique. Ce modèle est applicable en régime transitoire. Le comportement hydrodynamique en régime stationnaire de ce modèle s'avère en excellent accord avec la solution analytique de Yuan et Finkelstein.

Un dispositif expérimental permettant de générer des rampes de pression et de débit en entrée d'un module membranaire et de mesurer en temps réel sa réponse a été mis en place au laboratoire. Le module utilisé a été fourni par la société CMS.

Nous avons tout d'abord travaillé en régime stationnaire. Les perméances de l'azote et de l'oxygène ont été déterminées à l'aide d'essais en gaz purs. Ces essais ont été répétés à différentes températures ce qui nous a permis d'accéder aux coefficients de la loi d'Arrhénius décrivant les variations des perméances en fonction de la température. Dans un deuxième temps, nous avons utilisé le dispositif pour enrichir de l'air en azote. Les essais ont été réalisés de manière à obtenir des abaques reliant le taux de coupe, le rapport des pressions de part et d'autre de la membrane et la teneur en oxygène dans le rétentat.

Ces résultats nous ont permis de calibrer les coefficients de perméance utilisés dans le modèle pour le module étudié. Cette calibration revient à utiliser une perméance pour l'oxygène correspondant à 81% de la valeur obtenue par la loi d'Arrhénius précédemment déterminée. La simulation des expériences à l'aide des deux modèles montre une très bonne représentativité à la fois pour les débits de perméat et de rétentat et les teneurs en oxygène.

La validation expérimentale du modèle bi-dimensionnel en régime transitoire n'a pu être effectuée en raison d'un temps de réponse insuffisant de la part des analyseurs d'oxygène. Nous avons néanmoins simulé l'une des expériences réalisées en régime transitoire.

L'influence du dopage en azote sur la combustion et l'émission d'oxydes d'azote a été étudié à l'aide du logiciel de cinétique chimique DARS. Le modèle utilisé suppose la combustion homogène du carburant et nous avons choisi comme carburant modèle le *n*-heptane.

Cette étude nous a permis de confirmer numériquement l'impact positif du dopage à l'azote sur la réduction des émissions d'oxydes d'azote. De plus, nous avons observé que ce bénéfice n'impactait pas les émissions de CO₂ et de CO.

Nous avons mis en évidence par ailleurs que l'azote supplémentaire introduit par le dopage intervenait directement sur l'intensité des réactions conduisant à la formation des espèces azotées dont font partie les NO_x. Étant donné que moins d'oxygène est disponible pour participer à la formation des NO_x, la quantité d'azote qui réagit diminue lorsque le dopage augmente.

Une valeur limite de dopage apparaît dans le cas des travaux numériques et nous supposons que celle-ci doit correspondre à un apport stœchiométrique d'oxygène par rapport à la quantité de carburant injectée. Les quantités de carburant injecté variant d'un point moteur à un autre, les futurs travaux sur le sujet devront davantage s'atteler à cibler un rapport carburant/oxygène qu'un taux de dopage unique de

l'air d'admission. Nous n'avons cependant pas pu affiner cette proposition via la modélisation, faute de temps.

Le modèle mono-dimensionnel a été utilisé pour déterminer la taille du module nécessaire pour alimenter de façon optimale un moteur Diesel de type K9K en air dopé en azote à hauteur de 82%_{vol}. Il ressort de cette étude que, pour les points de la zone de dépollution de ce moteur, un module de 38 cm de longueur et de 18,5 cm de diamètre est requis. La membrane doit présenter une sélectivité de 3,3 pour une perméabilité de l'oxygène de 1000 barrer. La simulation du fonctionnement du moteur avec le logiciel GT Power indique que le dopage à un tel taux induit une surconsommation de l'ordre de 5 %. L'impact de la perte de charge et du débit de fuite induits par le système membranaire n'ont pu être calculés. Il s'avère en effet que l'effort supplémentaire exigé de la part du groupe turbo-compresseur pour pallier ces pertes de charge et de débit est incompatible avec ses performances.

Pour la poursuite des travaux nous préconisons les points d'amélioration suivants :

- concernant le dispositif expérimental :
 1. Il est important de mettre au point un protocole qui nous permettrait de valider le modèle bi-dimensionnel en régime instationnaire.
 2. Les pertes de charge méritent sans doute une meilleure caractérisation, l'ajout de capteurs de pression juste à l'entrée du module côté alimentation et directement à la sortie côté rétentat améliorerait certainement l'exactitude de la mesure de la perte de charge dans les fibres. Nous pouvons envisager également d'ajouter un capteur de pression à chaque extrémité de la calandre pour caractériser les pertes de charge dans ce compartiment. Une telle opération implique le perçage de la calandre et requiert l'accord du fournisseur auprès duquel la membrane est louée.
 3. Les coefficients de perméance des gaz purs pourraient être déterminés probablement avec une plus grande précision en effectuant une identification inverse à l'aide du modèle 1D.
- concernant la modélisation des modules :
 1. Le modèle 1D pourrait être perfectionné pour intégrer les aspects transitoires.
 2. Un modèle tri-dimensionnel transitoire, s'appuyant sur les résultats du modèle 2D de fibre unique et prenant en compte un fagot de fibres, pourrait s'avérer utile pour décrire les phénomènes hydrodynamiques ayant lieu pour les fibres situées au voisinage de la paroi de la calandre. En effet, pour ces dernières, l'hypothèse d'une enveloppe fluide présentant une surface libre n'est pas rigoureusement applicable.
- concernant les effets du dopage sur les quantités de NOx générées : une campagne d'essais sur banc moteur mono-cylindre prévue pour 2010 devrait fournir les données expérimentales qui font défaut pour une comparaison calcul /expérience.

- enfin, concernant l'estimation de la surconsommation induite par un module membranaire : les essais sur un moteur moto-cylindre pour lequel le compresseur est annexe et entièrement découplé du fonctionnement du moteur, permettront de s'affranchir des contraintes de pression. L'impact du taux de dopage sur la consommation pourra ainsi être mesuré ainsi que les pressions et les débits supplémentaires à fournir.

Annexe A

Nombres adimensionnels

Nombre de Reynolds. Turbulence des écoulements Un écoulement ayant un mouvement régulier et ordonné est dit laminaire. Si le déplacement est irrégulier et que des variations de vitesse se superposent à la vitesse moyenne d'écoulement, on parle alors d'écoulement turbulent. Pour une conduite cylindrique, le nombre de Reynolds Re est défini par [123] :

$$Re = \frac{\rho v d_i}{\eta} \quad (\text{A.1})$$

où v est la vitesse de l'écoulement, ρ la masse volumique du fluide, d_i le diamètre du tube et η la viscosité dynamique. La transition vers la turbulence se fait aux alentours de $Re \sim 2300$.

Nombre de Mach. Incompressibilité des écoulements Un écoulement est incompressible si sa masse volumique ne varie que faiblement avec la pression ou la température. Le plus souvent les gaz sont traités comme des fluides compressibles. Néanmoins, aux faibles vitesses d'écoulement, c'est à dire lorsque le nombre de Mach est petit, l'écoulement peut être considéré comme incompressible.

Le nombre de Mach est défini comme le rapport de la vitesse du fluide v à la vitesse locale des perturbations acoustiques (célérité du son) c [123] :

$$Ma = \frac{v}{c} \quad (\text{A.2})$$

La célérité du son traduisant l'agitation thermique, elle s'exprime de la façon suivante pour un gaz parfait :

$$c = \sqrt{\frac{\gamma * R_{GP} * T}{M}} = \sqrt{\frac{\gamma P}{\rho}} \quad (\text{A.3})$$

où γ est le coefficient de Laplace (1.4 pour l'air) et M la masse molaire du gaz (.029 kg/mol pour l'air) Le nombre de Mach mesure donc la capacité du gaz à propager les ondes de pressions : s'il est très petit, les variations de pression sont compensées par l'agitation thermique. L'écoulement est alors presque incompressible. On considère en pratique que pour un nombre de Mach inférieur à 0.3, l'écoulement est incompressible.

Nombre de Peclet. Couche de Polarisation Le phénomène de polarisation résulte de l'accumulation de l'espèce la moins perméable à l'interface de la membrane générant ainsi un gradient de concentration localisé dans une couche limite. Cela entraîne une diminution de la force motrice pour l'espèce la plus perméable mais améliore le passage de l'espèce la moins perméable. Au final, la séparation est moins efficace qu'en l'absence de couche de polarisation. En d'autres termes, un flux de diffusion, créé par le gradient de concentration dans la couche limite, va s'opposer au transport convectif. Bhattacharya et Hwang [80] ont proposé une corrélation entre le nombre de Peclet et l'existence d'une couche de polarisation pour différents procédés membranaires et en particulier pour la séparation de gaz. Le nombre de Peclet Pe représente le rapport du transfert convectif au transfert diffusif et s'exprime classiquement de la façon suivante :

$$Pe = \frac{Lv}{D} \quad (\text{A.4})$$

Les auteurs en proposent une définition modifiée :

$$Pe = \frac{k_1}{D/\delta} - 1 \quad (\text{A.5})$$

où k_1 est le coefficient de transfert total dans la couche de polarisation et δ_{CL} est l'épaisseur de la dite couche. Dans le cas où k_1 et D/δ sont du même ordre de grandeur, c'est à dire lorsque la diffusion est seule responsable du transfert de matière, le nombre de Peclet tend alors vers 0. Les auteurs indiquent que, pour les opérations de séparation de mélanges gazeux, cette équivalence est toujours vérifiée sauf dans le cas d'un gaz présentant une très grande perméabilité [80].

Annexe B

Calcul des propriétés de transport des gaz η et D

Les propriétés de transport des gaz telles que la viscosité ou le coefficient de diffusion d'un mélange de gaz varient avec la température et la composition. La théorie cinétique des gaz permet de calculer ces grandeurs de façon satisfaisante (à mieux que 1 % près), sous réserve de travailler aux pressions modérées. Par pressions modérées, on entend que la pression et la température réduites au point critique, P^+ et T^+ , vérifient la relation suivante [124] :

$$P^+ \leq 0.061T^+ - 0.003 \quad (\text{B.1})$$

avec $P^+ = P/P_c$ et $T^+ = T/T_c$. Cette relation n'est valable que si $0.5 < T^+ < 4.5$. A titre d'exemples, les pressions de limite de validité à des températures usuelles sont données pour l'azote et l'oxygène Table B.1.

La viscosité et la diffusivité massique sont calculées dans le potentiel de Lenard-Jones [125].

Viscosité. La viscosité dynamique η d'un corps pur est donnée par l'équation de Chapman-Enskog : (Eq. B.2).

$$[\eta]_1 \times 10^6 = 2,6693 \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}(T^*)} \quad (\text{B.2})$$

où :

$$\eta = \text{viscosité du gaz en kg/(m.s)} \quad (\text{B.3})$$

$$T = \text{température en K} \quad (\text{B.4})$$

$$T^* = \text{température réduite} = k_B T / \epsilon \quad (\text{B.5})$$

$$M = \text{masse molaire en kg/mol} \quad (\text{B.6})$$

$$\sigma = \text{diamètre de collision en \AA} \quad (\text{B.7})$$

$$\epsilon/k_B = \text{paramètre dans le potentiel de Lenard-Jones en K} \quad (\text{B.8})$$

Pour l'estimation de l'intégrale de collision $\Omega^{(2,2)*}$ nous avons utilisé la méthode proposée par Hirschfelder & al. [125]. Nous invitons le lecteur à se reporter au texte

TABLE B.1 – Pression limite d’application de la théorie cinétique des gaz pour l’azote et l’oxygène dont les pressions et les températures critiques sont respectivement 34 bar(a) et -147°C, et 50.43 bar(a) et -118.6°C [52].

