



Production de biométhane à partir de biogaz par technologie de séparation par adsorption PSA : optimisation numérique par approche multi-échelle

Najib Chouikhi

► To cite this version:

Najib Chouikhi. Production de biométhane à partir de biogaz par technologie de séparation par adsorption PSA : optimisation numérique par approche multi-échelle. Génie des procédés. Université Paris-Saclay, 2020. Français. NNT : 2020UPAST043 . tel-03311680

HAL Id: tel-03311680

<https://theses.hal.science/tel-03311680>

Submitted on 2 Aug 2021

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.

Production de biométhane à partir de biogaz par technologie de séparation par adsorption PSA : optimisation numérique par approche multi-échelle

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°579 : Sciences Mécaniques et Energétiques,
Matériaux et Géosciences (SMEMaG)

Spécialité de doctorat: Génie des Procédés

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, Laboratoire de Génie
des Procédés et Matériaux, 91190, Gif-sur-Yvette, France.

Référent : CentraleSupélec

**Thèse présentée et soutenue, en visioconférence totale,
le 8 décembre 2020, par**

Najib CHOUIKHI

Composition du Jury

Patrice PARICAUD

Professeur, UCP, ENSTA Institut Polytechnique de Paris

Président du jury

Melaz TAYAKOUT FAYOLLE

Professeure, LAGEPP, Université Lyon 1

Rapporteuse & Examinatrice

Cécile VALLIERES

Professeure, LRGP, Université de Lorraine

Rapporteuse & Examinatrice

Pierre MILLET

Professeur, ICMMO, Université Paris-Saclay

Examineur

François PUEL

Professeur, LGPM, CentraleSupélec

Directeur de thèse

Patrick PERRE

Professeur, LGPM, CentraleSupélec

Co-Directeur de thèse

Victor POZZOBON

HDR Ingénieur de Recherche, LGPM, CentraleSupélec

Co-Encadrant de thèse

Pluton PULLUMBI

Dr-Ingénieur, CIP, Air Liquide

Co-Encadrant de thèse

Federico BRANDANI

Dr-Ingénieur, CIP, Air Liquide

Co-Encadrant de thèse

Titre : Production de biométhane à partir de biogaz par technologie de séparation par adsorption PSA : optimisation numérique par approche multi-échelle

Mots clés : *Biométhane, Biogaz, Adsorption ; Procédé PSA, Tamis moléculaire de carbone (CMS), Modélisation, Simulation de procédé.*

Résumé : A mesure que l'intérêt mondial pour les énergies renouvelables s'intensifie, la production de biogaz ne cesse de croître, car elle est une source renouvelable et propre. La technologie de séparation par adsorption modulée en pression (Pressure Swing Adsorption ou PSA) se présente alors comme une des technologies intéressantes permettant la valorisation du biogaz en biométhane. La grande flexibilité du procédé PSA est liée en une certaine manière à sa complexité avec plusieurs paramètres de design et opératoires contrôlant les performances de l'unité de séparation. L'identification de ces paramètres par une approche expérimentale est pratiquement impossible et une phase d'étude numérique est primordiale pour dimensionner l'unité, concevoir le cycle de pression et déterminer les conditions optimales de fonctionnement, avant tout essai expérimental. L'objectif général de la thèse a été centré sur le développement d'outils de simulation d'un procédé de purification de biométhane par technologie PSA.

Dans un premier temps, une simulation basée sur une modélisation dynamique monodimensionnelle non isotherme a été mise en place. Elle fait appel à un modèle cinétique d'adsorption de double force motrice (bi-LDF) pour décrire les échanges de matière intragranulaires. Le choix de l'adsorbant s'est porté sur un tamis moléculaire de carbone (CMS-3K) permettant d'assurer une grande sélectivité cinétique du dioxyde de carbone vis à vis du méthane (CH_4). Le cycle PSA a été optimisé pour obtenir une récupération du CH_4 de 92 % avec une consommation d'énergie spécifique modérée

de 0,35 kWh/Nm³, tout en respectant les spécifications de pureté d'injection dans le réseau national (97 % de CH_4). Les performances obtenues sont ainsi compatibles avec une exploitation industrielle. Ce cycle est composé de cinq colonnes et de quinze étapes incluant trois équilibrages et un recyclage de gaz de purge.

Le développement d'un modèle numérique multidimensionnel (3D) et multi-échelle (colonne/grain/cristal) permettrait d'estimer les limites des hypothèses et des corrélations utilisées dans les simulateurs usuels. La première étape consiste à simuler l'écoulement du gaz dans un lit d'adsorbant ayant un empilement la plus réaliste possible. Ainsi, lors de la seconde partie du travail de thèse, un lit constitué de billes inertes a été généré numériquement par calcul DEM (modélisation par éléments discrets) pour une colonne de taille de laboratoire. L'emploi d'OpenFOAM (logiciel CFD) a permis de calculer l'écoulement tridimensionnel d'un traceur dans la colonne. En parallèle une étude expérimentale du front de percée a été menée pour un lit de mêmes dimensions et caractéristiques. Les temps de percée et les coefficients de dispersion-diffusion calculés et mesurés sont similaires. Cependant la simulation présente quelques divergences de la concentration du traceur localement dans la colonne, en raison de difficultés de maillage. L'étape suivante consistera à prendre en compte des interactions grain-fluide en considérant des grains poreux d'adsorbant.

Title : Biomethane production from biogas by PSA adsorption separation technology: numerical optimization by multiscale approach

Keywords : *Biomethane, Biogas, Pressure swing adsorption PSA, Carbon molecular sieve (CMS) , Modelling, Process simulation,*

Abstract : As global interest in renewable energy intensifies, biogas production continues to grow as a clean, renewable source. Pressure Swing Adsorption (PSA) is considered as one of the most interesting technologies for the valorization of biogas into biomethane. The great flexibility of the PSA process is linked in some way to its complexity with several design and operating parameters which control the performance of the separation unit. The identification of these parameters by an experimental approach is practically impossible. A numerical study stage is essential for sizing the unit, designing the pressure cycle and identifying the optimal operating conditions before any experimental test. The general objective of the thesis was focused on the development of simulation tools for a biomethane purification process using PSA technology.

In a first stage, a simulation based on one-dimensional non-isothermal dynamic model, where the intragranular mass transfer kinetics was modelled using a double driving force (bi-LDF) approximation, was implemented. A carbon molecular sieve (CMS-3K) was selected. This adsorbent ensures a high kinetic selectivity of carbon dioxide with respect to methane (CH_4). The optimized cycle, composed of five columns and fifteen steps including three equalization steps and a purge gas recycling allowed a CH_4 recovery

of 92% with a moderate specific energy consumption of 0.35 kWh/Nm³, at the same time respecting the grid injection specifications (97% CH_4 purity). The performance obtained is thus compatible with industrial operation.

The development of a multidimensional (3D) and multi-scale (column/grain/crystal) numerical model would serve to evaluate the limits of the assumptions and correlations used in usual simulators. The first step consists in simulating the gas flow in an adsorbent bed having a realistic stacking. Thus, an inert packed bed was numerically generated by DEM calculation (discrete element modeling) for a column of laboratory size. The use of OpenFOAM (CFD software) allowed to calculate the three-dimensional tracer gas flow in the column. In parallel an experimental study of the breakthrough curves was carried out using a bed having the same dimensions and characteristics. The breakthrough times and the dispersion-diffusion coefficients calculated and measured were similar. However the simulation showed some divergences in the concentration of the tracer locally in the column, due to difficulties in meshing. The next step will consist in taking into account grain-fluid interactions by considering porous adsorbent grains.

Université Paris-Saclay

Espace Technologique / Immeuble Discovery

Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France

Remerciements

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un projet de collaboration entre le laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, LGPM, de CentraleSupélec et le Campus Innovation Paris Air Liquide.

Au cours de ces trois années, une grande partie de ce travail a été menée au sein du LGPM, CentraleSupélec. J'ai eu la chance d'être encadré par Messieurs Patrick PERRE, Victor POZZOBON et François PUEL, respectivement Professeur, HDR Ingénieur de Recherche et Professeur.

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à mon directeur de thèse, Monsieur François PUEL, pour son investissement tout au long de ce travail et pour sa patience. Ses conseils m'ont beaucoup aidé pendant toute la durée des recherches et surtout pour la rédaction de cette thèse.

Je tiens à remercier aussi Monsieur Patrick PERRE, directeur du LGPM jusqu'en 2019 de m'avoir accueilli au sien du Laboratoire. Je n'oublie pas aussi ses remarques et ses suggestions au cours de réunion d'avancement, qui m'ont permis d'améliorer ce travail. Je souhaite aussi remercier Monsieur Victor POZZOBON pour ses précieux conseils pour la simulation numérique 3D avec OpenFOAM.

Une deuxième partie de ce travail a été menée au groupe génie de procédés et combustion du centre de recherche et développement d'Air Liquide. Je voudrais exprimer ma reconnaissance à Messieurs Pluton PULLUMBI et Federico BRANDANI, respectivement, International Fellow et International Expert à Air Liquide pour le soin qu'ils ont apporté à la direction de ce travail, leurs précieux conseils, leurs encouragement et surtout pour la confiance qu'ils ont su manifester à mon égard.

Je remercie Madame Cécile Vallières, Professeur au LRGP, Université de Lorraine et Madame Mélaz TAYAKOUT, Professeur au LAGEPP, Université Lyon 1, d'avoir pris le temps de juger et de rapporter ce travail. Elles ont contribué par leurs nombreuses remarques et suggestions à améliorer la qualité de ce mémoire. Je remercie également Monsieur Pierre MILLET, Professeur à ICMMO, Université Paris-Saclay, d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse. Je remercie aussi Monsieur Patrice PARICAUD, Professeur à L'Unité Chimie et Procédés de l'ENSTA ParisTech d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je ne pourrai certainement pas oublier de remercier toutes les personnes du LGPM et de C.I.P Air Liquide qui ont permis le bon déroulement de ce travail par leur aide et leurs conseils, ainsi que tous ceux et celles qui m'ont soutenu et avec lesquels j'ai apprécié de passer ces trois années.

Enfin, et surtout, je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à ma grande famille pour tout leur amour et leurs encouragements, pour ma sœur et mes trois frères, pour mes parents qui m'ont donné la vie et font tout leur possible pour me permettre d'avoir une bonne éducation et de bonnes conditions de vie. Je n'oublierai jamais de remercier, très profondément, Amira d'avoir supporté avec patience mon stress et mes coups de colère tout au long de ces années.