T (°C)	0	15	25	50	70
$P_{O_2}^{lim}$ (bar(a))	5.3	5.6	5.8	6.3	6.7
$P_{N_2}^{lim}$ (bar(a))	4.4	4.6	4.8	5.2	5.5

original, cependant l’intégrale de collision peut être plus simplement évaluée par :

$$\Omega_{12}^{(2,2)*} = 1.16145(T^*)^{-0.14874} + 0.52487 \exp(-0.73320T^*) + 2.16178 \exp(-2.43787T^*) \quad (B.9)$$

Le calcul de la viscosité du mélange de deux gaz fait intervenir une viscosité de mélange idéale, définie par :

$$[\eta_{12}]_1 \times 10^7 = 266,93 \frac{2M_1M_2T/(M_1 + M_2)}{\sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(2,2)*}(T_{12}^*)} \quad (B.10)$$

où :

$$T_{12}^* = \text{température réduite} = k_B T / \epsilon_{12} \quad (B.11)$$

$$\sigma_{12}, \epsilon_{12}/k_B = \text{diamètre de collision et paramètre dans le potentiel de Lenard-Jones} \quad (B.12)$$

La viscosité du mélange est alors obtenue par :

$$\frac{1}{[\eta_{\text{mélange}}]_1} = \mathbf{X}_\eta \left(\frac{1 + (\mathbf{Y}_\eta / \mathbf{X}_\eta)}{1 + \mathbf{Z}_\eta} \right) \quad (B.13)$$

pour :

$$\mathbf{X}_\eta = \frac{x_1^2}{[\eta_1]_1} + \frac{2x_1x_2}{[\eta_{12}]_1} + \frac{x_2^2}{[\eta_2]_1} \quad (B.14)$$

$$\mathbf{Y}_\eta = \frac{3}{5} A_{12}^* \left(\frac{x_1^2}{[\eta_1]_1} \frac{M_1}{M_2} + \frac{2x_1x_2}{[\eta_{12}]_1} \frac{(M_1 + M_2)^2}{4M_1M_2} \frac{[\eta_{12}]_1^2}{[\eta_1]_1[\eta_2]_1} + \frac{x_2^2}{[\eta_2]_1} \frac{M_2}{M_1} \right) \quad (B.15)$$

$$\mathbf{Z}_\eta = \frac{3}{5} A_{12}^* \left(x_1^2 \frac{M_1}{M_2} + 2x_1x_2 \left(\frac{(M_1 + M_2)^2}{4M_1M_2} \left(\frac{[\eta_{12}]_1}{[\eta_1]_1} + \frac{[\eta_{12}]_1}{[\eta_2]_1} \right) - 1 \right) \right) \quad (B.16)$$

$$+ \frac{3}{5} A_{12}^* \left(x_2^2 \frac{M_2}{M_1} \right) \quad (B.17)$$

où :

$$A_{12}^* = \Omega_{12}^{(2,2)*} / \Omega_{12}^{(1,1)*} \quad (B.18)$$

L’intégrale de collision $\Omega_{12}^{(1,1)*}$ est également calculée selon la la méthode proposée par Hirschfelder & al. [125]. Elle peut cependant s’estimer de la manière suivante :

$$\Omega_{12}^{(1,1)*} = 1.06036(T^*)^{-0.1561} + 0.19300 \exp(-0.47635T^*) \quad (B.19)$$

$$+ 1.03587 \exp(-1.52996T^*) + 1.76474 \exp(-3.89411T^*) \quad (B.20)$$

Dans le cadre du modèle mono-dimensionnel nous avons utilisé un calcul plus "léger" de la viscosité par la formule de Sutherland pour un mélange de n composants :

$$\eta_{\text{mélange}} = \sum_{i=1}^n x_i \eta_i / \left(x_i + \sum_{j=1, j \neq i}^n x_j \Phi_{ij} \right) \quad (\text{B.21})$$

$$\text{avec } \Phi_{ij} = \left(8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right)^{-1/2} \left(1 + \sqrt{\frac{\eta_i}{\eta_j}} \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{1/4} \right)^2 \quad (\text{B.22})$$

Coefficient de diffusion. Le coefficient de diffusion d'un mélange binaire est donné par [125] :

$$[D_{12}]_1 = 0,0026280 \frac{\sqrt{T^3 (M_1 + M_2) / 2M_1 M_2}}{P \sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(1,1)*} T_{12}^*} \quad (\text{B.23})$$

où :

$$P = \text{pression en atm} \quad (\text{B.24})$$

$$T_{12}^* = \text{température réduite} = k_B T / \epsilon_{12} \quad (\text{B.25})$$

$$\sigma_{12}, \epsilon_{12} / k_B = \text{diamètre de collision et paramètre dans le potentiel de Lenard-Jones} \quad (\text{B.26})$$

Annexe C

Méthode des volumes finis

C.1 Méthode des volumes finis

Notre système se trouve donc décrit par des équations différentielles qu'il convient de pouvoir résoudre. La méthode présentée a été largement décrite par S.V. Patankar [103]. Nous n'en rappelons ici que les principaux points.

Par soucis de simplification, nous considérerons pour commencer que la variable d'intérêt ϕ est fonction d'une seule variable indépendante z

C.1.1 Généralités sur les méthodes numériques

C.1.1.1 Objectif

La solution numérique d'une équation différentielle se compose d'un jeu de paramètres à partir duquel on peut bâtir la distribution de la variable dépendante ϕ . On peut exprimer ϕ sous la forme d'un polynôme en z ,

$$\phi = a_0 + a_1z + a_2z^2 + a_3z^3 + \dots + a_mz^m \quad (\text{C.1})$$

et utiliser une méthode numérique pour trouver les coefficients a_i . On peut ainsi évaluer ϕ en tout point z en remplaçant les coefficients a_i par leurs valeurs dans l'équation(C.1). Étant donné que les valeurs des a_i ne présentent pas d'intérêt en elles-même et que les résultats visés sont les valeurs que prend ϕ en fonction de z , on ne peut s'affranchir de l'étape de substitution. Il apparaît alors pertinent d'utiliser une méthode qui ne ferait intervenir comme variables que les valeurs de ϕ en un nombre de points donné. On va donc, par le biais d'un algorithme de calcul, résoudre les équations différentielles du problème seulement pour ce nombre limité de points qui définissent le maillage du domaine de calcul.

C.1.1.2 La discrétisation

En ne considérant que des points particuliers du domaine de calcul, on transforme en valeurs discrètes l'information continue contenue dans les équations différentielles du problème. On a donc discrétisé la distribution de ϕ . Autrement dit, à partir des équations différentielles du problème continu initial, on dérive des équations algébriques, dites équations discrétisées, s'appliquant uniquement aux points

du maillage. Cela implique de faire des hypothèse sur la façon dont peut varier ϕ entre deux points du maillage. On admet le plus souvent un profil linéaire par morceaux (fig. C.1). Ainsi, la valeur de ϕ à un noeud du maillage n'influence la distribution d' ϕ que dans son voisinage immédiat. Plus la distance entre deux points

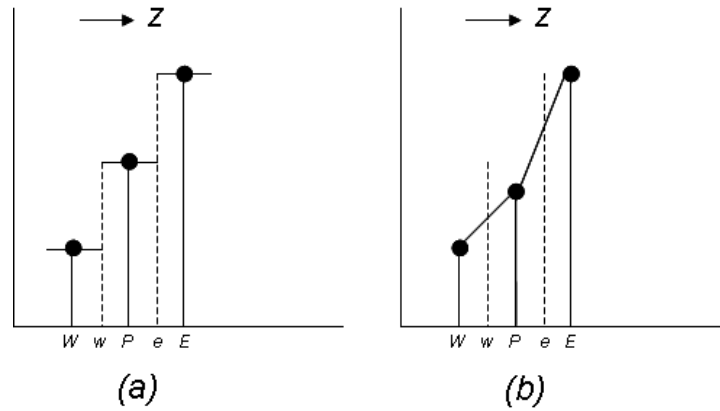


FIGURE C.1 – Deux profils simples. (a) par paliers ; (b) linéaire par morceaux

de maillage sera petite moins l'erreur commise par interpolation sera grande. Il en découle qu'en raffinant le maillage (i.e. en augmentant le nombre de point de discrétisation), les solutions obtenues à partir des équations discrétisées tendent vers les solutions exactes des équations différentielles continues.

Pour une équation différentielle particulière, il existe autant d'équations discrétisées que de manières de réaliser la discrétisation (i.e. d'interpoler les variables entre deux points du maillage). Néanmoins, sous réserve que le nombre de points de maillage soit suffisant, elles doivent toutes tendre vers la même solution.

C.1.2 Obtention des équations discrétisées

Pour discrétiser les équations différentielles, il existe différentes formulations telles que :

- la formulation en séries de Taylor
- la formulation variationnelle
- la méthode des résidus pondérés
- les volumes finis, qui découle de la méthode des résidus pondérés.

Nous ne décrivons ici que les deux dernières méthodes.

C.1.2.1 Méthode des résidus pondérés

Soit l'équation différentielle suivante :

$$L(\phi) = 0 \tag{C.2}$$

On suppose que $\bar{\phi}$ est une solution approchée de forme polynômiale dont les coefficients sont à déterminer

$$\bar{\phi} = a_0 + a_1z + a_2z^2 + \dots + a_mz^m \tag{C.3}$$

L'utilisation de $\bar{\phi}$ dans l'équation (C.2) produit le résidu R

$$R = L(\bar{\phi}) \quad (\text{C.4})$$

que l'on va chercher à minimiser. Considérons l'intégrale sur le domaine de travail

$$\int WRdz = 0 \quad (\text{C.5})$$

où W est une fonction de pondération. En utilisant différentes fonctions W on peut générer le nombre d'équations algébriques nécessaire pour évaluer les coefficients a_i . Ces équations, dont les inconnues sont les coefficients a_i , sont résolues pour déterminer la solution approchée, $\bar{\phi}$, de l'équation différentielle. Il existe plusieurs variantes de la procédure dépendant du type de fonction de pondération utilisée.

La pondération la plus simple correspond à $W = 1$. On peut alors générer le nombre nécessaire d'équations aux résidus pondérés en divisant le domaine de calcul en sous-domaines, appelés volumes de contrôle, et en prenant pour un domaine à la fois, $W = 1$ dans le volume de contrôle et $W = 0$ à l'extérieur. Cette méthode impose que l'intégrale du résidu soit nulle sur chaque volume de contrôle.

C.1.2.2 Méthode des volumes finis

Principe Nous venons de voir que la méthode des volumes de contrôle était un cas particulier de la méthode des résidus pondérés. Par une partition sans recouvrement, l'espace de calcul est divisé en un certain nombre de volumes contrôle indépendants de telle sorte qu'il n'y est qu'un seul et unique volume de contrôle entourant chacun des points du maillage. Les équations différentielles du problème sont intégrées sur chacun de ces volumes. Les valeurs de ϕ entre deux points adjacents, nécessaires à ce calcul, sont interpolées par des profils linéaires par morceaux.

L'équation discrétisée ainsi obtenue satisfait le principe de continuité dans le volume de contrôle défini tout comme l'équation différentielle originale satisfaisait ce principe pour un volume (de contrôle) infinitésimal. L'intérêt majeur de cette méthode de discrétisation réside d'ailleurs dans le fait que quelque soit le degrés de raffinement du maillage, la conservation de quantités telles que la masse, le moment ou l'énergie est toujours vérifiée.

Notons que la solution retenue à la fin du calcul doit être vue comme strictement discrète et ne s'appliquant qu'aux points du maillage. Les interpolations et les profils utilisés intermédiairement ne doivent pas être perçus comme autre chose que des artifices de calcul. Il est d'ailleurs tout à fait possible de ne pas utiliser la même interpolation pour les différents termes d'une équation différentielle.

Regardons à présent comment cette méthode peut être mise en oeuvre.

Mise en oeuvre sur un exemple simple de diffusion Considérons un phénomène diffusif unidimensionnel décrit par :

$$\frac{d}{dz} \left(\Gamma \frac{d\omega}{dz} \right) + S = 0 \quad (\text{C.6})$$

Maillage Pour domaine 1D, le partitionnement revient à diviser le domaine de calcul en plusieurs segments. Le volume de contrôle sera donc $\Delta z * 1 * 1$. Considérons un point P et ses voisins immédiats E , situé à l'est de P , et W , situé à l'ouest de P (fig.C.2) Les faces du volume de contrôle associé à P représentées en pointillés, sont

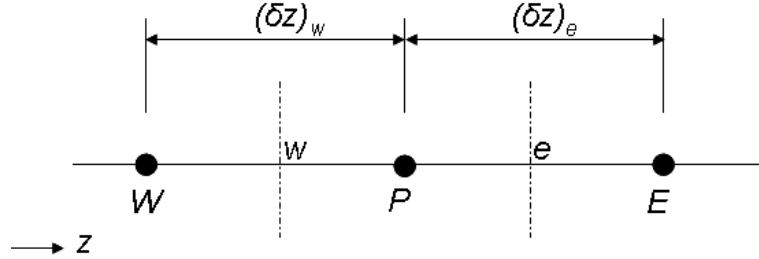


FIGURE C.2 – Maillage en 1D

désignées respectivement par e et w . L'intégration de (C.6) sur ce volume conduit à :

$$\left(\Gamma \frac{d\omega}{dz} \right)_e - \left(\Gamma \frac{d\omega}{dz} \right)_w + \int_w^e S dz = 0 \quad (\text{C.7})$$

Interpolation de la concentration entre les points du maillage Pour poursuivre l'intégration de (C.7), il faut se donner un profil pour ω à l'intérieur du volume de contrôle. La solution la plus évidente consisterait à attribuer la valeur de ω en un point du maillage à l'ensemble du volume de contrôle (fig.C.1). Cette solution présente néanmoins l'inconvénient de ne pas être continue à travers les faces des volumes de contrôle. On préférera donc utiliser un profil linéaire par morceaux.

Equation discrétisée L'équation (C.7) s'intègre alors de la façon suivante pour donner l'équation de discrétisée :

$$\frac{\Gamma_e(\omega_E - \omega_P)}{(\delta z)_e} - \frac{\Gamma_w(\omega_P - \omega_W)}{(\delta z)_w} + \bar{S}\Delta z = 0, \quad (\text{C.8})$$

où \bar{S} est la valeur moyenne du terme source S sur l'ensemble du volume de contrôle. L'équation (C.8) est finalement réarrangée sous la forme :

$$a_P \omega_P = a_E \omega_E + a_W \omega_W + b \quad (\text{C.9})$$

avec :

$$\begin{aligned} a_E &= \frac{\Gamma_e}{(\delta z)_e} \\ a_W &= \frac{\Gamma_w}{(\delta z)_w} \\ a_P &= a_E + a_W \\ b &= \bar{S}\Delta z \end{aligned}$$

Linéarisation du terme source S Le terme source est généralement dépendant de la variable ω . On choisit d'exprimer la moyenne du terme source par une fonction affine :

$$\bar{S} = S_C + S_P \omega_P \quad (\text{C.10})$$

où S_C est la contribution constante de \bar{S} et S_P un coefficient. On suppose pour la linéarisation du terme source que ω_P s'applique sur l'ensemble du volume de contrôle. On n'utilise donc pas de profil linéaire par morceaux comme précédemment. L'équation (C.9) se trouve alors légèrement modifiée :

$$a_P \omega_P = a_E \omega_E + a_W \omega_W + b \quad (\text{C.11})$$

avec :

$$\begin{aligned} a_E &= \frac{\Gamma_e}{(\delta z)_e} \\ a_W &= \frac{\Gamma_w}{(\delta z)_w} \\ a_P &= a_E + a_P - S_P \Delta z \\ b &= S_C \Delta z \end{aligned}$$

Remarques

1. L'équation (C.9) peut être généralisée aux géométries 2D et 3D

$$a_P \omega_P = \sum_I a_I \omega_I + b \quad (\text{C.12})$$

où I désigne les points adjacents à P , la somme se faisant sur l'ensemble de ces points (quatre en 2D et six en 3D).

2. L'interpolation par un profil linéaire par morceau n'est pas la seule option, et d'autres interpolations sont possibles.
3. Une interpolation différente peut être utilisée pour chaque quantité. Γ_e sera par exemple estimé par la moyenne harmonique de Γ_P et de Γ_E
4. Si une variable intervient dans plusieurs termes d'une équation, il n'est pas non plus obligatoire de l'interpoler avec le même profil pour chacun des termes.

La méthode des volumes de contrôle présente donc un large éventails de formulations qui tendent toutes vers la même solution à condition que le nombre de points du maillage soit suffisant. Néanmoins, pour être acceptable, la formulation retenue doit toujours, même pour un maillage grossier, :

- être physiquement réaliste
- être globalement conservative

Ces contraintes, en introduisant des considérations physiques dans un traitement jusqu'ici mathématique, conduisent à formuler quelques règles à respecter lorsque qu'une équation est discrétisée.

Les quatre règles à respecter pour la discrétisation

1. **Continuité au niveau des faces des volumes de contrôle.** Le flux à travers une surface de contrôle séparant les volumes de contrôle de deux points adjacents doit avoir la même expression pour chacun de ces deux volumes.
2. **Coefficients de discrétisation positif.** Dans la plupart des cas, la valeur d'une variable ϕ en un point du maillage est influencée par les valeurs de cette variable aux points adjacents par le biais de phénomènes convecto-diffusifs. Par conséquent, toute chose égale par ailleurs, une augmentation de la valeur de ϕ en un point du maillage doit se traduire par une augmentation de ϕ au point(s) adjacent(s). Par exemple, dans l'équation (C.11), si ω_E augmente, ω_P doit aussi augmenter, ce qui signifie que a_E et a_P doivent être du même signe. Par commodité, les coefficients a_I sont choisis comme étant tous positifs.
3. **Coefficient directeur négatif dans la linéarisation du terme source** Dans l'équation (C.11), le terme a_P pourrait des valeurs négatives à cause de S_P . Il faut donc imposer que S_P soit inférieur ou égal à zéro pour s'affranchir de ce problème.
4. **Égalité entre le coefficient a_P est la somme des coefficients des points adjacents** En règle générale, les équations différentielles des problèmes traités font uniquement intervenir les dérivées de la variable non-indépendante ϕ . Si ϕ satisfait une équation différentielle donnée alors il en va de même pour $\phi + \text{constante}$. Il faut retrouver cette caractéristique dans l'équation discrétisée, c'est à dire que si la valeur de ϕ aux points adjacents est augmentée d'une constante, la valeur de ϕ en P doit augmenter de la même quantité. Par conséquent,

$$a_P = \sum_I a_I \quad (\text{C.13})$$

C.2 Discrétisation de l'équation de convection / diffusion

Lorsque le champ d'écoulement est caractérisé, c'est-à-dire que les champs de vitesses et de densités sont connus, il est possible de résoudre l'équation de convection diffusion :

$$\frac{\partial \rho \omega}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u} \omega) = \vec{\nabla} \cdot (\Gamma \vec{\nabla} \omega) + S \quad (\text{C.14})$$

qui est équivalente à :

$$\frac{\partial \rho \omega}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u} \omega - \Gamma \vec{\nabla} \omega) = S \quad (\text{C.15})$$

C.2.1 Travail préalable dans le cas d'un écoulement 1D

C.2.1.1 Solution exacte pour un régime stationnaire

Dans le cas d'un écoulement stationnaire unidimensionnel satisfaisant l'équation de continuité, et en considérant que Γ_{O_2} demeure constant, l'équation de convection

diffusion (C.15) se réduit à :

$$\frac{d}{dz}(\rho v \omega) - \frac{d}{dz} \left(\Gamma \frac{d\omega}{dz} \right) = 0 \quad (\text{C.16})$$

$$\Leftrightarrow \frac{d^2 \omega}{dz^2} - \frac{\rho v}{\Gamma} \frac{d\omega}{dz} = 0 \quad (\text{C.17})$$

Cette équation permet d'obtenir quelques résultats qui seront utiles pour la suite. Tout d'abord, elle peut être résolue facilement pour peu que l'on connaisse les conditions aux limites du problème. Si le domaine d'écoulement est défini par $0 \leq z \leq L$, on peut se donner par exemple $\omega(0) = \omega_0$ et $\omega(L) = \omega_L$. Il vient alors :

$$\frac{\omega - \omega_0}{\omega_L - \omega_0} = \frac{\exp\left(\frac{Pe z}{L}\right) - 1}{\exp(Pe) - 1} \quad (\text{C.18})$$

où l'on a défini le nombre de Peclet, Pe , tel que :

$$Pe = \frac{\rho v L}{\Gamma} \quad (\text{C.19})$$

C.2.2 Les différents schémas de discrétisation pour un écoulement unidimensionnel

C.2.2.1 Schéma des différences centrées

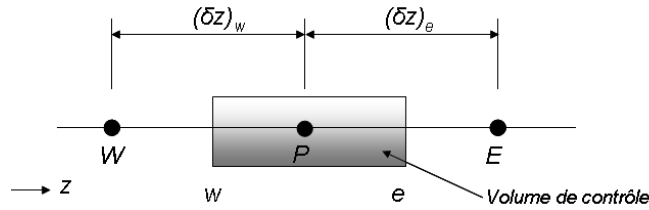


FIGURE C.3 – Volume de contrôle pour un problème 1D

L'intégration de (C.16) conduit à :

$$(\rho v \omega)_e - (\rho v \omega)_w = \left(\Gamma \frac{d\omega}{dz} \right)_e - \left(\Gamma \frac{d\omega}{dz} \right)_w \quad (\text{C.20})$$

Si l'on positionne les interfaces à mi-distance de deux points adjacents du maillage, on peut écrire :

$$\omega_e = \frac{1}{2}(\omega_P + \omega_E) \text{ et } \omega_w = \frac{1}{2}(\omega_P + \omega_W) \quad (\text{C.21})$$

En combinant (C.20) et (C.21), il découle :

$$\frac{1}{2}(\rho v)_e(\omega_E + \omega_P) - \frac{1}{2}(\rho v)_w(\omega_W + \omega_P) = \left(\frac{\Gamma_e(\omega_E - \omega_P)}{(\delta z)_e} \right) - \left(\frac{\Gamma_w(\omega_P - \omega_W)}{(\delta z)_w} \right) \quad (\text{C.22})$$

où le coefficient de diffusion Γ aux interfaces est assimilé à la moyenne harmonique des coefficients de diffusion aux deux points du maillage situés de part et d'autre de l'interface :

$$\Gamma_e = \frac{2\Gamma_P\Gamma_E}{\Gamma_P + \Gamma_E} \quad (\text{C.23})$$

En introduisant les formes compactes suivantes :

$$F = \rho v \text{ et } D = \frac{\Gamma}{\delta z} \quad (\text{C.24})$$

l'équation (C.22) se réduit à :

$$\frac{1}{2}F_e(\omega_E + \omega_P) - \frac{1}{2}F_w(\omega_W + \omega_P) = D_e(\omega_E - \omega_P) - D_w(\omega_P - \omega_W) \quad (\text{C.25})$$

soit encore :

$$\left(\frac{1}{2}(F_e - F_w) + D_e + D_w\right)\omega_P = \left(D_e - \frac{1}{2}F_e\right)\omega_E + \left(D_w + \frac{1}{2}F_w\right)\omega_W \quad (\text{C.26})$$

et finalement,

$$a_P\omega_P = a_E\omega_E + a_W\omega_W \quad (\text{C.27})$$

avec :

$$\begin{aligned} a_E &= D_e - \frac{1}{2}F_e \\ a_W &= D_w + \frac{1}{2}F_w \\ a_P &= a_E + a_W + (F_e - F_w) \end{aligned}$$

Quelques remarques :

- Si l'équation de continuité est respectée, $F_e = F_w$ et par conséquent, $a_P = a_E + a_W$
- D est nécessairement positif. En revanche, le terme convectif F_e peut prendre des valeurs négatives ce qui peut conduire à des coefficients de discrétisation négatifs, violant ainsi l'une des règles de bases.
- Dans le cas où il n'y pas de diffusion (i.e. D_e et D_w sont nuls), le coefficient a_P est égal à zéro et l'équation (C.27) ne peut plus être résolue par une méthode discrète, ni par la plupart des méthodes itératives.

Ce schéma de discrétisation n'étant pas assez fiable, on préférera en utiliser un meilleur parmi les suivants.

C.2.2.2 Schéma amont

Ce schéma propose une alternative à l'hypothèse définissant ω_i à l'interface i comme la moyenne de ω_I et ω_P . La traitement du terme diffusif reste inchangé par rapport à la méthode précédente, on fait par contre l'hypothèse que la valeur de ω à l'interface est égale à la valeur de ω au point de maillage situé en amont de la face. L'équation (C.20) s'écrit, en fonction du signe de F ,

$$\begin{aligned} &F_e\omega_P - F_w\omega_W = D_e(\omega_E - \omega_P) - D_w(\omega_P - \omega_W) \\ \text{ou } &F_e\omega_E - F_w\omega_P = D_e(\omega_E - \omega_P) - D_w(\omega_P - \omega_W) \end{aligned} \quad (\text{C.28})$$

L'équation de discrétisation peut alors être écrite :

$$a_P \omega_P = a_E \omega_E + a_W \omega_W \quad (\text{C.29})$$

avec :

$$\begin{aligned} a_E &= D_e + \max(-F_e, 0) \\ a_W &= D_w + \max(F_w, 0) \\ a_P &= a_E + a_W + (F_e - F_w) \end{aligned}$$

L'expression de a_P dans l'équation (C.29) ne permet pas d'avoir des coefficients négatifs garantissant ainsi des solutions physiquement valables.