Résumé

A mesure que l'intérêt mondial pour les énergies renouvelables s'intensifie, la production de biogaz ne cesse de croître, car elle est une source renouvelable et propre. La technologie de séparation par adsorption modulée en pression (Pressure Swing Adsorption ou PSA) se présente alors comme une des technologies intéressantes permettant la valorisation du biogaz en biométhane. La grande flexibilité du procédé PSA est liée en une certaine manière à sa complexité avec plusieurs paramètres de design et opératoires contrôlant les performances de l'unité de séparation. L'identification de ces paramètres par une approche expérimentale est pratiquement impossible et une phase d'étude numérique est primordiale pour dimensionner l'unité, concevoir le cycle de pression et déterminer les conditions optimales de fonctionnement, avant tout essai expérimental.

L'objectif général de la thèse a été centré sur le développement d'outils de simulation d'un procédé de purification de biométhane par technologie PSA.

Dans un premier temps, une simulation basée sur une modélisation dynamique monodimensionnelle non isotherme a été mise en place. Elle fait appel à un modèle cinétique d'adsorption de double force motrice (bi-LDF) pour décrire les échanges de matière intragranulaires. Le choix de l'adsorbant s'est porté sur un tamis moléculaire de carbone (CMS-3K) permettant d'assurer une grande sélectivité cinétique du dioxyde de carbone vis à vis du méthane (CH_4). Le cycle PSA a été optimisé pour obtenir une récupération du CH_4 de 92 % avec une consommation d'énergie spécifique modérée de $0,35 \text{ kWh/Nm}^3$, tout en respectant les spécifications de pureté d'injection dans le réseau national (97 % de CH_4). Les performances obtenues sont ainsi compatibles avec une exploitation industrielle. Ce cycle est composé de cinq colonnes et de quinze étapes incluant trois équilibres et un recyclage de gaz de purge.

Le développement d'un modèle numérique multidimensionnel (3D) et multi-échelle (colonne/grain/cristal) permettrait d'estimer les limites des hypothèses et des corrélations utilisées dans les simulateurs usuels. La première étape consiste à simuler l'écoulement du gaz dans un lit d'adsorbant ayant un empilement la plus réaliste possible. Ainsi, lors de la seconde partie du travail de thèse, un lit constitué de billes inertes a été généré numériquement par calcul DEM (modélisation par éléments discrets) pour une colonne de taille de laboratoire. L'emploi d'OpenFOAM (logiciel CFD) a permis de calculer l'écoulement tridimensionnel d'un traceur dans la colonne. En parallèle une étude expérimentale du front de percée a été menée pour un lit de mêmes dimension et caractéristiques. Les temps de percée et les coefficients de dispersion-diffusion calculés et mesurés sont similaires. Cependant la simulation présente quelques divergences de la concentration du traceur localement dans la colonne, en raison de difficultés de maillage. L'étape suivante consistera à prendre en compte des interactions grain-fluide en considérant des grains poreux d'adsorbant.

Mots clés: *Biométhane, Biogaz, Procédé de séparation par adsorption PSA, Tamis moléculaire de carbone (CMS), Modélisation, Simulation de procédé,*

.

Abstract

As global interest in renewable energy intensifies, biogas production continues to grow as a clean, renewable source. Pressure Swing Adsorption (PSA) is considered as one of the most interesting technologies for the valorization of biogas into biomethane. The great flexibility of the PSA process is linked in some way to its complexity with several design and operating parameters which control the performance of the separation unit. The identification of these parameters by an experimental approach is practically impossible. A numerical study stage is essential for sizing the unit, designing the pressure cycle and identifying the optimal operating conditions before any experimental test.

The general objective of the thesis was focused on the development of simulation tools for a biomethane purification process using PSA technology.

In a first stage, a simulation based on one-dimensional non-isothermal dynamic model, where the intragranular mass transfer kinetics was modelled using a double driving force (bi-LDF) approximation, was implemented. A carbon molecular sieve (CMS-3K) was selected. This adsorbent ensures a high kinetic selectivity of carbon dioxide with respect to methane (CH_4). The optimized cycle, composed of five columns and fifteen steps including three equalization steps and a purge gas recycling allowed a CH_4 recovery of 92% with a moderate specific energy consumption of 0.35 kWh/Nm³, at the same time respecting the grid injection specifications (97% CH_4 purity). The performance obtained is thus compatible with industrial operation.

The development of a multidimensional (3D) and multi-scale (column/grain/crystal) numerical model would serve to evaluate the limits of the assumptions and correlations used in usual simulators. The first step consists in simulating the gas flow in an adsorbent bed having a realistic stacking.. Thus, an inert packed bed was numerically generated by DEM calculation (discrete element modeling) for a column of laboratory size. The use of OpenFOAM (CFD software) allowed to calculate the three-dimensional tracer gas flow in the column. In parallel an experimental study of the breakthrough curves was carried out using a bed having the same dimensions and characteristics. The breakthrough times and the dispersion-diffusion coefficients calculated and measured were similar. However the simulation showed some divergences in the concentration of the tracer locally in the column, due to difficulties in meshing. The next step will consist in taking into account grain-fluid interactions by considering porous adsorbent grains.

Keywords: *Biomethane, Biogas, Pressure swing adsorption PSA, Process simulation, Carbon molecular sieve (CMS).*

Table des matières

Résumé	i
Abstract	v
Table des matières	vii
Liste des figures	xiii
Liste des tableaux	xix
Nomenclature.....	xxiii
Introduction	1
Chapitre 1: Généralités sur la production et la purification de biogaz	5
1. Introduction	5
2. Biogaz.....	5
2.1. Techniques de production.....	6
2.1.1. L'hydrolyse.....	6
2.1.2. Fermentation – acidogènes ; la cétogenèse.....	7
2.1.3. Méthanogénèse	7
2.2. Sources et Composition chimique	7
3. Généralités sur les technologies de purification de biogaz.....	8
3.1. Séparation par absorption	8
3.1.1. Absorption physique : lavage à l'eau.....	8
3.1.2. Absorption chimique aux amines	9
3.2. Séparation membranaire	9
3.3. Séparation cryogénique	10
3.4. Séparation par adsorption	11
3.5. Étude comparative des différentes technologies.....	12
4. Procédés de séparation par adsorption modulée en pression PSA.....	17
4.1. Le cycle de base : Cycle de Skarstrom	18
4.2. Évolution des cycles PSA.....	19
4.3. Conditions opératoires	21
5. Modélisation du procédé PSA	22
5.1. Contexte.....	22
5.2. Hypothèses	25
5.3. Bilan de masse	25

5.3.1.	Phase extra-granulaire : bilan de masse.....	25
5.3.2.	Phase intragranulaire : Modèles cinétiques d'adsorption	26
5.4.	Bilan d'énergie	32
5.4.1.	Bilan énergétique de la phase gazeuse.....	33
5.4.2.	Bilan énergétique de la phase solide.....	34
5.4.3.	Bilan énergétique dans la paroi	35
5.4.4.	Cas d'équilibre thermique	36
5.4.5.	Colonne adiabatique	36
5.4.6.	Système isotherme	37
5.5.	Bilan de la quantité de mouvement (Ergun/Darcy)	37
5.6.	Conditions aux limites	38
6.	Conclusion	40
Chapitre 2 : Équilibre & cinétique d'adsorption : application à la séparation d'un mélange CO₂/CH₄		41
1.	Introduction	41
2.	Phénomène d'adsorption : Définition.....	41
3.	Matériaux adsorbants :	42
3.1.	Structures d'adsorbants	42
3.2.	Exemples d'adsorbants	43
3.2.1.	Les Zéolithes	43
3.2.2.	Gels de silice.....	45
3.2.3.	Alumines activées.....	46
3.2.4.	Le charbon actif	46
3.2.5.	Tamis moléculaire (CMS)	47
3.2.6.	Solides Organo-Métalliques (MOFs)	48
4.	Equilibre d'adsorption	49
4.1.	Isothermes d'adsorption	49
4.2.	Critères de performance d'un adsorbant.....	51
4.3.	Isothermes d'adsorption : Modèles théoriques.....	51
4.3.1.	Modèle de Henry : Modèle linéaire	52
4.3.2.	Modèle de Langmuir	53
4.3.3.	Modèle BET	54
4.3.4.	Modèle de Freundlich.....	54
5.	Cinétique d'adsorption : Mécanismes de diffusion	54

5.1.	La résistance de film externe	55
5.2.	Diffusion dans des macropores et mésopores	56
5.2.1.	La diffusion moléculaire	57
5.2.2.	La diffusion de Knudsen	58
5.2.3.	La diffusivité de Poiseuille	59
5.2.4.	Diffusion de surface	59
6.1.1.	5.2.5. Analogie des résistances des transferts de matière avec une résistance électrique	60
5.3.	La diffusion microporeuse	60
6.	Caractérisation d'adsorbant	60
6.1.	Choix d'adsorbant et du mécanisme de séparation	60
6.2.	Equilibre d'adsorption : Mesure des isothermes avec l'adsorbant CMS 3K	62
6.3.	Cinétique d'adsorption	66
7.	Conclusion	68
Chapitre 3 : Simulation et optimisation d'un procédé PSA de purification de biogaz		69
1.	Introduction	69
2.	Développements récents : État de l'art	69
2.1.	PSA_Biogaz double-étage (Dual pressure swing adsorption)	70
2.2.	VPSA avec plusieurs couches d'adsorbants (Layered vacuum pressure swing adsorption)	73
2.3.	Nouvelle configuration de cycle PSA pour la production de biométhane	74
2.4.	Cycle VPSA avec régénération avec de l'azote	76
3.	Modélisation de la colonne	79
3.1.	Equilibre et cinétique d'adsorption	79
3.2.	Dynamique de la colonne	79
3.2.1.	Hypothèse	79
3.2.2.	Bilan de masse	79
3.2.3.	Bilan d'énergie	80
3.2.4.	Bilan de quantité de mouvement	80
3.2.5.	Conditions aux limites	80
4.	Description de la colonne	81
5.	Méthodes d'optimisation des procédés PSA	82
5.1.	Approche orientée équation	83
5.2.	Approche boîte noire	83
6.	Critères de performance	84