C.2.2.3 Schéma exponentiel

Notons J le flux global, somme du flux de convection et du flux de diffusion :

$$J = \rho v \omega - \Gamma \frac{d\omega}{dz} \quad (\text{C.30})$$

• En combinant d'une part les équations (C.16) et (C.30), on obtient $\frac{dJ}{dz} = 0$ qui, une fois intégrée sur le volume de contrôle, conduit à :

$$J_e - J_w = 0, \quad (\text{C.31})$$

• D'autre part, la solution exacte (C.18) à l'interface e s'écrit :

$$\frac{\omega_e - \omega_0}{\omega_E - \omega_0} = \frac{\exp\left(\frac{Pe_e z}{(\delta z)_e}\right) - 1}{\exp(Pe_e) - 1} \quad (\text{C.32})$$

soit encore :

$$\omega_e = \frac{(\omega_E - \omega_P)(\exp\left(\frac{Pe_e z}{(\delta z)_e}\right) - 1)}{\exp(Pe_e) - 1} + \omega_P \quad (\text{C.33})$$

En introduisant cette équation dans l'équation (C.30), on obtient :

$$\begin{aligned} J_e &= F_e \left(\frac{(\omega_E - \omega_P)(\exp\left(\frac{Pe_e z}{(\delta z)_e}\right) - 1)}{\exp(Pe_e) - 1} + \omega_P \right) - \Gamma_e \frac{Pe_e}{(\delta z)_e} \frac{(\omega_E - \omega_P) \exp\left(\frac{Pe_e z}{(\delta z)_e}\right)}{\exp(Pe_e - 1)} \\ \Leftrightarrow J_e &= F_e \left(\frac{(\omega_E - \omega_P)(\exp\left(\frac{Pe_e z}{(\delta z)_e}\right) - 1)}{\exp(Pe_e) - 1} + \omega_P \right) - F_e \frac{(\omega_E - \omega_P) \exp\left(\frac{Pe_e z}{(\delta z)_e}\right)}{\exp(Pe_e - 1)} \\ \Leftrightarrow J_e &= F_e \left(\omega_P + \frac{\omega_P - \omega_E}{\exp(Pe_e - 1)} \right) \end{aligned} \quad (\text{C.34})$$

Il est possible de procéder de même pour J_w , qui s'écrit alors :

$$\Leftrightarrow J_w = F_w \left(\omega_W + \frac{\omega_W - \omega_P}{\exp(Pe_w - 1)} \right) \quad (\text{C.35})$$

En utilisant ces deux résultats dans l'expression (C.31), il vient :

$$F_e \left(\omega_P + \frac{\omega_P - \omega_E}{\exp(Pe_e - 1)} \right) - F_w \left(\omega_W + \frac{\omega_W - \omega_P}{\exp(Pe_w - 1)} \right) = 0 \quad (\text{C.36})$$

Il en découle l'équation discrétisée suivante :

$$a_P \omega_P = a_E \omega_E + a_W \omega_W \quad (\text{C.37})$$

avec :

$$\begin{aligned} a_E &= \frac{F_e}{\exp(Pe_e) - 1} \\ a_W &= \frac{F_w \exp(Pe_w)}{\exp(Pe_w) - 1} \\ a_P &= a_E + a_W + (F_e - F_w) \end{aligned}$$

Ce schéma présente certes l'avantage de donner la solution exacte en 1D quelques soient la valeur du nombre de Peclet ou le nombre de points de maillage. Néanmoins, il est relativement consommateur de ressource CPU, défaut qui ne se justifie pas nécessairement puisque ce schéma n'est pas exact en 2D ou 3D. Un schéma avec un meilleur rapport entre exactitude et temps CPU est préférable.

C.2.2.4 Schéma hybride

En partant de l'équation discrétisée pour le schéma exponentiel (C.37), il découle :

$$\frac{a_E}{D_e} = \frac{Pe_e}{\exp(Pe_e) - 1} \quad (\text{C.38})$$

Le rapport $\frac{a_E}{D_e}$ est donc une fonction du nombre de Péclet qui admet pour tangente en 0 et pour asymptotes :

$$\begin{cases} \frac{a_E}{D_e} \rightarrow 0 & \text{au voisinage de } +\infty \\ \frac{a_E}{D_e} \rightarrow -Pe_e & \text{au voisinage de } -\infty \\ \frac{a_E}{D_e} \rightarrow 1 - \frac{Pe_e}{2} & \text{au voisinage de } 0 \end{cases} \quad (\text{C.39})$$

Le schéma hybride consiste à utiliser l'enveloppe définie par les trois droites précédentes comme approximation de la fonction $\frac{a_E}{D_e} = f(Pe_e)$. L'asymptote en $+\infty$ et la tangente en 0 se coupent en $Pe_e = 2$ tandis que l'asymptote en $-\infty$ croise la tangente en 0 pour $Pe_e = 2$. Par conséquent,

$$\frac{a_E}{D_e} = \begin{cases} -Pe_e & \text{si } Pe_e < -2 \\ 1 - \frac{Pe_e}{2} & \text{si } -2 \leq Pe_e \leq 2 \\ 0 & \text{si } Pe_e > 2 \end{cases} \quad (\text{C.40})$$

L'équation discrétisée s'écrit alors :

$$a_P \omega_P = a_E \omega_E + a_W \omega_W \quad (\text{C.41})$$

avec :

$$\begin{aligned} a_E &= D_e \max\left(-Pe_e, 1 - \frac{Pe_e}{2}, 0\right) = \max\left(-F_e, D_e - \frac{F_e}{2}, 0\right) \\ a_W &= D_w \max\left(Pe_w, 1 + \frac{Pe_w}{2}, 0\right) = \max\left(F_w, D_w + \frac{F_w}{2}, 0\right) \\ a_P &= a_E + a_W + (F_e - F_w) \end{aligned}$$

C.2.2.5 Schéma de type loi de puissance

Il s'agit d'une variante du schéma hybride qui conduit à une enveloppe plus proche de la courbe :

$$\frac{a_E}{D_e} = \begin{cases} -Pe_e & \text{si } Pe_e < -10 \\ (1 + 0.1Pe_e)^5 - Pe_e & \text{si } -10 \leq Pe_e < 0 \\ (1 - 0.1Pe_e)^5 & \text{si } 0 \leq Pe_e < 10 \\ 0 & \text{si } Pe_e > 10 \end{cases} \quad (\text{C.42})$$

On obtient finalement la forme discrétisée suivante :

$$a_P \omega_P = a_E \omega_E + a_W \omega_W \quad (\text{C.43})$$

avec :

$$\begin{aligned} a_E &= D_e \max(0, (1 - 0.1|Pe_e|)^5) + \max(0, -F_e) \\ a_W &= D_w \max(0, (1 - 0.1|Pe_w|)^5) + \max(0, F_w) \\ a_P &= a_E + a_W + (F_e - F_w) \end{aligned}$$

C.2.2.6 Généralisation des formulations

Considérons deux points adjacents du maillage i et $i + 1$ (fig. C.4. Soit J le flux total entre ces deux points défini par l'équation (C.30). Introduisons le flux normalisé J^* tel que :

$$J^* = \frac{J\delta}{\Gamma} = \frac{J}{D} = Pe\omega - \frac{d\omega}{d(z/\delta)} \quad (\text{C.44})$$

La valeur de ω à l'interface est une moyenne pondérée de ω_i et ω_{i+1} et de tandis que

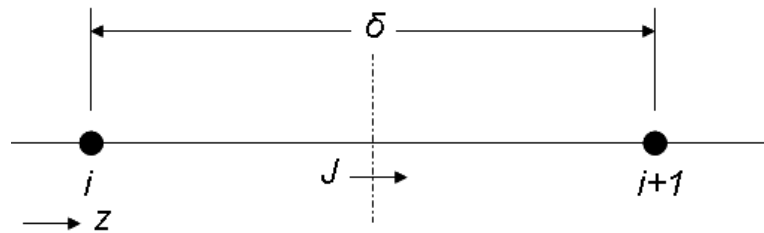


FIGURE C.4 – Flux total entre deux points adjacents du maillage

le gradient $d\omega/d(z/\delta)$ sera un multiple de $\omega_{i+1} - \omega_i$. En introduisant deux coefficients

adimensionnels α et β qui sont des fonctions du nombre de Péclet, il est possible d'écrire :

$$J^* = [\alpha\omega_i + (1 - \alpha)\omega_{i+1}]Pe - \beta(\omega_{i+1} - \omega_i) \quad (C.45)$$

où encore :

$$J^* = B(Pe)\omega_i - A(Pe)\omega_{i+1} \quad (C.46)$$

Regardons maintenant quelques caractéristiques des coefficients A et B.

1. Si $\omega_{i+1} = \omega_i$, le flux diffusif est nul et J^* se réduit au simple flux convectif $Pe\omega$ de telle sorte que :

$$J^* = Pe\omega_i = Pe\omega_{i+1} \quad (C.47)$$

La combinaison de (C.47) et (C.46) donne finalement :

$$B(Pe) = A(Pe) + Pe \quad (C.48)$$

2. Si l'axe des coordonnées est inversé, Pe devient $-Pe$ et A et B échangent leur rôle d'où :

$$A(-Pe) = B(Pe) \text{ et } B(-Pe) = A(Pe) \quad (C.49)$$

En utilisant les équations (C.48) et (C.49), on obtient :

$$\begin{aligned} A(Pe) &= B(-Pe) \\ \Leftrightarrow A(Pe) &= A(-Pe) - Pe \\ \Leftrightarrow A(Pe) &= A(|Pe|) + \max(-Pe, 0) \end{aligned} \quad (C.50)$$

Et de même :

$$B(Pe) = A(|Pe|) + \max(Pe, 0) \quad (C.51)$$

3. Un dernier résultat utile pour la suite est obtenue en combinant les équations (C.46) et (C.48)

$$\begin{cases} J^* - Pe\omega_i &= A(\omega_i - \omega_{i+1}) \\ J^* - Pe\omega_{i+1} &= B(\omega_i - \omega_{i+1}) \end{cases} \quad (C.52)$$

L'équation (C.46) appliquée aux interfaces e et w donne les deux relations suivantes

$$J^* = B(Pe_e)\omega_P - A(Pe_e)\omega_E \quad (C.53)$$

$$J^* = B(Pe_w)\omega_W - A(Pe_w)\omega_P \quad (C.54)$$

qui en faisant intervenir (C.52) et (ref13c) conduisent à :

$$J^* = \left[A(|Pe_e|) + \max(Pe_e, 0) \right] \omega_P - \left[A(|Pe_e|) + \max(-Pe_e, 0) \right] \omega_E \quad (C.55)$$

$$J^* = \left[A(|Pe_w|) + \max(Pe_w, 0) \right] \omega_W - \left[A(|Pe_w|) + \max(-Pe_w, 0) \right] \omega_P \quad (C.56)$$

Après réarrangement, la combinaison de ces deux équations permet d'écrire la forme discrétisée :

$$a_P\omega_P = a_E\omega_E + a_W\omega_W \quad (C.57)$$

avec :

$$\begin{aligned} a_E &= A(|Pe_e|) + \max(-Pe_e, 0) \\ a_W &= A(|Pe_w|) + \max(Pe_w, 0) \\ a_P &= a_E + a_W + (P_e - P_w) \end{aligned}$$

que l'on peut également écrire :

$$a_P \omega_P = a_E \omega_E + a_W \omega_W \quad (\text{C.58})$$

avec :

$$\begin{aligned} a_E &= D_e A(|Pe_e|) + \max(-F_e, 0) \\ a_W &= D_w A(|Pe_w|) + \max(F_w, 0) \\ a_P &= a_E + a_W + (F_e - F_w) \end{aligned}$$

Pour retrouver l'expression discrétisée pour chacun des schéma, il convient simplement d'utiliser la fonction A correspondante. (Table C.1)

TABLE C.1 – Expression de la fonction $A(|Pe|)$ pour les schémas présentés

Schéma	Expression de $A(Pe)$
Différences centrées	$1 - 0.5 Pe $
Amont	1
Hybride	$\max(0, 1 - 0.5 Pe)$
Loi de puissance	$\max(0, (1 - 0.1 Pe)^5)$
Exponentiel	$ Pe / [\exp(Pe) - 1]$

Tous les schéma, à l'exception des différences centrées, garantissent l'obtention systématique de solutions physiquement acceptables. En raffinant suffisamment le maillage, le nombre de Peclet d'une maille donnée peut devenir suffisamment petit ($Pe < 2$) pour appliquer la méthode des différences centrées en toute sécurité. Néanmoins, cette approche requiert souvent un maillage dont la finesse impose un temps de calcul déraisonnable.

C.2.3 Discrétisation pour un problème bidimensionnel

A partir d'un flux J_i tel qu'il est exprimé dans l'équation (C.30 et en supposant qu'il s'applique sur l'ensemble de la face i du volume de contrôle dont l'aire vaut $\Delta r * 1$, l'équation (C.14) donne :

$$\frac{\partial(\rho\omega)}{\partial t} + \frac{\partial J_r}{\partial r} + \frac{\partial J_z}{\partial z} = S \quad (\text{C.59})$$

avec :

$$\begin{aligned} J_r &= \rho u \omega - \Gamma \frac{\partial \omega}{\partial r} \\ J_z &= \rho v \omega - \Gamma \frac{\partial \omega}{\partial z} \end{aligned}$$

L'intégration de (C.59) selon r et z conduit à :

$$\frac{(\rho_P \omega_P - \rho_P^0 \omega_P^0) \Delta r \Delta z}{\Delta t} + J_e - J_w + J_n - J_s = (S_c + S_P \omega_P) \Delta r \Delta z \quad (\text{C.60})$$

Les valeurs de ρ^0 et ω^0 correspondent à la valeur de la masse volumique et de ω à la fin du temps précédent (c'est-à-dire au début du pas de temps pour lequel le calcul est effectué). Les termes J_e, J_w, J_n et J_s sont les flux totaux respectivement intégrés sur les faces *est*, *ouest*, *nord* et *sud* du volumes de contrôle. Ainsi, par exemple, $\int J_r dz = J_n$ sur la face *nord*. L'équation de continuité $\frac{\partial}{\partial t} + \partial(\rho u)/\partial r + \partial(\rho v)/\partial z$

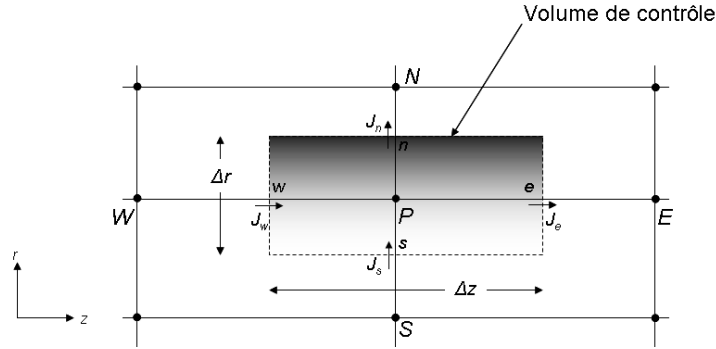


FIGURE C.5 – Volume de contrôle pour un problème 2D

peut s'intégrer de la même manière pour donner :

$$\frac{(\rho_P - \rho_P^0) \Delta r \Delta z}{\Delta t} + F_e - F_w + F_n - F_s = 0 \quad (\text{C.61})$$

avec :

$$\begin{aligned} F_w &= (\rho v)_w \Delta r \\ F_e &= (\rho v)_e \Delta r \\ F_n &= (\rho u)_n \Delta z \\ F_s &= (\rho u)_s \Delta z \end{aligned}$$

En multipliant par ω_P l'équation (C.61) et en la soustrayant à l'équation (C.60), on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{(\omega_P - \omega_P^0) \rho_P^0 \Delta r \Delta z}{\Delta t} + (J_e - F_e \omega_P) - (J_w - F_w \omega_P) \\ + (J_n - F_n \omega_P) - (J_s - F_s \omega_P) = (S_C + S_P \omega_P) \Delta r \Delta z \end{aligned} \quad (\text{C.62})$$

De plus en utilisant l'équation (C.52), on peut écrire :

$$\begin{cases} J_e - F_e \omega_P &= a_E (\omega_P - \omega_E) \\ J_w - F_w \omega_P &= a_W (\omega_W - \omega_P) \end{cases} \quad (\text{C.63})$$

C.3 Calcul du champ fluide

C.3.1 Particularités du problème

En dehors de cas très particuliers (par exemple, un écoulement de Poiseuille), il n'est en général pas possible de caractériser un écoulement fluide. Il est donc nécessaire de calculer les champs de vitesse et de masse volumique. Les composantes du champ de vitesse sont régies par les équations des moments.

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v^2)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial z} \right) + S \quad (\text{C.64})$$

La principale difficulté qui apparaît lorsque l'on souhaite résoudre cette équation provient de la non-connaissance du champ de pression de l'écoulement qui intervient dans le terme source. Le champ de pression n'est représenté par aucune équation explicite, mais il est néanmoins défini indirectement via l'équation de continuité. En effet, lorsque le champ de pression intervenant dans l'équation des moments est correct, le champ de vitesse obtenu par la résolution de cette équation satisfait l'équation de continuité. Cette information implicite demeure fort peu pratique à utiliser dans le cadre d'une résolution itérative et gagne à être explicitée.

C.3.2 Difficultés inhérentes

C.3.2.1 Expression du gradient de pression

La contribution de la pression au terme source est due à la perte de charge à travers le volume de contrôle. En considérant que la pression est linéaire par morceau entre deux point de maillage et que les faces e et w du volume de contrôle sont situées à mi-chemin des point E , P et W du maillage, on obtient :

$$p_w - p_e = \frac{p_W + p_P}{2} - \frac{p_E + p_P}{2} = \frac{p_W - p_E}{2} \quad (\text{C.65})$$

Cette expression implique que la partie du terme source liée à la pression est explicitée entre deux points alternés du maillage et non entre deux points adjacents. La pression est en quelque sorte exprimée sur un maillage moins raffiné que le maillage initial. Cela peut certes conduire à un résultat moins précis, mais un problème plus grave peut se poser. Par exemple, un champ de pression de type alterné (fig.C.6) pourra être faussement vu comme un champ uniforme alors que ce n'est absolument pas le cas.

C.3.2.2 Expression de l'équation de continuité

Pour un écoulement unidimensionnel permanent à ρ constant, l'équation de continuité se réduit à :

$$\frac{dv}{dz} = v_e - v_w = 0 \quad (\text{C.66})$$

Étant donnée que :

$$v_e - v_w = \frac{v_E + v_P}{2} - \frac{v_W + v_P}{2} \quad (\text{C.67})$$

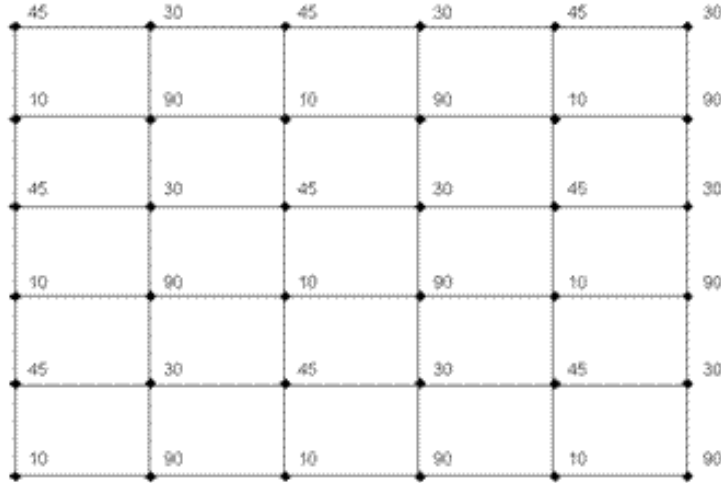


FIGURE C.6 – Exemple de champ alterné

Il vient finalement en combinant (C.66) et (C.67) :

$$v_E - v_W = 0 \quad (\text{C.68})$$

Une fois encore se pose le problème d'une discrétisation entre deux points alternés du maillage. Ce résultat ne peut conduire à une solution acceptable puisqu'un profil de vitesse de type alterné (fig.C.6), totalement irréaliste, pourrait satisfaire l'équation de continuité.

C.3.3 Solution : le maillage décalé

Pour pallier les problèmes décrits précédemment, une solution consiste à utiliser une grille de calcul décalée par rapport au maillage initial pour calculer les variables dépendantes pouvant conduire à des solutions aberrantes si elles sont calculées directement sur le maillage initial. Considérons le schéma (fig.C.7). Le maillage initial est représenté en traits pleins. Un premier maillage décalé permet de calculer v . Il s'appuie sur :

- les droites reliant deux points adjacents du maillage principal dans la direction z .
- les faces des volumes de contrôle positionnées perpendiculairement à la direction z .

Le second maillage décalé permet de calculer u . Il s'appuie sur :

- les droites reliant deux points adjacents du maillage principal dans la direction r .
- les faces des volumes de contrôle positionnées perpendiculairement à la direction r .

Il est important de garder à l'esprit que la position des maillages décalés dépend uniquement de la manière dont les volumes de contrôle sont positionnés dans le maillage principal. Le maillage décalé permet donc de calculer les composantes du

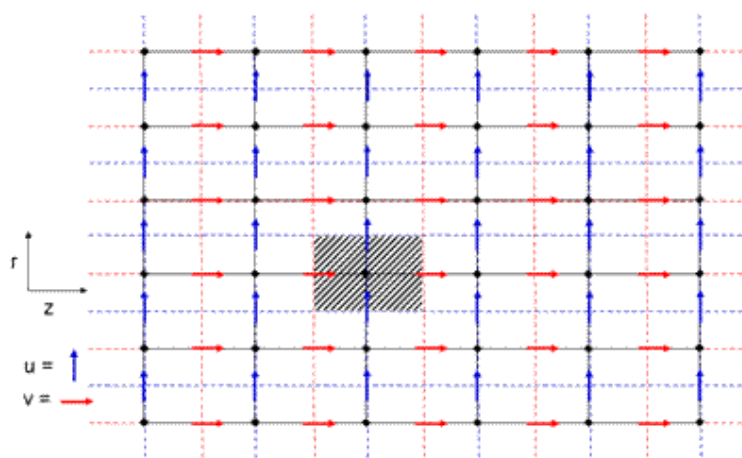


FIGURE C.7 – Maillages décalés pour u et v

vecteur vitesse à travers les surfaces de contrôle du maillage principal sans faire d'interpolation sur celles-ci. Il présente aussi comme avantages de ne faire intervenir que des différences entre composantes de vitesse localisées à des points adjacents, par conséquent seuls les profils de vitesse réalistes pourront être admis comme solution. De même, la force motrice de l'écoulement correspond sur le maillage décalé à un différentiel de pression entre deux points adjacents du maillage, par conséquent les champs non physique (fig.C.6) sont exclus comme solution. En contrepartie, l'utilisation de maillages décalés requiert :

- un maillage plus complexe qui induit une multiplication des indices et des points géométriques à définir.
- certaines interpolations qui peuvent poser problème.

C.3.4 Equations des moments

Lorsque le champ de pression est connu, les équations des moments peuvent être résolues de la même manière que l'équation de convection diffusion. Il suffit pour cela de remplacer la composition par la composante du vecteur vitesse et le coefficient de diffusion par la viscosité du fluide. L'utilisation de maillage décalés ne change pas radicalement la manière procéder mais impose de définir des surfaces et des volumes de contrôle supplémentaires. (SCHEMA). L'équation de discrétisation peut être écrite :

$$a_e v_e = \sum_i a_i v_i + b + (p_P - p_E) A_e \quad (\text{C.69})$$

Le nombre i de voisins dépend de la dimensionnalité du problème (quatre dans le cas bidimensionnel). Les coefficients a_i représentent les contributions convecto-diffusives sur les faces du volume de contrôle. Le terme b , qui contient le terme source, est défini comme précédemment et ne contient pas le gradient de pression. En effet, le champ de pression constituant l'un des résultats finaux, on préfère conserver explicitement le gradient de pression plutôt que de l'inclure dans le terme source. Le terme $(p_P - p_E) A_e$ représente la force de pression qui s'exerce sur le volume de

contrôle u , A_e étant la surface sur laquelle s'applique le différentiel de pression.

C.3.5 Corrections de pression et de vitesse

Les équations aux moments ne peuvent être résolues qu'à condition de se donner a priori un champ de pression ou de le connaître. Seul l'emploi du bon champ de pression conduit à un champ de vitesse pouvant satisfaire l'équation de continuité. Par conséquent, lorsqu'on utilise un champ de pression hypothétique p^* , qui n'est pas le champ exactement solution, le profil de vitesses \vec{u}^* obtenu est imparfait. Le champ $\vec{u}^* = (u^*, v^*)$ découle des équations discrétisées suivantes :

$$a_e v_e^* = \sum_i a_i v_i^* + b + (p_P^* - p_E^*) A_e \quad (\text{C.70})$$

$$a_n u_n^* = \sum_i a_i u_i^* + b + (p_P^* - p_N^*) A_n \quad (\text{C.71})$$

Il peut donc être intéressant de trouver un moyen d'améliorer le champ de pression supposé jusqu'à obtenir un champ de vitesse vérifiant l'équation de continuité. Introduisons le terme p' , dit de correction de pression, défini de façon à ce que :

$$p = p^* + p' \quad (\text{C.72})$$

On peut procéder de la même façon avec les composantes de la vitesse, en introduisant les corrections de vitesse u' et v' :

$$u = u^* + u' \quad (\text{C.73})$$

$$v = v^* + v' \quad (\text{C.74})$$

En soustrayant (C.70) à (C.69) et en utilisant (C.73) et (C.74) il vient :

$$a_e v_e' = \sum_i a_i v_i' + (p_P' - p_E') A_e \quad (\text{C.75})$$

Admettons que l'on puisse éliminer le terme $\sum_i a_i v_i'$ sans que cela n'impacte le résultat final, il reste :

$$a_e v_e' = (p_P' - p_E') A_e \quad (\text{C.76})$$

ou encore :

$$v_e' = d_e (p_P' - p_E') \quad (\text{C.77})$$

avec :

$$d_e = \frac{A_e}{a_e} \quad (\text{C.78})$$

On obtient finalement l'équation de correction des vitesses en combinant (C.74) et (C.77) :

$$v_e = v_e^* + d_e (p_P' - p_E') \quad (\text{C.79})$$

et de même,

$$u_n = u_n^* + d_n (p_P' - p_N') \quad (\text{C.80})$$

Reste à présent à expliciter une forme discrétisée pour p' .