7.	Les Variables de décision	85
8.	Problème d'optimisation et approche proposée.....	86
9.	Optimisation du procédé PSA	87
9.1.	Cycle de référence : Description	87
9.2.	Paramètres de régulation	90
9.3.	Optimisation des variables opératoires.....	90
9.3.1.	Pression d'adsorption	92
9.3.2.	Pression de désorption.....	93
9.3.3.	Effet de la pureté de gaz sur la productivité	98
9.3.4.	Durée de cycle	99
9.3.5.	Cycle avec compression biométhane (4 phases, 8 étapes).....	101
9.3.6.	Ajout d'étapes d'équilibrage	101
10.	Mise en place du cycle optimisé avec recyclage	104
10.1.	Mise en place d'un recyclage de gaz de purge	104
10.2.	Description du cycle	107
10.3.	Fixation des paramètres de régulation	111
10.4.	Impact de la quantité recyclée	111
11.	Impact de la composition initiale.....	120
12.	Conclusion.....	122
Chapitre 4: Fronts de percée dans une colonne remplie de grains (billes inertes): Étude expérimentale et simulations 3D avec OpenFOAM.....		125
1.	Introduction	125
2.	Étude expérimentale	126
2.1.	Matériels et méthodes.....	126
2.1.1.	Dispositif expérimental.....	126
2.1.2.	Protocole de mesure et conditions opératoires	128
2.2.	Exploitation des résultats expérimentaux	130
2.2.1.	Méthodologie.....	130
2.2.2.	Détermination de la porosité interparticulaire moyenne du lit	131
2.2.3.	Estimation des paramètres	133
3.	Simulation 3D avec OpenFOAM	144
3.1.	Introduction (Méthodologie et approche proposée)	144
3.2.	Génération de l'empilement de billes.....	145

3.3.	Introduction à OpenFOAM	147
3.4.	Choix et configuration de solveur openFOAM	149
3.4.1.	SimpleFoam.....	149
3.4.2.	ScalarTransportFoam.....	150
3.4.3.	Conditions initiales et conditions aux limites.....	150
3.4.4.	Propriétés physiques	152
3.4.5.	Contrôle, discrétisation et paramétrage des solveurs.....	152
3.4.6.	Exécution de la simulation et post traitement.....	153
3.4.7.	Procédure de réalisation du maillage « SnappyHexMesh »	153
3.4.8.	Degré de raffinement du maillage	155
3.4.9.	Topologie du Maillage.....	158
3.5.	Résultats	159
3.5.1.	Champ de vitesse	159
3.5.2.	Champ de concentration	160
3.5.3.	Temps de percée	163
3.5.4.	Coefficient de dispersion	164
4.	Conclusion	167
	Conclusion et Perspectives.....	168
	Références bibliographiques.....	173
	Annexe 1	183
	Communication dans un congrès.....	183
	Article dans une revue	184

Liste des figures

Figure I. 1: Schéma de modélisation	2
Figure 1. 1: Les principales étapes des procédés de digestion anaérobie (adapté à partir de (FNR, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe 2010)).....	6
Figure 1. 2 : Procédé du lavage à l'eau (Fougerit 2017).....	9
Figure 1. 3: Principe de la Séparation membranaire (Yang et al. 2014)	10
Figure 1. 4: Point de liquéfaction à P_{atm} des différents composants du biogaz (Laurent et al. 2016).....	11
Figure 1. 5: Le cycle de Skarstrom (en violet le front d'impuretés adsorbées).....	11
Figure 1. 6: Unité de séparation de biogaz par adsorption PSA.....	12
Figure 1. 7: Evolution de nombres des technologies utilisées pour la valorisation du biogaz (Données de IEA task 37 2019)	13
Figure 1. 8: Évolution de cout d'investissement en fonction de débit de biogaz	14
Figure 1. 9: Le cycle de Skarstrom (a) Profil de pression (d) flux entrée-sortie de la colonne.....	18
Figure 1. 10: Le cycle de Skarstrom avec étape d'équilibrage	20
Figure 1. 11: Le cycle de Skarstrom avec recompression produit.....	20
Figure 1. 12: Le cycle de Skarstrom avec régénération sou vide	21
Figure 1. 13: Les différentes échelles impliquées dans une colonne d'adsorbant.	23
Figure 1. 14 : Température dans les différentes phases d'un lit d'adsorbant	33
Figure 2. 1: Exemples de Zéolithes(CWK site web 2018).....	44
Figure 2. 2 :Représentation schématique de la structure de trois zéolithes classiques (Kuznik 2018) (Huiying, 2014)	44
Figure 2. 3 : Exemple d'échantillons Gel de silice.....	45
Figure 2. 4: Billes d'alumines activées (Activated Alumina site web 2020)	46
Figure 2. 5: Structure du charbon actif (Ruthven 1984a).....	46

Figure 2. 6 :Différentes formes de charbon actif	47
Figure 2. 7: Classification IUPAC des isothermes de sorption (Ruthven 1984b; Sun et al. 2016).....	50
Figure 2. 8 : Modèles théoriques des isothermes d'adsorption (Sun et al. 2016).....	52
Figure 2. 9: Les concentrations dans les micropores et les macropores de l'adsorbant	55
Figure 2. 10: Schéma montrant la variation de la diffusivité en fonction du rayon des pores. Les différents régimes sont indiqués(Kärger et al. 2012).....	57
Figure 2. 11: Représentation des mécanismes de diffusion (He et al. 2014)	58
Figure 2. 12 : Représentation des mécanismes de diffusion (Oreggioni 2015).....	59
Figure 2. 13 : Représentation des mécanismes de diffusion par une analogie électrique	60
Figure 2. 14: Schéma de principe du banc d'essai de mesure de l'isotherme d'adsorption	64
Figure 2. 15 : Isotherme d'adsorption du CMS 3K a) dioxyde de carbone b) méthane.	65
Figure 3. 1:Principe d'un procédé PSA double étage (Augelletti et al. 2017a).....	71
Figure 3. 2 :Cycle d'un procédé PSA double étage (C. Grande et al, 2012).....	72
Figure 3. 3: Séquence des étapes d'un cycle à 9 étapes (Monica S. Santos et al, 2010)	74
Figure 3. 4: Séquence des étapes de cycle à 11 étapes (Santos et al. 2011b).....	76
Figure 3. 5 : Cycle VPSA régénération azote (Khunpolgrang et al. 2015)	77
Figure 3. 6 Cycle VPSA 8 étapes (Khunpolgrang et al. 2015).....	77
Figure 3. 7 : Cycle VPSA 9 étapes (Khunpolgrang et al. 2015).....	78
Figure 3. 8 :Schéma de la colonne simulée.....	81
Figure 3. 9 : (a) Approche boîte noire; (b) Approche orientée équation ; (c) Approche combinée (Jiang et al. 2003)	82
Figure 3. 10: Cycle de référence: séquence des étapes	88
Figure 3. 11: Cycle de référence PSA : profil de pression pour chaque étape	88
Figure 3. 12 :Impact de la pression d'adsorption sur l'énergie spécifique et le méthane taux de récupération du méthane	93

Figure 3. 13: Evolution taux de récupération du méthane et de l'énergie spécifique selon la pression de désorption, pour une pression d'absorption fixée à 8 bara	94
Figure 3. 14 : Evolution en bas de la colonne au cours d'un cycle de la pression (orangé), de la fraction molaire de méthane (mauve) et du dioxyde de carbone (bleu).....	95
Figure 3. 15 : Profil de la température à différentes hauteurs dans la colonne.....	96
Figure 3. 16 Quantité de méthane adsorbée (mole/kg d'adsorbant) selon la position dans la colonne à la fin de chaque étape de cycle.....	97
Figure 3. 17: Quantité de dioxyde de carbone adsorbée (mole/kg d'adsorbant) selon la position dans la colonne à la fin de chaque étape de cycle	97
Figure 3. 18 : Impact de la pureté sur la productivité et le taux de récupération du méthane pour un cycle à 4 lits et Pads = 8 bara et Pdes = 0,5 bara	99
Figure 3. 19: Cycle de référence modifié: recompression biométhane	101
Figure 3. 20 : Cycle de référence modifié: 4 lits-10 étapes	102
Figure 3. 21: Impact du nombre d'équilibrage sur le taux de récupération du méthane	103
Figure 3. 22 : Fraction de méthane en bas de la colonne durant les étapes de purge (BD1&BD2) pour un et deux équilibrages.....	103
Figure 3. 23 : Cycle avec recyclage a) HEHR b) HEHR- Rec c) LEHR- Rec pour la séparation CH ₄ /N ₂ (Lutfi Erden et al 2018)	105
Figure 3. 24: Cycle 3 équilibrages : 5 colonnes et 15 étapes	106
Figure 3. 25 : Impact de la quantité recyclée sur le taux de récupération du méthane et la productivité.....	113
Figure 3. 26 : Evolution en bas de la colonne au cours d'un cycle de la pression (bleu), de la fraction molaire de méthane (vert) et du dioxyde de carbone (rouge).....	114
Figure 3. 27 : Evolution au cours d'un cycle de la pression (bleu), de la fraction molaire de méthane (vert) et du dioxyde de carbone (rouge) en bas de la colonne.....	115
Figure 3. 28 : Fraction de méthane en bas de la colonne durant les étapes de purge (BD1&BD2_Ref).....	115
Figure 3. 29: Profil de la température à différentes hauteurs dans la colonne a) sans recyclage b) 60% de recyclage.....	116

Figure 3. 30: Quantité adsorbée de méthane et de dioxyde de carbone à la fin de chaque étape en fonction de la position axiale a) Quantité de CH ₄ adsorbée sans recyclage b) Quantité de CH ₄ adsorbée avec 60% de recyclage c) Quantité de CO ₂ adsorbée sans recyclage d) Quantité de CO ₂ adsorbée avec 60% de recyclage	118
Figure 3. 31: Quantité adsorbée de méthane à la fin de chaque étape en fonction de la position axiale (cycle optimisé mais comprenant une pression de désorption de 0,1 bara au lieu de 0,5 bara)	120
Figure 3. 32: Evolution de performance de cycle VPSA en fonction de la configuration adoptée (zone verte hachurée : performances souhaitées pour une mise en œuvre industrielle)	123
Figure 4. 1 : Dispositif expérimental (a) Photographie de la colonne (b) schéma PID du montage	128
Figure 4. 2 : Représentation schématique de la méthode de modèle (Kolitcheff 2017)	134
Figure 4. 3 : Détermination du temps correspondant au volume total de gaz pour les essais 4 et 8	135
Figure 4. 4 : Dispositif expérimental : Tubes de connexion	136
Figure 4. 5 : Détermination du temps de décalage t_0 pour l'essai numéro 8	138
Figure 4. 6 : Comparaison du front de percée expérimental et analytique: a) pour des billes de 9 mm (conditions des essais 7 et 6) b) pour des billes de 3mm et 9mm (conditions des essais 4 et 8)	141
Figure 4. 7: Front de percée pour une colonne vide. Mesure et solution analytique ajustée	142
Figure 4. 8 : Empilement des billes de verre	147
Figure 4. 9 : structure du code OpenFOAM(OpenFOAM v5 User Guide 2017)	149
Figure 4. 10 : Limites du domaine	151
Figure 4. 11 : Processus de maillage snappyHexMesh	154
Figure 4. 12: Maillage de la géométrie de référence	155
Figure 4. 13 : Topologie O de maillage	158
Figure 4. 14 : Maillage de l'ensemble de la colonne (topologie o)	159
Figure 4. 15: Champ de vitesse à l'intérieur de la colonne (en m/s) (Condition opératoire de l'essai 5)	160
Figure 4. 16 : Champ de concentration à un instant t (<temps percée) en ppm (Condition opératoire de l'essai 5)	161
Figure 4. 17 : Profil de concentration en haut de la colonne	161