C.3.6 Equation de correction de pression

Considérons l'équation de continuité bidimensionnelle :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial r} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial z} = 0 \quad (\text{C.81})$$

Cette équation est intégrée sur le maillage principal en supposant que ρ_P s'applique dans tout le volume de contrôle et que chaque composante de la vitesse localisée à une interface de contrôle agit uniformément sur l'ensemble de la dite surface. Sur toute la durée d'un pas de temps Δt donné, les composantes de la vitesse et la densité prennent leurs valeurs à $t + \Delta t$. La valeur de ρ au temps t n'intervient qu'après l'intégration du terme $\partial \rho / \partial t$, on la note ρ_P^0 . L'équation (C.81) s'intègre alors sous la forme :

$$\frac{(\rho_P - \rho_P^0)\Delta r \Delta z}{\Delta t} + [(\rho u)_n - (\rho u)_s]\Delta z + [(\rho v)_e - (\rho v)_w]\Delta r = 0 \quad (\text{C.82})$$

En injectant dans (C.82) les équations (C.79), (C.80) et leurs équivalents pour les faces ouest et sud, on obtient l'équation discrétisée de p' :

$$\begin{aligned} \frac{(\rho_P - \rho_P^0)\Delta r \Delta z}{\Delta t} + \left[\rho_n(u_n^* + d_n(p'_P - p'_N)) - \rho_s(u_s^* + d_s(p'_S - p'_P)) \right] \Delta z \\ + \left[\rho_e(v_e^* + d_e(p'_P - p'_E)) - \rho_w(v_w^* + d_w(p'_W - p'_P)) \right] \Delta r = 0 \end{aligned} \quad (\text{C.83})$$

Ou encore :

$$a_P p'_P = a_E p'_E + a_W p'_W + a_N p'_N + a_S p'_S + b \quad (\text{C.84})$$

avec :

$$\begin{aligned} a_E &= \rho_e d_e \Delta r \\ a_W &= \rho_w d_w \Delta r \\ a_N &= \rho_n d_n \Delta z \\ a_S &= \rho_s d_s \Delta z \\ a_P &= a_E + a_W + a_N + a_S \\ b &= \frac{(\rho_P^0 - \rho_P)\Delta r \Delta z}{\Delta t} + ((\rho u^*)_s - (\rho u^*)_n)\Delta z + ((\rho v^*)_w - (\rho v^*)_e)\Delta r \end{aligned}$$

Les valeurs de densité étant connues pour les points du maillage principal, il est nécessaire d'interpoler ρ aux interfaces, par exemple par la moyenne harmonique des valeurs de ρ aux points du maillage situés de part et d'autre des interfaces.

Si l'on compare le terme b de l'équation (C.84) et l'équation (C.82), on remarque que le terme de gauche de l'équation de continuité est l'opposé de b . Si b est nul, les vitesses "étoilées" satisfont l'équation de continuité et aucune correction de pression n'est alors requise ; b est donc en quelque sorte un terme source qui doit être annulé par le processus de correction de pression.

Nous disposons à présent de toutes les équations nécessaires à l'obtention des champs de pression et de vitesse.

C.3.7 Résolution par l'algorithme SIMPLE

La méthode SIMPLE (Semi Implicit Method for Pressure-Linked Equations) est une méthode développée pour le calcul des champs d'écoulement fluide. Les différentes étapes de cette méthode doivent être réalisées dans l'ordre suivant :

1. Faire l'hypothèse d'un champ de pression p^* .
2. Résoudre les équations aux moments (C.70) et (C.71) pour en déduire u^* et v^* .
3. Résoudre l'équation de correction de pression pour obtenir p' .
4. Obtenir p par addition de p' et p^* (Eq. C.72).
5. Calculer u et v à partir de u^* et v^* et des équations de correction de vitesse (C.79) et (C.80).
6. Résoudre l'équation discrétisée de convection diffusion de l'oxygène.
7. Utiliser la pression p obtenue comme nouvelle valeur de p^*
8. Répéter les étapes jusqu'à ce que la méthode converge.

C.4 En pratique

C.4.1 Schéma itératif de résolution

Les équations différentielles à résoudre sont couplées, pour les résoudre on fait appel à une procédure itérative.

1. Le recours à une méthode itérative intervient à deux niveaux :
 - (a) Les équations différentielles à résoudre sont non-linéaires et interdépendantes. En les discrétisant, nous les avons transformées en équations linéaires dont les coefficients sont calculés à partir des valeurs des variables à l'itération précédente (Algorithme SIMPLE).
 - (b) Les équations discrétisées linéaires de chaque variable non indépendante du problème sont résolues par une méthode itérative (ligne par ligne ou Gauss-Seidel par exemple)
2. Le processus itératif de résolution des équations algébriques ne doit pas nécessairement être poussé jusqu'à obtenir une convergence complète puisque nous travaillons à chaque itération avec des coefficients "supposés". Après un certain nombre d'itération sur les équations discrétisées, il est nécessaire de re-calculer les coefficients a_i . La point délicat consiste justement à savoir combien d'itérations on doit laisser faire avant de changer la valeur des coefficients. Qualitativement, il faut être en mesure d'extraire une solution approchée suffisamment satisfaisante des équations de discrétisation sans perdre en temps de calcul à trop améliorer une solution basée sur des coefficients que l'on sait de toute façon approximatifs.
3. Un énorme avantage de cette voie de résolution réside dans le fait qu'il n'y a pas de différence fondamentale de traitement entre écoulement permanent et transitoire. Pour le problème permanent, on fait l'hypothèse d'un champ de

valeurs pour la variables ϕ et on applique le processus de résolution jusqu'à obtention d'une solution convergée. Dans le cas transitoire, le problème consiste à trouver les valeurs de ϕ à l'instant $t + \Delta t$ connaissant les valeurs de ϕ à l'instant t et en faisant l'hypothèse d'un champ de ϕ à l'instant $t + \Delta t$. Néanmoins, la résolution du cas transitoire n'est pas nécessairement aussi lourde qu'une succession de résolutions de plusieurs états stationnaires consécutifs. En effet, pour des pas de temps Δt raisonnables, les valeurs connues de ϕ à l'instant t peuvent être utiliser comme étant les valeurs hypothétiques de ϕ à l'instant $t + \Delta t$. Cela s'avère en règle générale être une bonne hypothèse et la convergence, au pas de temps considéré, est atteinte au bout de quelques itérations seulement. Quand la convergence est atteinte après seulement une itération, la méthode est abusivement qualifiée de non-itérative. Une telle méthode requiert de travailler avec un pas de temps suffisamment petit. Une résolution impliquant une résolution sur un pas de temps nécessite de stocker les valeurs de ϕ aux temps t et $t + \Delta t$. Dans le cas d'un écoulement permanent, il suffit de stocker un seul jeux de valeurs de ϕ qui est écrasé en permanence jusqu'à atteindre la convergence.

4. L'efficacité d'une méthode itérative est liée à l'atteinte de la convergence et, le cas échéant, au temps nécessaire pour l'atteindre.
 - (a) Si l'on respecte les quatre règles de base lors de la discrétisation, les coefficients de discrétisation obtenue garantissent la convergence de la résolution ligne par ligne.
 - (b) Si lors du processus itératif, les coefficients ne sont que très légèrement modifiés, cela doit en principe rester vrai. Une linéarisation adéquate du terme source et au besoin une sous-relaxation adaptée empêchent les variations trop brusques de ϕ et donc des coefficients a_i .
 - (c) De plus, la sous-relaxation de certaines variables peut s'avérer bénéfique. Par exemple, la masse volumique ρ est en général le lien entre les équations décrivant l'écoulement et la concentration. Sous-relaxer ρ permet donc de diminuer la sensibilité du champ de vitesse aux variations de concentration. De même, la sous-relaxation du coefficient de diffusion Γ permettrait de minimiser l'influence des turbulences sur le champ de vitesse. Les conditions aux limites ou le terme source peuvent également être sous-relaxés au besoin. Dans tous les cas, la sous-relaxation de ϕ s'écrit :

$$\phi = \alpha \rho_{new} + (1 - \alpha) \rho_{old} \quad (\text{C.85})$$

où α est le coefficient de relaxation, compris entre 0 et 1. Il peut être différent pour chacune des variables sous relaxées ainsi que pour chacun des points du maillage. Il peut également changer entre deux itérations.

5. La convergence d'un processus itératif est considérée comme atteinte lorsqu'après plusieurs itérations les valeurs de ϕ demeurent inchangées. En fonction de la nature physique du problème, on définit un critère de convergence portant sur les variables les plus significatives. On poursuit les itérations tant que les différences de valeur de ces variables entre deux itérations successives est supérieure à un ϵ très petit.

Le meilleur moyen de suivre l'évolution de la convergence pour une itération donnée consiste à calculer en chaque point du maillage le résidu $R = \sum_I a_I \phi_I + b - a_P \phi_P$. Le critère de convergence impose alors que la plus grande valeur de $|R|$ soit inférieure à ϵ

Annexe D

Solution analytique de Yuan et Finkelstein

Cette annexe fait référence à un article de Yuan et Finkelstein [1]

Les auteurs ont étudié effets de l'injection et de la succion pariétale pour un écoulement laminaire en régime stationnaire au sein d'une conduite cylindrique présentant des parois poreuses. Une solution analytique des équations de Navier-Stokes est proposée sous les hypothèses suivantes :

- le fluide est incompressible,
- l'écoulement est laminaire,
- le profil d'entrée correspond à un écoulement de Poiseuille et la composante axiale v sur l'axe est notée v_0 ,
- la vitesse de succion (ou d'injection) est uniforme le long de la conduite ; elle est noté u_0 .

Les auteurs introduisent un nombre de Reynolds pour chacune des directions axiales et radiales. Ces nombres de Reynolds sont respectivement notés Re et λ et sont définis par :

$$Re = \frac{v_0 R}{\nu} \quad (D.1)$$

$$\lambda = \frac{u_0 R}{\nu} \quad (D.2)$$

où R est le rayon de la conduite et ν la viscosité cinématique du fluide ($\nu = \eta/\rho$).