Figure 4. 18 : Représentation des cellules de maillage (GUEROUANI A et al 2017).....	162
Figure 4. 19 : décalage de temps de percée	164
Figure 4. 20 : Ajustement du front de percée obtenu avec OpenFOAM avec la solution analytique.	165

Liste des tableaux

Tableau 1. 1:Composition du biogaz (atee Club biogaz 2012; Boulinguez and Cloirec 2011; Rasi 2009)	8
Tableau 1. 2: Etude comparative des technologies de purification du biogaz (Laurent et al. 2016; Warren 2012) .	16
Tableau 1. 3 : Revue bibliographique des principaux modèles mathématiques pour simuler les procédés PSA (d'après Shafeeyan et al. 2014a).....	24
Tableau 1. 4: Conditions limites pour les étapes d'un cycle de base PSA	39
Tableau 2. 1: Propriétés des différents pores dans les charbons actifs typiques (Classification IUPAC).....	42
Tableau 2. 2: Caractéristiques physiques des adsorbants	43
Tableau 2. 3: Exemples d'applications industrielles de zéolithes (CWK site web 2018).....	45
Tableau 2. 4 : Paramètres du modèle Langmuir multisite CMS 3K ($T^*=293K$).....	66
Tableau 2. 5 : Coefficients cinétiques (donnés originales de (Cavenati et al. 2005))	67
Tableau 3. 1 : PSA biogaz: Caractéristiques du procédé et performances atteintes (Augelletti et al. 2017c; Canevesi et al. 2019; Cavenati et al. 2006; Grande and Blom 2012; Khunpolgrang et al. 2015a; Santos et al. 2011b).....	70
Tableau 3. 2:Paramètres de dimensionnement de la colonne d'adsorption	82
Tableau 3. 3: Gammes de variation des variables principales d'opération	85
Tableau 3. 4: Cycle de référence : séquence des étapes pour chaque colonne	89
Tableau 3. 5 : Paramètres de régulation	90
Tableau 3. 6 :Impact des variables opératoires	91
Tableau 3. 7 : Impact de la pression d'adsorption (en vert : pression d'adsorption retenue).....	92
Tableau 3. 8 : Impact de la pression de désorption (en vert : valeur retenue)	93
Tableau 3. 9 : Impact de la pureté de biométhane	98
Tableau 3. 10 : Évolution du taux de récupération du méthane en fonction de la durée du cycle	100

Tableau 3. 11: Évolution du taux de récupération du méthane en fonction de la durée du BD2	100
Tableau 3. 12 :Evolution du taux de récupération du méthane en fonction de la durée du BD1	100
Tableau 3. 13: Impact de la recompression biométhane.....	101
Tableau 3. 14 : Cycle de référence modifié: 4 lits 10 étapes : séquence des étapes pour chaque colonne.....	102
Tableau 3. 15 :Nouveau cycle 5 lits 15 étapes: séquence des étapes pour chaque colonne	106
Tableau 3. 16 : Conditions aux limites pour chaque étape du cycle.....	110
Tableau 3. 17 : Valeur des paramètres de commande du cycle optimisé	111
Tableau 3. 18 : Impact de la fraction recyclée de gaz de purge sur le taux de récupération et sur la productivité	112
Tableau 3. 19 : Impact de la composition initiale du biogaz sur les performance du cycle optimisé	121
Tableau 4. 1 : Caractéristiques du dispositif expérimental.....	127
Tableau 4. 2: Conditions opératoires des différents essais de mesure de temps de percée.	129
Tableau 4. 3 : Valeurs des coefficients à utiliser dans la formule 4.5 de calcul de porosité (Pushnov, 2006)	132
Tableau 4. 4 : Calculs et mesures de porosité.....	132
Tableau 4. 5 : Détermination des différents Volumes pour plusieurs conditions expérimentales de débit réel	136
Tableau 4. 6 : Volumes des tubes	137
Tableau 4. 7 : Temps de décalage selon le débit réel de gaz	138
Tableau 4. 8 : Caractéristique d'écoulement- coefficient dispersion théorique et expérimentaux	140
Tableau 4. 9 : Temps de percée	143
Tableau 4. 10 : Paramètres de calcul LMCG90.....	147
Tableau 4. 11 : Conditions aux limites utilisées pour les simulations « SimpleFoam » et « scalarTransportFoam »	152
Tableau 4. 12 : Paramètres du solveur SimpleFoam et ScalarTransportFoam	153
Tableau 4. 13 : Impact de degré de raffinement pour une vitesse de 1.7cm/s	156
Tableau 4. 14 : Nombre de cellules nécessaire pour le maillage, taille de mémoire vive (RAM) et temps de calcul	157

Tableau 4. 15: Impact de vitesse d'écoulement	157
Tableau 4. 16 : Le pourcentage d'erreur.....	162
Tableau 4. 17 : Temps de percée expérimental et calculé	163
Tableau 4. 18 : Coefficients de dispersion et vitesse interstitielle déterminés numériquement et par expérience	166

Nomenclature

Indices

- c : Colonne
- g : Fluide gazeux
- i, j : Composants i, j
- p : Grain (pellet)
- s : Solide
- w : Paroi de colonne (wall)

Exposants

Chaque échelle impliquée dans le travail sera désignée par la notation suivante :

- b: Lit d'adsorbant (bed)
- p : Grain de particules d'adsorbant (pellet)
- cry : Crystal

Symboles

A_c	Section axiale de la colonne	m^2
a_k	Coefficient cinétique global du modèle LDF	s^{-1}
C	Concentration totale	$mol..m^{-3}$
C_i^b	Concentration du composant i de gaz dans le lit	$mol..m^{-3}$
C_i^p	Concentration du composant i dans les macropores	$mol..m^{-3}$
C_i^{cry}	Concentration du composant i dans les cristaux	$mol..m^{-3}$
C_p^p	Capacité calorifique du grain d'adsorbant	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
D_l	Coefficient de dispersion axiale	$m^2.s^{-1}$
$D_{i,m}$	Coefficient de diffusion molaire du composant i	$m^2.s^{-1}$
$D_{i,p}$	Coefficient de diffusion global du composant i	$m^2.s^{-1}$
$D_{i,K}$	Coefficient de diffusion Knudsen du composant i	$m^2.s^{-1}$
$D_{i,v}$	Coefficient de diffusion de Poiseuille du composant i	$m^2.s^{-1}$

Nomenclature

$D_{i,s}$	Coefficient de diffusion surfacique du composant i	$m^2.s^{-1}$
$D_{i,\mu}$	Coefficient de diffusion microporeuse du composant i	
d_p	Diamètre des grains	m
$h_{g,w}$	Coefficient de transfert de chaleur par convection (gaz-paroi)	$W.m^{-2}.K^{-1}$
$h_{g,p}$	Coefficient de transfert de chaleur par convection (gaz-grain)	$W.m^{-2}.K^{-1}$
K	Constante d'Henry	
k_{fi}	Le coefficient de transfert de masse du film externe	$m.s^{-1}$
k_{mac}^i	Constante de diffusion macroporeuse (modèle LDF)	s^{-1}
k_{mic}^i	Constante de diffusion microporeuse (modèle bi-LDF)	s^{-1}
k_b	Résistance de barrière au niveau de l'embouchure de micropores	s^{-1}
M_i	Masse molaire du composant i	$g.mol^{-1}$
P_T	Pression totale	bar
p_i	Pression partielle	bar
$\overline{q_i^p}$	Quantité molaire du composant i adsorbée moyennée sur le volume d'un cristal et celui d'un grain d'adsorbant	$mol.kg^{-1}$ d'adsorbant
q_i^*	Quantité molaire du composant i adsorbée par le grain à l'équilibre	$mol.kg^{-1}$ d'adsorbant
r^b	Rayon du lit d'adsorbant	m
R	Constante des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
R_p	Rayon du grain	m
r_c	Rayon du micropore	m
T	Température Kelvin	K
T_w	Température de la paroi de la colonne (wall)	K
T^b	Température du gaz dans la porosité externe du lit d'adsorbant	K
T^p	Température du gaz dans les grains (adsorbant)	K
t	Temps	s
u^b	Vitesse superficielle axiale dans le lit (vitesse de Darcy)	$m.s^{-1}$
v^p	Vitesse interstitielle dans le pore (porosité externe du lit)	$m.s^{-1}$
V^p	Volume particule	m^3
V^b	Volume de lit	m^3
U	Coefficient global de transfert thermique externe entre la paroi et l'air ambiant	$W.m^{-2}.K^{-1}$
T_∞	Température ambiante	K
h_{ext}	Coefficient de transfert de chaleur convectif externe	$W.m^{-2}.K^{-1}$

Lettres grecques

ρ^b	Masse volumique de lit (colonne)	kg.m ⁻³
ρ^p	Masse volumique de grains d'adsorbants (pellet) $\rho^p = (1 - \varepsilon^p)\rho^{cry}$	kg.m ⁻³
ρ^{cry}	Masse volumique des cristaux (solide adsorbant)	kg.m ⁻³
ε^b	Porosité externe du lit	--
ε^p	Porosité des grains d'adsorbant	--
ε^{cry}	Porosité cristalline	--
λ_{eff}	Conductivité thermique du grain d'adsorbant	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
λ_f	Dispersion thermique du mélange gazeux	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
λ_g	Conductivité thermique du mélange	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
λ_w	Conductivité thermique de la paroi	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
$(\rho C)_g$	Capacité thermique total du mélange	J.m ⁻³ .K ⁻¹
$(\rho C)_s$	Capacité thermique total du grain	J.m ⁻³ .K ⁻¹
$(\rho C)_{tot}$	Capacité thermique totale	J.m ⁻³ .K ⁻¹
ΔH_i	Chaleur d'adsorption du composant i de gaz	J.mol ⁻¹

Abréviations

CMS	Carbon Molecular Sieve
COV	Composés Organiques Volatils
CSS	Cyclic Steady State
LDF	Linear Driving Force
PDE	Partial Differential Equation
PSA	Pressure Swing Adsorption
VPSA	Vacuum Pressure Swing Adsorption
TSA	Temperature Swing Adsorption

Introduction

Face aux inquiétudes croissantes que la dégradation de l'environnement et changement climatique suscitent à travers le monde, le développement d'énergies propres et renouvelables est devenu une véritable urgence pour la sécurité nationale et la protection de l'environnement. Dans ce contexte, la production de biogaz se présente alors comme une des solutions les plus intéressantes. Issu principalement de la fermentation d'éléments organiques, le biogaz permet à la fois de diminuer les émissions de gaz à effet de serre en remplaçant les énergies fossiles pour la production de chaleur et d'électricité, de valoriser les déchets organiques et d'éviter ainsi des émissions non contrôlées de méthane (gaz à effet de serre) dans l'atmosphère. Il existe plusieurs façons d'utiliser le biogaz. L'application dépend essentiellement de facteurs techniques, économiques et législatifs. La production de biométhane à partir de biogaz représente l'une des méthodes les plus économes et les plus efficaces.