La coordonnée radiale adimensionnée est donnée par : $\varrho = (r/R)^2$

Dans la limite de $\lambda \leq 1$, les auteurs donnent :

$$\begin{aligned} \frac{v}{v_0} &= \left(\frac{1}{1 - \frac{\lambda}{18} + \frac{83}{5400}\lambda^2} + 4 * \frac{\lambda}{Re} \frac{z}{R} \right) \times \\ &\quad \left(1 - \varrho + \frac{\lambda}{36}(-2 + 9\varrho - 9\varrho^2 + 2\varrho^3) + \frac{\lambda^2}{10800}(166 - 760\varrho + 825\varrho^2 - 300\varrho^3 + 75\varrho^4 - 6\varrho^5) \right) \\ \frac{u}{v_0} &= -\frac{2\lambda}{Re\sqrt{\varrho}} \times \left(\varrho - \frac{1}{2}\varrho^2 + \frac{\lambda}{72}(-4\varrho + 9\varrho^2 - 6\varrho^3 + \varrho^4) \right) \\ &\quad -\frac{2\lambda}{Re\sqrt{\varrho}} \times \left(\frac{\lambda^2}{10800}(166\varrho - 380\varrho^2 + 275\varrho^3 - 75\varrho^4 + 15\varrho^5 - \varrho^6) \right) \end{aligned}$$

Les pertes de charge sont données par :

$$\frac{P(r, 0) - P(r, z)}{\frac{\rho u_0^2}{2}} = \frac{8}{Re} \left(1 + 3\frac{3}{4}\lambda - \frac{11}{270}\lambda^2 \right) \times \left(\frac{1}{f'(0)} + 2\frac{\lambda}{Re} \frac{z}{R} \right) \left(\frac{z}{R} \right)$$

où $f(\varrho)$ correspond à :

$$\begin{aligned} f(\varrho) = & \left(\varrho - \frac{1}{2}\varrho^2 \right) + \lambda \left(-\frac{\varrho}{18} + \frac{\varrho^2}{8} - \frac{\varrho^3}{12} + \frac{\varrho^4}{72} \right) \\ & + \lambda^2 \left(\frac{83}{5400}\varrho - \frac{19}{540}\varrho^2 + \frac{11}{432}\varrho^3 - \frac{1}{144}\varrho^4 + \frac{1}{720}\varrho^5 - \frac{1}{10800}\varrho^6 \right) \end{aligned}$$

Annexe E

Nomenclature

Lettres latines

Minuscules

- c : concentration molaire, [(Mole) L⁻³]
- d_i, d_o : diamètres interne et externe des fibres, [L]
- e : épaisseur du film polymère, [L]
- k : constante de Kozeny, [-]
- \dot{m} : débit massique, [(M) T⁻¹]
- \dot{n} : débit molaire, [(Mole) T⁻¹]
- p : pression partielle, [M L⁻¹ T⁻²]
- r : coordonnées radiale, [L]
- t : temps, [T]
- u : composante radiale de la vitesse, [L T⁻¹]
- v : composante axiale de la vitesse, [L T⁻¹]
- x : fraction molaire, [-]
- z : coordonnée radiale, [L]

Majuscules

A	: surface, $[L^2]$
D	: diffusivité moléculaire, $[L^2 T^{-1}]$
G	: coefficient de perméabilité, $[(\text{Mole}) T M^{-1}]$
J^{mass}	: flux massique, $[M T^{-1} L^{-2}]$
J^{mol}	: fraction molaire, $[(\text{Mole}) T^{-1} L^{-2}]$
K	: perméabilité de Darcy, $[L^2]$
L	: longueur des fibres, $[L]$
M	: masse molaire, $[M (\text{Mole})^{-1}]$
N	: nombre de fibres, $[-]$
P	: pression, $[M L^{-1} T^{-2}]$
Q	: perméance, $[(\text{Mole}) T L^{-1} M^{-1}]$
R_{GP}	: constante molaire des gaz parfaits, $[W \Theta^{-1} (\text{Mole})^{-1}]$
S	: coefficient de solubilité, $[-]$
T	: température, $[\Theta]$
U	: vitesse superficielle, $[L T^{-1}]$

Indices

f	: relatif au flux d'alimentation
p	: relatif au flux de perméat
r	: relatif au flux de rétentat
t	: paramètre, au niveau de la sortie, d'un flux de perméat ou de rétentat

Lettres grecques**Minuscules**

α	: coefficient de permselectivité, $[-]$
ϵ	: porosité de la calandre d'un module, $[-]$
η	: viscosité dynamique, $[M L^{-1} T^{-1}]$
θ	: taux de coupe \dot{n}_r/\dot{n}_f , $[-]$
ρ	: masse volumique, $[M L^{-3}]$
ϕ	: rapport des pressions P_r/P_p , $[-]$
ω	: fraction massique, $[-]$

Majuscules

Γ : conductivité massique, $[\text{M L}^{-1} \text{T}^{-1}]$

Π : nombre de perméation, $[-]$

Σ : surface courante, $[\text{L}^2]$

Bibliographie

- [1] S.W. Yuan and A.B. Finkelstein. Laminar pipe flow with injection and suction through a porous wall. *Trans. ASME*, 78 :719–724, 1956.
- [2] CCFA. The French Automotive Industry - Analysis and Statistics . Available from <http://www.cdfa.fr/IMG/pdf/> [last accessed 10 dec. 2009], 2009.
- [3] D. Maroteaux. Combustion Diesel. IFP Training, jun. 2009.
- [4] International Energy Agency. *World Energy Outlook 2008*. Organization for Economics, 2009.
- [5] Conseil et Parlement Européens. Règlement (CE) n ° 443/2009 du Parlement Européen et du Conseil du 23 Avril 2009 établissant des normes de performance en matière d'émissions pour les voitures particulières neuves dans les cadre de l'approche intégrée de la communauté visant à réduire les émissions de CO_2 des véhicules légers. Available from <http://eur-lex.europa.eu>, [last accessed 2009.8.7], 2009.
- [6] I. Caplain, F. Cazier, H. Nouali, A. Mercier, J.C. Déchaux, V. Nollet, R. Joumard, J.M. André, and R. Vidon. Emissions of unregulated pollutants from european gasoline and diesel passenger cars. *Atmos. Environ.*, 40(31) :5954–5966, 2006.
- [7] Conférence européenne des ministres des transports (Prague). *L'évolution des émissions des véhicules*, 2000.
- [8] U.S. Environmental Protection Agency. Six Common Air Pollutants. Available at <http://www.epa.gov/air/urbanair/> [last accessed 10 aug. 2009], 31 jul. 2009.
- [9] J.C. Rapahel. Intoxication aigüe par le monoxyde de carbone. *Réanimation Urgence*, 1(5) :723–735, 1992.
- [10] K. Steenland and al. Exposure to diesel exhaust in the trucking industry and possible relationships with lung cancer. *Am. J. Ind. Med.*, 21 :887–890, 1992.
- [11] Direction de l'Amont, des Projets et des Prestations. Renault s.a.s. Mémo Réglementation (mise à jour Janvier 2008), 2008.
- [12] F. Pischinger, H. Schulte, and Hansen J. Grundlagen und Entwicklungslinien des dieselmotorischen Brennverfahren, VDI-Berichte 714, Die Zukunft des Dieselmotors, Düsseldorf, 1988.
- [13] Y.A.B. Zeldovitch, P.Y.A. Sadovnikov, and D.A. Frank-Kamenetskii. Oxidation of nitrogen in combustion. translated by Shelef M., Academy of Science of USSR, Moscow, 1947.
- [14] J.M. Trichard. Current tasks and challenges for exhaust after-treatment research : An industrial viewpoint. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 171 :211–233, 2007.
- [15] J. Li, J.O. Chae, S.B. Park, J.K. Park, H.J. Paik, Y.S. Jeong, S.M. Lee, and Y.J. Choi. Effect of intake composition on combustion and emission characteristics of DI diesel engine at high intake pressure. SAE paper 970322, 1997.

- [16] K. Callaghan, S. Nemser, R. Poola, R. Sekar, K. Stork, and W. Johanson. Nitrogen-enriched intake air supplied by high flux membranes for the reduction of diesel NO_x emissions. SAE paper 980177, 1998.
- [17] S. Röpke, G.W. Schweimer, and T.S. Strauss. NO_x Formation in Diesel Engines for Various Fuels and Intake Gases. SAE paper 950213, 1995.
- [18] K. Stork and R. Poola. Membrane-Based Air Composition Control for Light-Duty Diesel Vehicles : A Benefit and Cost Assessment. Technical report, Argonne National Lab., IL(US), 1998.
- [19] F. Lagrèze. Séparation n₂/o₂ sur un véhicule diesel. Technical report, Renault, 2006.
- [20] M. Ajhar, M. Follman, C. Matthias, and T. Melin. Membranes Producing Nitrogen-Enriched Combustion Air in Diesel Engines : Assessment via Dimensionless Numbers. *J. Membr. Sci.*, 323(1) :105–112, 2008.
- [21] R. Baker. Future directions of membrane gas-separation technology. *Membr. Technol.*, 2001(138) :5–10, 2001.
- [22] R.W. Baker. *Membrane Gas-Separation : Applications*. John Wiley, 2009.
- [23] S. Kanehashi and K. Nagai. Analysis of dual-mode model parameters for gas sorption in glassy polymers. *J. Membr. Sci.*, 253 :117–138, 2005.
- [24] Y. Tsujita. Gas sorption and permeation of glassy polymers with micro-voids. *Prog. Polym. Sci.*, 28(9) :1377–1401, 2003.
- [25] P. Meares. The diffusion of gases through polyvinyl acetate. *J. Am. Chem.*, 76 :3415–3422, 1954.
- [26] J.G. Wijmans and R.W. Baker. The solution diffusion model : a review. *J. Membr. Sci.*, 107 :1–21, 1995.
- [27] T. Graham. On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa. *Phil. Magazine*, 32 :401–420, 1866.
- [28] S. Von Wroblewski, 1879.
- [29] S.L. Matson, J. Lopez, and J.A. Quin. Separation of gases with synthetic membranes. *Chem. Eng. Sci.*, 38 :503–524, 1983.
- [30] J. Néel and S.A. Stern. Le fractionnement des mélanges gazeux par perméation. Etat actuel du développement du procédé. *Entropie*, 157/158 :21–48, 2009.
- [31] S.A. Stern. Polymers for gas separations : the next decade. *J. Membr. Sci.*, 94 :1–65, 1994.
- [32] P. Meares. Sorption and diffusion in polymers. *Eur. Polym. J.*, 2(2) :95–106, 1966.
- [33] K. Wang. Gas Permeation in Hollow Fiber Membranes with Non-Linear Sorption Isotherm and Concentration Dependent Diffusion Coefficient . *J. Membr. Sci.*, 267(1-2) :99–103, 2005.
- [34] S. Matteucci, Y. Yampolskii, B.D. Freeman, and I. Pinneau. *Transport of gases and Vapors in Glassy and Rubbery Polymers*. John Wiley, 2006.
- [35] J.H. Petropoulos. Quantitative analysis of gaseous diffusion in glassy polymers. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, 8 :1797–1801, 1970.
- [36] X. Ye, L. Lv, X.S. Zhao, and K. Wang. Permeation time lag in polymeric hollow fiber membranes. *J. Membr. Sci.*, 283 :425–429, 2006.
- [37] W.J. Koros, A.H. Chan, and D.R. Paul. Sorption and transport of various gases in polycarbonate. *J. Membr. Sci.*, 2 :165–190, 1977.

- [38] R.M. Barrer. Diffusivity in glassy polymers for the dual-mode sorption model. *J. Membr. Sci.*, 18 :25–35, 1984.
- [39] H. Lin and B.D. Freeman. Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide). *J. Membr. Sci.*, 239(1) :105–117, 2004.
- [40] T. M. Murphy, G.T. Offord, and D.R. Paul. *Fundamentals of Gas Separation*. Wiley VCH, 2009.
- [41] P. Taveira, A. Mendes, and C. Costa. On the determination of diffusivity and sorption coefficients using different time-lag models. *J. Membr. Sci.*, 221 :123–133, 2003.
- [42] P.C. Raymond, W.J. Koros, and D.R. Paul. Comparison of mixed and pure gas permeation characteristics for CO₂ and CH₄ in copolymers and blends containing methyl methacrylate units. *J. Membr. Sci.*, 77(1) :49–57, 1993.
- [43] T.A. Babari, W.J. Koros, and D.R. Paul. Polymeric membrane based on bisphenol-a for gas separation. *J. Membr. Sci.*, 42(1-2) :69–86, 1989.
- [44] K.C. O'Brien, T.A. Barbari, W.J. Koros, and E.S. Sanders. A new techniques for the measurement of multicomponent gas transport through polymeric films. *J. Membr. Sci.*, 29(3) :229–238, 1986.
- [45] H. Lin, E. Van Wagner, B.D. Freeman, L.G Toy, and R.P. Gupta. Plasticization-Enhanced H₂ Purification Using Polymeric Membranes. *Science*, 311 :639–642, 2006.
- [46] R.W. Baker, J.G. Wijmans, and J.H. Kaschemekat. The design of membrane vapor-gas separation systems. *J. Membr. Sci.*, 151 :55–62, 1998.
- [47] R.W. Baker. *Membrane Technology and Applications*. John Wiley, 2004.
- [48] M.G. De Angelis, G.C. Sarti, and F. Doghieri. NELF model prediction of the infinite dilution gas solubility in glassy polymers. *J. Membr. Sci.*, 289 :106–122, 2007.
- [49] G. Gee. Some thermodynamic properties of high polymers and their molecular interpretation. *Q.Rev. (London)* 1 (1947), 2009.
- [50] V. Stannett. The transport of gases in synthetic polymeric membranes - a historic perspective. *J. Membr. Sci.*, 3(2) :97–115, 1978.
- [51] L.M. Robeson. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *J. Membr. Sci.*, 62(2) :165–185, 1991.
- [52] Encyclopédie des Gaz Air Liquide. <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?languageID=2>, [last accessed 23.9.2009].
- [53] S.A. Stern, V.M. Shah, and B.J. Hardy. Structure/Permeability relationships in silicone polymers. *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, 25 :1263–1298, 1987.
- [54] W.J. Koros, B.J. Story, S.M. Jordan, K. O'brien, and Husk G.R. Material selection considerations for gas separation processes. *Polym. Eng. Sci.*, 27(8) :603–610, 1987.
- [55] L.M. Robeson. The upper bound revisited. *J. Membr. Sci.*, 320 :390–400, 2008.
- [56] B.D. Freeman. Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes. *Macromolecules*, 32 :375–380, 1999.
- [57] L.M. Robeson, B.D. Freeman, D.R. Paul, and B.W. Rowe. An empirical correlation of gas permeability and permselectivity in polymers and its theoretical basis. *J. Membr. Sci.*, 341(1-2) :178–185, 2009.
- [58] R.S. Khon. Ultrathin polyimide polymer films and their preparation. US patent 4880699, 1989.