Dans cette optique, la valorisation du biogaz en biométhane, est un domaine qu'Air Liquide, acteur majeur de la transition énergétique, s'emploie activement à développer et à optimiser. Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux de CentraleSupélec et le centre de recherche et développement, Paris Innovation Campus d'Air Liquide. Parmi les procédés de séparation et de purification des gaz développés par Air Liquide, les procédés d'adsorption modulée en pression (Pressure Swing Adsorption – PSA) ou en température (Temperature Swing Adsorption – TSA) sont des procédés qui jouent sur la différence de capacité d'adsorption d'un adsorbant en fonction de la pression ou de la température.

L'objectif principal de ce travail de thèse est de revisiter le procédé de purification de biométhane en utilisant la technologie de séparation par adsorption. L'évaluation précise des performances de séparation du biogaz par un procédé PSA passe nécessairement par une campagne expérimentale sur un pilote représentatif du procédé. Des tests doivent être effectués pour chacun des adsorbants envisagés. L'approche nécessite un investissement élevé et une durée de validation d'autant plus importante que le nombre de paramètres (nature et répartition des adsorbants, cycles....) à étudier est élevé. Pour cette raison, la conception et l'optimisation des procédés de séparation par adsorption comme le PSA nécessite alors le développement d'outils de simulation robustes capables de prédire des résultats précis. Les hypothèses concernant les mécanismes de transfert de masse et d'énergie entre la phase gazeuse et la phase solide influencent fortement les résultats. Pour s'assurer de la qualité des prédictions, il est important de maîtriser les bases et les limitations de ces hypothèses. L'objectif général de la thèse a été centré sur l'amélioration d'outils de simulation d'un procédé de purification de biométhane par technologie PSA.

La colonne d'adsorption est généralement composée d'un ou plusieurs lits d'adsorbants différents disposés en série. Ceux-ci sont généralement constitués d'extrudés ou de billes de dimension caractéristique de l'ordre du millimètre et qui ont une structure poreuse, les macropores formés entre les cristaux microscopiques maintenus par le liant et les micropores à l'intérieur des cristaux. Le système d'adsorption possède alors trois échelles spatiales (colonne, grain et cristal) qui sont bien distinctes non seulement par leurs tailles mais aussi par les mécanismes de transfert associés. En revanche ce système est représenté dans la plupart du temps par des simulateurs monodimensionnels (1D), comme un milieu poreux homogène, où le transfert de masse est généralement basé sur l'hypothèse d'équilibre (dont l'emploi est limité aux séparations de type thermodynamique) ou décrit par un modèle multi-échelle qui tient compte séparément des effets micro et macropores (logiciel Simbad développé par Air liquide par exemple). Il apparaît alors important de développer des modèles numériques multi-échelles et tridimensionnels (3D) pour décrire les procédés de séparation par adsorption. La figure I.1 présente le cas du développement d'outils de simulation 1D (en bleu) et 3D (en vert). Le développement chez Air Liquide repose à l'heure actuelle sur les outils 1D et la volonté est de parvenir à développer les outils 3D.

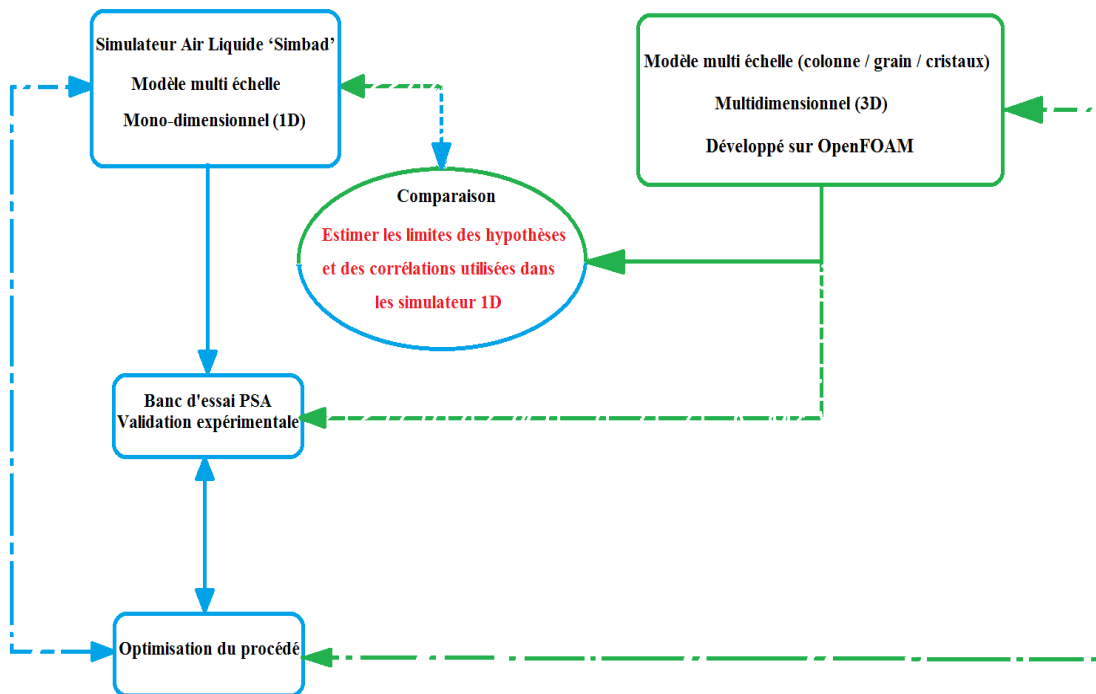


Figure I. 1: Schéma de modélisation

Dans cette optique ce travail de thèse s'articule autour de deux volets :

- L'amélioration de l'outil de simulation maison d'Air liquide, Simulateur 1D, pour la simulation numérique et l'optimisation de procédé de purification de biométhane par adsorption et son application à un cas de purification d'un biogaz dans des conditions de production (débit à traiter) et de performances attendues à l'échelle industrielle.
- la mise en place d'un outil de simulation numérique pertinent, trimensionnel et multi-échelle , appliquée à l'écoulement et à l'échange de matière dans une colonne remplie de billes d'adsorbant afin apporter des améliorations aux différentes corrélations utilisées pour caractériser l'écoulement et les transferts couplés de la masse et de la chaleur pendant les différents étapes du procédé de séparation par adsorption par une représentation plus réaliste de la colonne remplie d'adsorbant.

Ce rapport est composé de quatre chapitres. Le premier dresse un état de l'art du traitement de biogaz et la modélisation des procédés de séparation par adsorption PSA. Dans le second, les caractéristiques des différentes classes d'adsorbants sont décrites, les modèles d'équilibre et cinétique d'adsorption sont présentés et un adsorbant pour la purification de biogaz est choisi. Dans un troisième chapitre, l'outil de simulation multi-échelle 1D d'Air Liquide a été adapté pour la purification de biométhane . Plusieurs configurations de cycle PSA ont ensuite été étudiées afin d'aboutir à des performances de séparation compatibles avec une exploitation industrielle de traitement de biogas. Enfin le quatrième chapitre présente une étude expérimentale de fronts de percée d'un gaz à travers une colonne remplie de billes de verre et la modélisation 3D correspondante. Ceci est un premier pas vers la mise en place d'une modélisation multidimensionnelle. Enfin, une conclusion et des perspectives terminent ce manuscrit.

Ce travail de thèse a fait l'objet d'une présentation orale à la conférence internationale sur les procédés d'adsorption (FOA-Cairns-Australie 2019) et d'une publication dans Adsorption en 2020 (<https://doi.org/10.1007/s10450-020-00250-3>). L'acte de congrès et l'article sont disposés en annexe 1

Chapitre 1: Généralités sur la production et la purification de biogaz

1. Introduction

Ce chapitre a pour but de résumer les principales notions nécessaires à la lecture du manuscrit. Il est décomposé en 4 parties principales relatives (i) au biogaz (ii) aux techniques de purification de biométhane (iii) au procédé Pressure Swing Adsorption (PSA) qui sera étudié spécifiquement (iv) à la modélisation du procédé PSA.

2. Biogaz

Le biogaz est une source d'énergie très intéressante et considérée comme une alternative aux sources classiques. Il représente aujourd'hui un gisement comparable à la consommation annuelle du gaz fossile, soit 1800 Mtep/an. Le potentiel valorisable de cette énergie, étant trop dispersée, est évalué à une fourchette de 100 à 300 Mtep/an. Cependant, la quantité valorisée aujourd'hui est de l'ordre de 0,5% du potentiel valorisable.

Le biogaz se caractérise par sa composition chimique et donc par les caractéristiques physiques qui en découlent. Il est composé essentiellement par un mélange de méthane (CH_4) et de gaz carbonique (CO_2) et d'inerte dans les proportions (CH_4 : 45% à 70% et CO_2 : 30% à 55%). Cependant, le nom « biogaz » regroupe une grande variété de gaz issus de procédés de traitements spécifiques, à partir des déchets organiques diverses : industriels, d'origine animale et ménagère (Broz 2006; Poulleau 2002).

L'Union européenne s'est fixée pour objectif de faire de l'Europe un continent neutre sur le plan climatique d'ici 2050. Il a été annoncé également que l'objectif de réduction des émissions de gaz à effet de serre pour 2030 doit être porté de 40 % à 55 %. Cela signifie qu'il faut se tourner de plus en plus vers l'utilisation du gaz vert, « l'hydrogène et le biométhane » .

L'ADEME a estimé que le gisement mobilisable pour la méthanisation à 2030 en France est de l'ordre de 130 millions de tonnes de Matière Brute (soit l'équivalent de 56 TWh d'énergie primaire en production de biogaz). Ce gisement est composé principalement à 90% de matières agricoles.

« Gas for climate », une organisation financée par dix compagnies européennes de production de gaz, a montré dans un rapport d'avril 2020 que dans un scénario optimal il est possible de porter l'utilisation de biométhane et de hydrogène à environ 2900 TWh composé de 1170 TWh de biométhane dont dont environ deux tiers proviennent du biogaz produit par digestion anaérobie et un tiers de la gazéification de la biomasse.

2.1. Techniques de production

La méthanisation (ou fermentation anaérobie) est le procédé biologique permettant de valoriser des matières organiques en produisant du biogaz.

La production de biogaz s'effectue dans l'environnement de façon naturelle. En absence de l'oxygène (digestion anaérobie), la matière organique est dégradée partiellement par l'action combinée de plusieurs types de micro-organismes. Une suite de réactions biologiques conduit à la formation du biogaz et d'un digestat.

La digestion anaérobie est compliquée, ce processus de formation de gaz et de consommation de matières organiques est souvent divisé en trois étapes principales : l'hydrolyse, réactions acidogènes et méthanogènes (cf. figure 1). Ces étapes doivent être harmonisées de la meilleure façon possible pour assurer le bon déroulement du processus et la production d'un gaz riche en méthane.

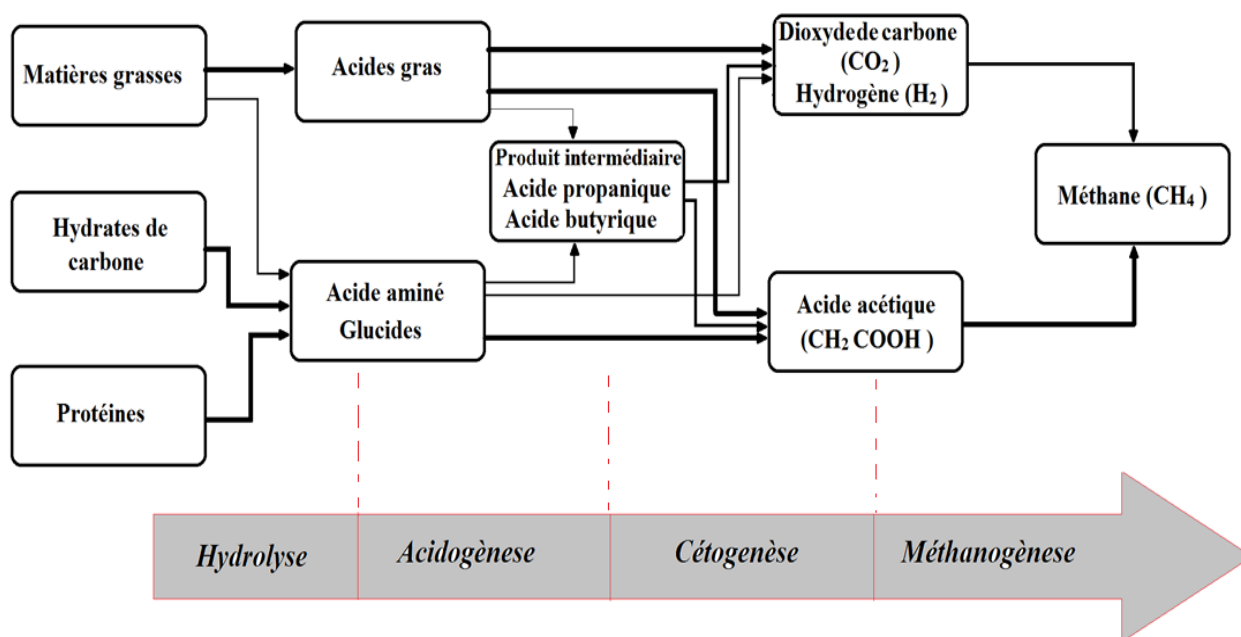


Figure 1. 1: Les principales étapes des procédés de digestion anaérobie (adapté à partir de (FNR, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe 2010))

2.1.1. L'hydrolyse

Au cours de cette étape, la matière première, les molécules à longue chaîne, telles que les protéines, les hydrates de carbone et les polymères lipidiques se décomposent en composés plus simples, monomères (petites molécules). Un certain nombre d'enzymes spécifiques peuvent être produites par des bactéries spécialisées

catalysant ce processus de décomposition qui se déroule à l'extérieur de la cellule bactérienne (dans le liquide environnant).

Les protéines, les sucres simples et l'amidon se décomposent facilement dans des conditions anaérobies. La décomposition d'autres composés carbonés et polymériques est légèrement plus lente, tandis que la lignine, qui est un composant végétal important, ne peut pas être décomposée dans des conditions anaérobies.

2.1.2. Fermentation – acidogènes ; la cétogenèse

Dans un procédé bactérien équilibré, 50% des monomères (glucose, acides aminés, etc.) et des acides gras à chaîne complexe (LCFA) sont décomposés en acide acétique (CH_3COOH). 20% est converti en dioxyde de carbone (CO_2) et en hydrogène (H_2), tandis que les 30% restants sont décomposés en acides gras volatils à courte chaîne (AGV).

2.1.3. Méthanogénèse

La dernière étape de la production de méthane est réalisée par les bactéries dites méthanogènes. Deux types ou deux groupes de bactéries sont impliquées dans le processus de production de méthane. Un groupe dégrade l'acide acétique en méthane et l'autre produit du méthane à partir du dioxyde de carbone et de l'hydrogène (FNR, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe 2010). Dans des conditions stables, environ 70% de la production de méthane provient de la dégradation de l'acide acétique, tandis que les 30% restantes proviennent du dioxyde de carbone et d'hydrogène.

2.2. Sources et Composition chimique

Les différentes sources de production conduisent à des compositions spécifiques différentes (Atee Club biogaz 2012; Boulinguez and Cloirec 2011; Rasi 2009) comme montrées dans le tableau 1. La présence de H_2S , de CO_2 et d'eau rend le biogaz très corrosif et nécessite l'utilisation de matériaux adaptés.

Composant (% vol)	Ordures ménagères	Boues de d'Épuration	Station Déchets agricoles	Déchets de l'industrie agro-alimentaire
CH ₄	50-60	60-75	60-75	68
CO ₂	38-34	33-19	33-19	26
N ₂	5-0	1-0	1-0	-
O ₂	1-0	< 0,5	< 0,5	-
H ₂ O	6 (à 40 ° C)	6 (à 40 ° C)	6 (à 40 ° C)	6 (à 40 ° C)

Tableau 1. 1:Composition du biogaz (atee Club biogaz 2012; Boulinguez and Cloirec 2011; Rasi 2009)

3. Généralités sur les technologies de purification de biogaz

L'épuration du biogaz pour la production du biométhane se base sur des technologies de pointe dans le domaine de la séparation des gaz. Plusieurs procédés, commercialisés, permettent de produire du biométhane pour faire du biocarburant ou pour l'injecter dans le réseau de gaz naturel. Le traitement du biogaz est une tâche de séparation qui conduit à la production d'un gaz riche en méthane avec des spécifications prédéfinies. Considérant la composition du biogaz brut, la tâche de séparation consiste en la séparation du CO₂, le séchage du gaz, la suppression de composés traces comme l'oxygène, l'azote, l'hydrogène sulfuré, l'ammoniac ou les siloxanes, ainsi que d'autres polluants comme les composés organiques volatils (COV). Certaines technologies utilisées pour éliminer le CO₂ sont capables d'éliminer également les composants mineurs. Par contre, dans certains cas, il est nécessaire d'installer des unités de prétraitement pour l'élimination de ces composants.

Plusieurs technologies déjà commercialisées permettent de produire du biométhane telles que la séparation par adsorption (PSA, VPSA qui est un procédé PSA à basse pression (< 1 bar)), la séparation par absorption (absorption physique ou chimique), la séparation membranaire (MEMS) et la séparation cryogénique. Nous présentons dans les sous-sections suivantes ces technologies.

3.1. Séparation par absorption

3.1.1. Absorption physique : lavage à l'eau

Cette approche consiste à dissoudre le CO₂ dans de l'eau par absorption physique car la solubilité du CO₂ dans l'eau est environ 25 fois plus élevée que celle de méthane. Cette technologie est parmi les plus reconnues pour la purification de biométhane car elle permet d'éliminer simultanément le H₂S (Elhajj et al. 2014)

Le biogaz est introduit au fond de la colonne et remonte vers le haut en phase gazeuse dispersée (cf. figure 2). L'eau pénètre en haut de la colonne, de sorte que le transfert de matière se produise à contre-courant sous une

pression modérée (6 à 10 bar). A la traversée de la colonne le biométhane, sort en haut. Cependant l'eau riche en CO_2 est régénérée dans une colonne de désorption sous pression atmosphérique (Grande 2011). Un réservoir intermédiaire à pression modérée (2.5 - 3.5 bar) est parfois utilisé pour récupérer une partie du méthane dissous qui va être recyclé.

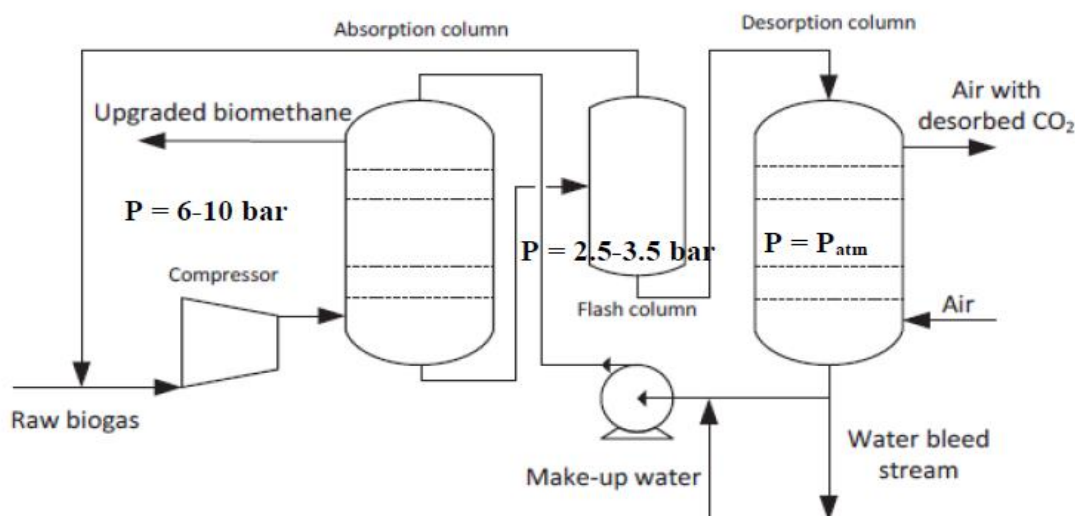


Figure 1. 2 : Procédé du lavage à l'eau (Fougerit 2017)

3.1.2. Absorption chimique aux amines

L'absorption chimique peut être utilisée pour traiter le biogaz. Le processus repose sur une absorption physique suivie d'une réaction chimique. Le CO_2 est absorbé sélectivement à l'aide d'un fluide de lavage. Une fois que le CO_2 est passé dans le fluide de lavage, Il réagit chimiquement avec les composants du solvant pour former de l'hydrogénocarbonate (HCO_3^-). Le fluide de lavage utilisé est généralement une solution aqueuse contenant des amines (comme le Monoethanolamine MEA, le Diethanolamine DEA et le Methyldiethanolamine MDEA). Le solvant le plus utilisé dans l'industrie est l'aMDEA (activatedMethyldiethanolamine) qui est un mélange de MDEA et de Piperazine (PZ) qui joue le rôle de catalyseur pour augmenter la vitesse d'une réaction chimique (Grande 2011).