- [59] S.A. Sundet. Microporous support layer with interfacially polymerized copolyamide membrane thereon. US patent 5015382, 1989.
- [60] S. Loeb and S. Sourirajan. High flow porous membranes for separating water from saline solutions. US patent 3133132, 1964.
- [61] S. Loeb and S. Sourirajan. Seawater demineralization by means of an osmotic membrane. *Adv. Chem. Ser.*, 38 :117, 1963.
- [62] J.Y. Thonnellier and Sun L.M. Perméation Gazeuse. *Techniques de l'Ingénieur*, J2810, sep 2004.
- [63] E. Sandstrom. Filter element and spiral wound membrane cartridge containing same. US patent 5114582, 1992.
- [64] D. Li, R. Wang, and T.S. Chung. Fabrication of lab-scale hollow fiber membrane modules with high packing density. *Sep. Purif. Technol.*, 40 :15–30, 2004.
- [65] A.S. Kovvali, S. Vemury, K.R. Krovvidi, and A.A. Khan. Models and analyses of membrane gas permeators. *J. Membr. Sci.*, 73 :1–23, 1992.
- [66] S. Weller and W.A. Steiner. Engineering Aspects of Separation of Gases. *Chem. Eng. Prog.*, 46 :585, 1950.
- [67] R.W. Naylor and P.O. Backer. Enrichment calculation in gaseous diffusion : large separation factor. *AIChE J.*, 1 :95, 1955.
- [68] C.Y. Pan and H.W. Habgood. Gas separation by permeation. part 1. calculation methods and parametric analysis. *Can. J. Chem. Eng.*, 56 :197–209, 1978.
- [69] C.T. Blaisdell and K. Kammermeyer. Chem. eng. sci. *Counter-current and co-current gas separation*, 28 :1249, 1973.
- [70] W.P. Walawender and S.A. Stern. Analysis of membrane separation parameters. ii. countercurrent and cocurrent flow in a single permeation stage. *Sep. Sci.*, 7 :553, 1972.
- [71] A.S. Berman. Laminar Flow in Channels with Porous Walls. *J. Appl. Phys.*, 24(9) :1232–1235, 1953.
- [72] S.K. Karode. Laminar Flow in Channels with Porous Walls, revisited. *J. Membr. Sci.*, 191(1-2) :237–241, 2001.
- [73] P. Shao and R.Y.M. Huang. An Analytical Approach to the Gas Pressure Drop in Hollow Fiber Membrane. *J. Membr. Sci.*, 271 :69–76, 2006.
- [74] F.P. McCandless. Iterative solution of multicomponent permeator model equations. *J. Membr. Sci.*, 48 :115, 1990.
- [75] Y. Shindo, T. Hakuta, and H. Yoshitome. Calculation methods for multicomponent gas separation by permeation. *Sep. Sci. Technol.*, 20 :445, 1985.
- [76] K. Li, D.R. Acharya, and R. Hughes. Mathematical modeling of multicomponent membrane permeators. *J. Membr. Sci.*, 52 :205, 1990.
- [77] D.T. Coker, B.D. Freeman, and G.K. Fleming. Modeling Multicomponent Gas Separation using Hollow-Fiber Membrane Contactors. *AIChE J.*, 44(6) :1289–1302, 1998.
- [78] D.T. Coker, T. Allen, B.D. Freeman, and G.K. Fleming. Nonisothermal model for gas separation hollow-fiber membranes. *AIChE Journal*, 45(7) :1451–1468, 1999.
- [79] S. Lashkari, A. Tran, and B. Kruczek. Effect of back diffusion and permeation of air on membrane characterization in constant pressure system. *J. Membr. Sci.*, 324(1-2) :162–172, 2008.

- [80] S. Battacharya and S.-T. Hwang. Concentration polarization, separation factor, and Peclet number in membrane processes. *J. Membr. Sci.*, 132 :79–90, 1997.
- [81] K. Damak, A. Ayadi, B. Zeghamati, and P. Schimtz. Concentration polarisation in tubular membranes - a numerical approach. *Desalin.*, 171 :139–153, 2004.
- [82] J. Lemanski and G.G. Lipscomb. Effect of Fiber Variation on the Performance of Countercurrent Hollow Fiber Gas Separation Modules. *J. Membr. Sci.*, 167 :241–252, 2000.
- [83] J. Lemanski, B. Liu, and G.G. Lipscomb. Effect of Fiber Variation on the Performance of Cross-Flow Hollow Fiber Gas Separation Module. *J. Membr. Sci.*, 153 :33–43, 1999.
- [84] R.O. Crowder and E.L. Cussler. Mass transfer in hollow fiber modules with non-uniform hollow fibers. *J. Membr. Sci.*, 134 :235–244, 1996.
- [85] J. Zheng, Y. Xu, and Z. Xu. Flow Distribution in a Randomly Packed Hollow Fiber Membrane Module. *J. Membr. Sci.*, 211 :263–269, 2002.
- [86] J. Happel. Viscous flow relative to arrays of cylinders. *AIChE J.*, 5, 1959.
- [87] V. Chen and Hlavacek M. Application of voronoi tessellation for modeling randomly packed hollow fiber bundles. *AIChE J.*, 40 :606–612, 1994.
- [88] R. Ghidossi, D. Veyret, and P. Moulin. Computational fluid dynamics applied to membranes : State of the art and opportunities. *Chem. Eng. Process.*, 45(6) :437–454, 2006.
- [89] V. Nassehi. Modelling of Combined Navier-Stokes and Darcy flows in crossflow membrane filtration. *Chem. Eng. Sci.*, 53(6) :1253–1265, 1998.
- [90] J. Marriott and E. Sørensen. A General Approach to Modelling Membrane Modules. *Chem. Eng. Sci.*, 58 :4975–4990, 2003.
- [91] J. Marriott, E. Sørensen, and I.D.L. Bogle. Detailed Mathematical Modelling of Membrane Modules. *Comput. Chem. Eng.*, 25 :693–700, 2001.
- [92] J. Marriott and E. Sørensen. The Optimal Design for Membrane Systems. *Chem. Eng. Sci.*, 58 :4991–5004, 2003.
- [93] J. Lemanski and G.G. Lipscomb. Effect of Shell-Side Flows on the Performance of Hollow-Fiber Gas Separation Modules. *J. Membr. Sci.*, 195(2) :215–228, 2001.
- [94] M. Quintard and S. Whitaker. Transport in ordered and disordered porous media : volume averaged equations, closure problems, and comparison with experiment. *Chem. Eng. Sci.*, 48 :2537–2564, 1993.
- [95] M. Quintard. Milieux poreux. Cours sur les milieux poreux, Ecole Centrale Paris, 2007.
- [96] N. Midoux. *Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique*. Génie des Procédés de l’Ecole de Nancy. Tech. et Doc. / Lavoisier, 1993.
- [97] M. Bubolz, M. Wille, G. Langer, and U. Werner. The use of Dean vortices for cross-flow microfiltration : basic principles and further investigation. *Sep. Purif. Technol.*, 26 :81–89, 2002.
- [98] L.C. Truesdell and R.J. Adler. Numerical treatment of fully developed laminar flow in helically coiled tube. *AIChE J.*, 16 :1010–1014, 1970.
- [99] P. Mishra and S.N. Gupta. Momentum transfer in curved pipe. Part 2. Non-Newtonian fluids. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 18 :137–142, 1979.

- [100] J. Happel and H. Brenner. *Low Reynolds number hydrodynamics*. Kluwer Academic Publisher, 1973.
- [101] S. Tesendorf, R. Gani, and M.L. Michelsen. Aspects of modeling, design and operation of membrane-based separation processes for gaseous mixtures. *Comput. Chem. Eng.*, 20 :S653–S658, 1996.
- [102] S. Whitaker. *Theory and Applications of Transport in Porous Media*. Kluwer Academic Publishers, 1999.
- [103] S Patankar. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. Taylor and Francis, 1980.
- [104] Haldenwang. Laminar flow in a two-dimensional plane channel with local pressure-dependent crossflow. *J. Fluid Mech.*, 593 :463–473, 2007.
- [105] T. Shudo, K. Omori, and O. Hiyama. NO_x reduction and NO₂ emission characteristics in rich lean combustion of hydrogen. *Int. J. Hydrogen. Energ.*, 33 :4689–4693, 2008.
- [106] M. Zheng and G.T. Reader. Diesel engine exhaust gas recirculation – a review on advanced and novel concepts. *Energy Convers. Manage.*, 45(6) :883–900, apr. 2004.
- [107] D.G. Giancoli. *Physique Générale - Volume 1*. De Boeck, 1993.
- [108] M. Sjöberg, J.E Dec, and W. Hwang. Thermodynamic and Chemical Effects of EGR and Its Constituents on HCCI Autoignition. SAE paper 2007-01-0207, 2007.
- [109] F. Lagrèze, G. Moréac, L. Unger, H. Duval, and J.B. Guillot. Simulation of the Impact of N₂-doped Intake Air on both NO_x Emissions and Combustion Efficiency for n-Heptane Oxidation in Diesel Engine Conditions. Paper p810076, presented at the European Combustion Meeting, Vienna, AUT, 14-17 apr, 2009.
- [110] DigAnaRS. *DARS - Digital Analysis of Reaction Systems*, 2007.
- [111] P. Dagaut. Formation et réduction des polluants en Combustion. Journée des Doctorants en Combustion, Available from <http://www.gfcombustion.asso.fr/documents/ec2004-dagaut-2.pdf> [last accessed 10 aug. 2009], 30 nov. 2004.
- [112] J. T. Farrell, N. P. Cernansky, F. L. Dryer, D. G. Friend, C. A. Hergart, C. K. Law, R.M. McDavid, C. J. Mueller, A. K. Patel, and H. Pitsch. Development of an Experimental Database and Kinetic Models for Surrogate Diesel Fuels. SAE paper 2007-01-0201, 2007.
- [113] W. Hentschel, K.P. Schindler, and O. Haahtele. European diesel research idea - experimental results from diesel engine investigations. SAE paper 941954, 1994.
- [114] T. Zeuch, G. Moréac, S.S. Ahmed, and F. Mauss. A comprehensive skeletal mechanism for the oxidation of n-heptane generated by chemistry-guided reduction. *Combust. Flame*, 155(4) :651–674, dec. 2008.
- [115] G. Moréac, P. Dagaut, J.F. Roesler, and M. Cathonnet. Nitric oxide interactions with hydrocarbon oxidation in a jet-stirred reactor at 10 atm. *Combust. Flame*, 145(3) :512–520, 2006.
- [116] A.O. Gettler. Toxicology of cyanide. *Am. J. Med. Sci.*, 195, 1938.
- [117] Organisation Mondiale de la Santé. Directives de qualité pour l'eau de boisson, 1984.
- [118] J.Y. Thonnellier and Monneraud C. Communication personnelle, rencontre Renault / Air Liquide, 2007.
- [119] F. Lagrèze and L. Unger. Systeme de traitement de gaz d'échappement pour moteur à combustion interne de véhicule automobile et procédé associé. Brevet FR2917790 (A1) Available from : <http://fr.espacenet.com/> [last accessed 10 aug 2009], 26 dec. 2008.

- [120] F. Lagrèze, L. Unger, and G. Peters. Systeme de traitement de gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne de véhicule automobile et procédé associé. Brevet FR2926597 (A1) Available from : <http://fr.espacenet.com/> [last accessed 10 aug 2009], 24 juil. 2009.
- [121] F. Lagrèze and L. Unger. Systeme de traitement de gaz d'échappement pour moteur à combustion interne de véhicule automobile et procédé associé. Brevet FR2926607 (A1) Available from : <http://fr.espacenet.com/> [last accessed 10 aug 2009], 24 jul. 2009.
- [122] Gamma Technologies. "gt-power. user's manual and tutorial. *gt – suiteTM* version 6.0, 2003.
- [123] S. Candel. *Mécanique des Fluides*. Sciences Sup. Dunod, 2001.
- [124] J. Gosse. Propriétés de transport des gaz à pression modérée. *Techniques de l'ingénieur*, K425, dec. 1991.
- [125] Hirschfelder, Curtis, and Bird. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. John Wiley and Sons, Inc., 1954.