3.2. Séparation membranaire

L'utilisation des membranes pour la purification de gaz est une technologie bien établie dans les industries chimiques. La séparation du CO_2 du biogaz est due à la différence de perméabilité des membranes vis-à-vis des composés du biogaz. En utilisant le matériau adéquat, le dioxyde de carbone traverse plus rapidement la membrane que le méthane, ce qui permet de concentrer le méthane d'un côté du module (l'unité de séparation).

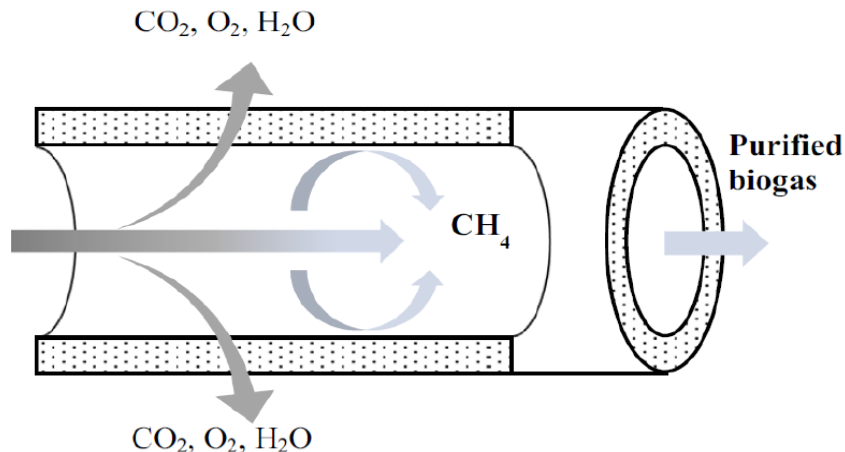


Figure 1. 3: Principe de la Séparation membranaire (Yang et al. 2014)

La séparation membranaire est parmi les technologies les plus compétitives en raison de sa facilité de mise en œuvre et d'utilisation (pas d'eau, pas de produit chimique supplémentaire) et de la possibilité de fonctionnement à petite échelle (Faible débit) sans perte de rendement (Niesner J. et al. 2013). Cependant, il est nécessaire d'installer une unité de prétraitement du biogaz en amont pour empêcher la dégradation de la membrane dû à la présence de polluants (Sun and Thonnellier 2004). Les matériaux les plus utilisés pour la purification de biogaz sont des fibres en polymères.

3.3. Séparation cryogénique

Cette technologie est basée sur la différence des températures de changement de phase des composés gazeux du biogaz.

Le dioxyde de carbone a une température d'ébullition de -78°C à pression atmosphérique tandis que le méthane a un point d'ébullition situé à -160°C . De plus, le point de fusion du dioxyde de carbone est situé à -78.5°C qui est toujours inférieur au point d'ébullition du méthane.

Le dioxyde de carbone peut être séparé du biogaz sous forme liquide ou solide en refroidissant le mélange de biogaz (à l'ordre de -165°C) à pression atmosphérique. Le méthane peut être récupéré en phase gazeuse ou liquide, selon la conception du procédé.

L'eau et le H_2S doivent être traités au préalable pour éviter les problèmes engendrés par le givrage (Grande 2011).

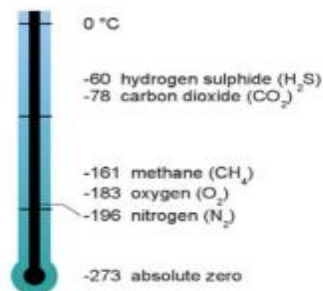


Figure 1. 4: Point de liquéfaction à P_{atm} des différents composants du biogaz (Laurent et al. 2016)

3.4. Séparation par adsorption

Les procédés d'adsorption modulée en pression, ou PSA (Pressure Swing Adsorption- en anglais) sont des procédés de purification de gaz qui se basent sur la différence de capacité d'adsorption d'un adsorbant solide en fonction de la pression.

Les procédés PSA sont cycliques, constitués d'une succession d'étapes avec des conditions opératoires différentes. Chaque cycle se divise en deux phases principales :

- Une étape d'adsorption au cours de laquelle les impuretés du gaz, les molécules de CO_2 sont retenues par l'adsorbant.
- Une étape de régénération ou désorption durant laquelle ces impuretés sont éliminées de l'adsorbant par abaissement des pressions.

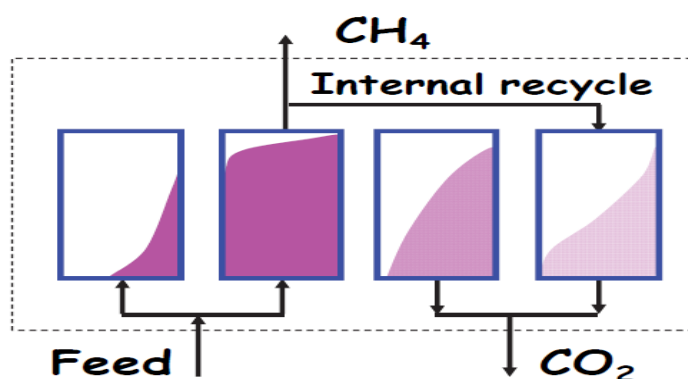


Figure 1. 5: Le cycle de Skarstrom (en violet le front d'impuretés adsorbées)

Les pressions opératoires sont de l'ordre de 8 à 12 bara pour la pression d'adsorption et de l'ordre de pression atmosphérique pour la phase de régénération. Le cycle dure de 2 à 15 minutes (Bauer F, T, Hulteberg C,

Tamm D 2013). L'unité comprend souvent plusieurs colonnes pour assurer la continuité de production et optimiser les performances (Cf Fig 1.6). Les procédés PSA peuvent traiter en même temps la séparation du CO₂ et les autres impuretés comme le H₂S et l'eau.). Mais il est préférable d'installer des unités de prétraitement pour améliorer les performances.

Pour les applications industrielles, les adsorbants les plus utilisés sont les tamis moléculaires, les zéolithes et le charbon actif (Grande, 2011).

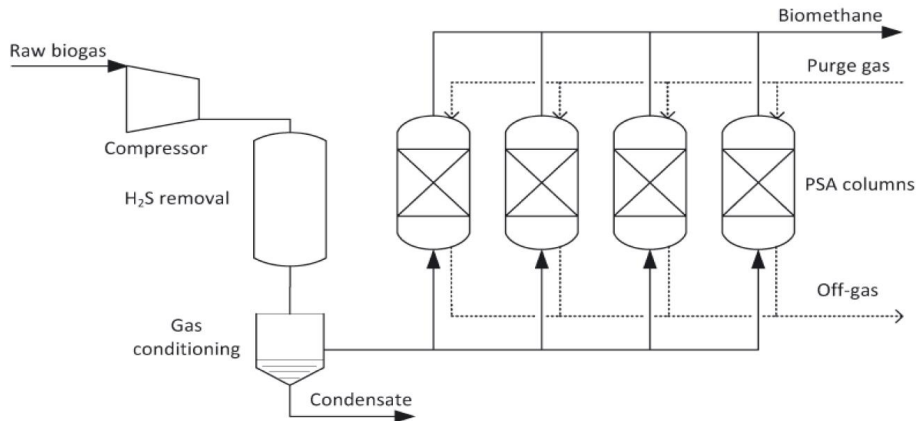


Figure 1. 6: Unité de séparation de biogaz par adsorption PSA

3.5. Étude comparative des différentes technologies

Selon les chiffres publiées par l'agence internationale d'énergie «IEA , Task 37 », il existe aujourd'hui plus de 600 unités de valorisation du biogaz en 2019. La plupart de ces usines sont situées en Allemagne , Royaume-Uni, Suède et en France. Il est important de signaler qu'il se peut que ces chiffres ne soient pas les exacts malgré qu'il s'agisse de la liste disponible la plus à jour de l' l'agence internationale d'énergie «IEA , Task 37 ».

En 2019 ce sont principalement les technologies de lavage de l'eau et les technologies de séparation membranaire qui dominaient le marché, suivies par les procédés PSA. La figure 1.7 montre l'évolution de nombres des unités avec les technologies utilisées entre 2001 et 2019 selon l'Agence International d'Energie.

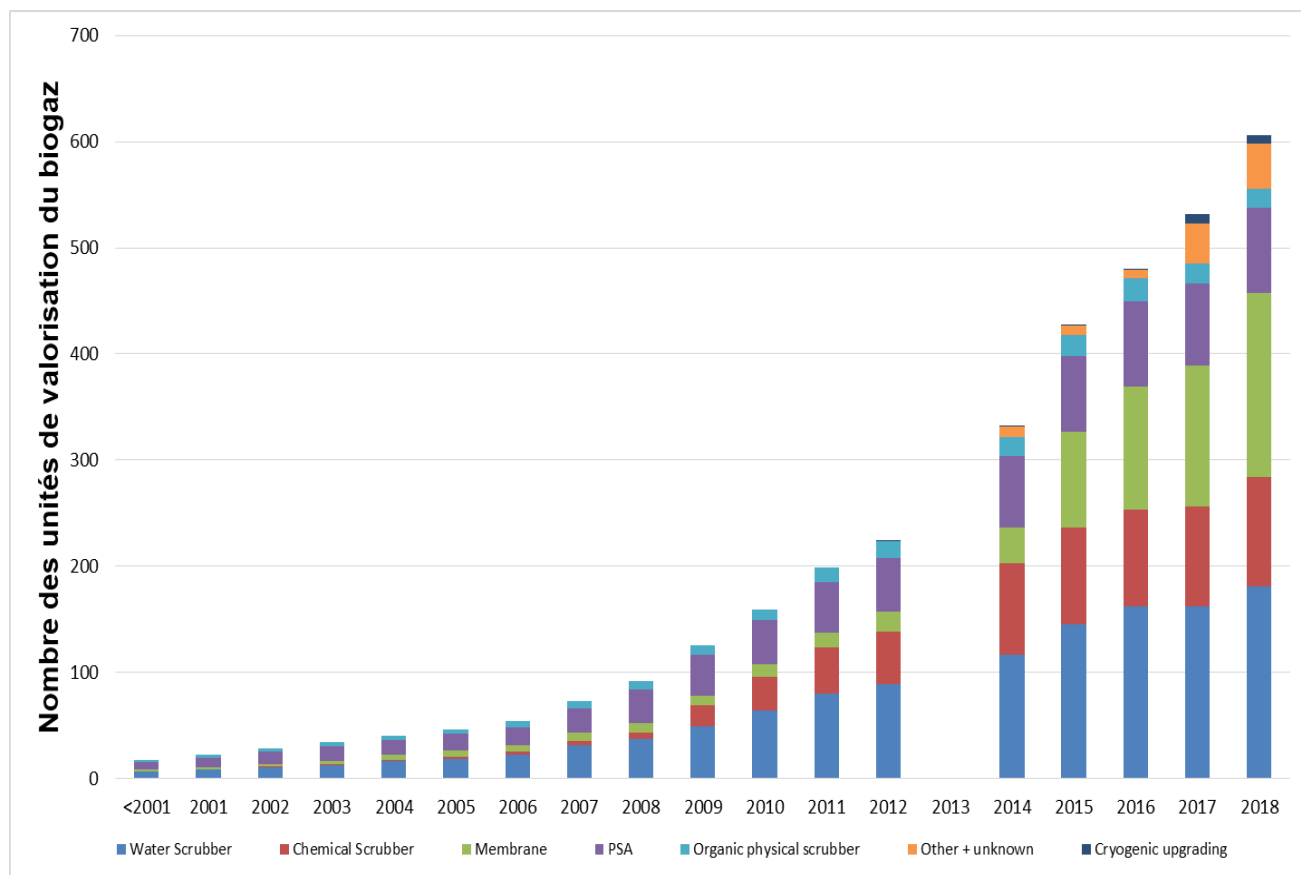


Figure 1. 7: Evolution de nombres des technologies utilisées pour la valorisation du biogaz (Données de IEA task 37 2019)

Les technologies d'épuration de biométhane, citées précédemment sont en compétition, il faut donc toujours prendre en compte les dépenses d'exploitation (OPEX) et les dépenses d'investissement (CAPEX).

(Bauer et al. 2013) a établi une base de référence européenne pour les dépenses d'investissement (CAPEX) et les dépenses opérationnelles (OPEX). Le coût d'investissement spécifique augmente fortement pour des débits inférieurs à $500 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ biogaz brut en raison de problèmes de réduction d'échelle. Selon cette étude, l'investissement est comparable pour toutes les techniques dans leur gamme de disponibilité (Figure 1.8).

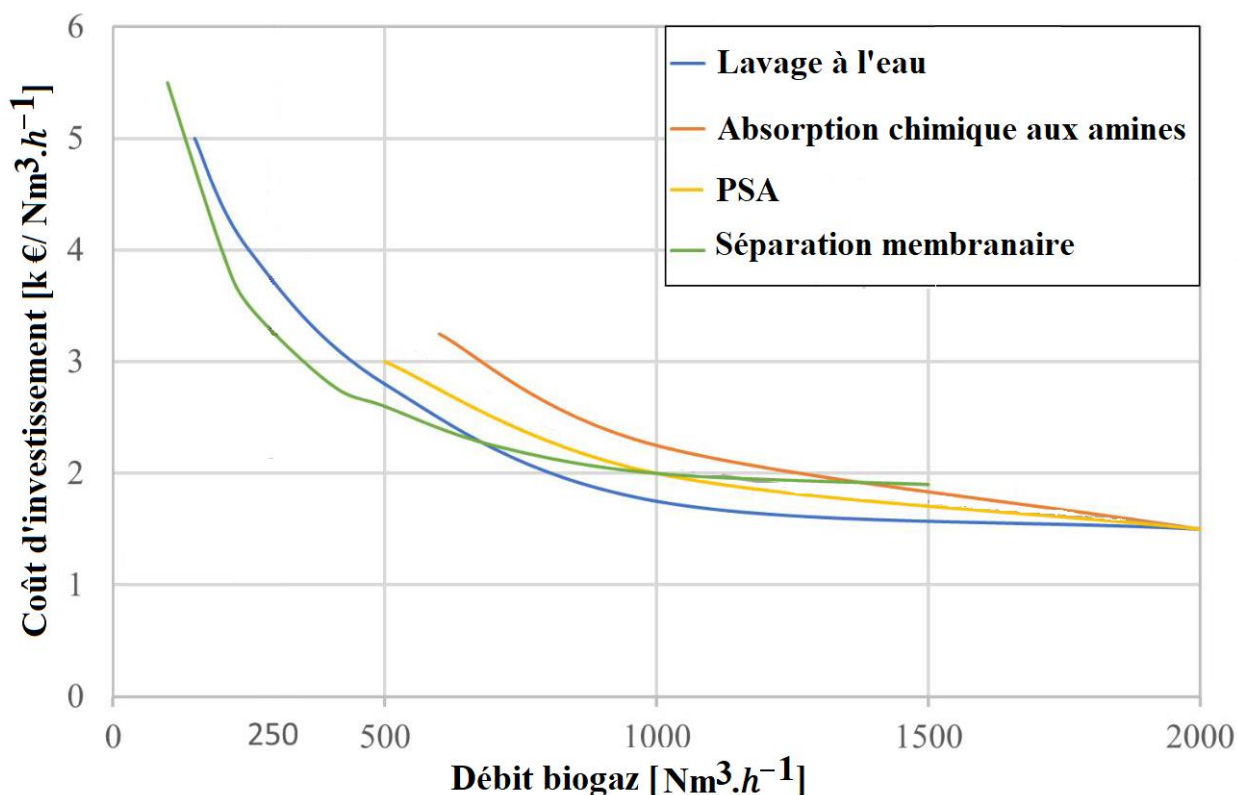


Figure 1. 8: Évolution de cout d'investissement en fonction de débit de biogaz

Le choix du procédé dépend donc des spécifications de l'unité (débit et qualité du biogaz, présence d'impuretés, utilisation du biométhane en aval du procédé). L'enjeu de la compétition entre ces technologies porte sur la consommation d'énergie, la pureté du méthane, ainsi que la perte de méthane lors du traitement. Certaines sont destinées à une famille bien définie de polluants, autrement dit, certaines technologies nécessitent d'abord un prétraitement du biogaz pour éliminer le H₂S et diminuer la quantité de vapeur d'eau.

Pour une composition typique de 60 % de CH₄ et de 40 % de CO₂ l'épurateur aux amines et la séparation cryogénique sont le plus performants avec une élimination de 99,5 % du CO₂. Le procédé PSA est capable d'éliminer 98-99% du CO₂ d'entrée. La technologie de séparation membranaire et l'absorption physique par lavage à l'eau peuvent garantir également une pureté de 98% de CH₄.

En ce qui concerne les autres impuretés, il est important de signaler qu'aucune des technologies matures ne séparera l'azote dans leur configuration standard. Cela indique que tout l'azote présent dans le gaz d'alimentation se retrouvera dans le gaz produit et que la pureté du produit sera toujours fonction de la teneur en azote du biogaz d'admission. En utilisant des configurations plus complexes de lits adsorbants, la technologie PSA

a la capacité d'éliminer à la fois l'azote et l'oxygène en utilisant des configurations plus complexes de lits adsorbants. Néanmoins ceci engendrera un investissement supplémentaire pour un problème d'épuration mineur.

La technologie membranaire a la capacité de séparer partiellement l'oxygène, mais pas l'azote car le taux de perméation de l'azote est similaire à celui du méthane.

En ce qui concerne les autres impuretés, toutes les technologies, à l'exception de l'épurateur d'eau, nécessitent un prétraitement du biogaz brut pour éliminer le H_2S qui, sinon, endommagerait le lit de l'adsorbant, les amines et les membranes.

Toutes les technologies de séparation fonctionnent à des pressions différentes, ce qui rend difficile une comparaison correcte de la demande énergétique pour des applications spécifiques. Le biométhane produit peut être utilisé pour différentes applications, nécessitant des pressions différentes de gaz. Par exemple, (i) l'injection du biométhane produit dans le réseau de distribution de gaz se fait à 5 bara, Ceci peut se faire directement avec les épurateurs à lavage à l'eau et les unités PSA, alors que le gaz provenant d'un absorbeur chimique à l'amine doit être pressurisé après la valorisation, (ii) l'injection dans le réseau de transport de gaz naturel à 60 bara et (iii) comme biocarburant des véhicules à environ 250 bara, ceci nécessite une compression supplémentaire du gaz provenant de toutes les technologies. Il est important de signaler que l'énergie nécessaire pour les premières étapes de compression (1-10 bara) sont les plus coûteuses, en termes d'énergie. Autrement l'énergie nécessaire pour la compression de 1 à 10 bars est égale à l'énergie nécessaire pour la compression de 10 à 100 bars (Bauer et al. 2013).

Les forces et les faiblesses de ces technologies sont résumées dans le tableau 1.2. Toutes ces techniques permettent de produire du biométhane de haute pureté (>97% de CH_4), qui répond aux spécifications de l'injection dans le réseau de gaz naturel (Ryckebosch et al. 2011; Warren 2012).

Type de separation	lavage à l'eau	Absorption chimique	PSA	Membranaire	Cryogénique
Avantages (Force)	Adaptable pour toutes les tailles Robuste et simple à maîtrisé	une grande sélectivité Procédé compact	Adaptable pour toutes les tailles à partir de 10 Nm ³ CH ₄ /h Procédé Compact et maîtrisé	Adaptable pour toutes les tailles à partir de 10 Nm ³ CH ₄ /h Procédé Compact et maîtrisé	Existant à partir de 60 Nm ³ CH ₄ /h,
Inconvénient (Faiblesse)	Colonnes de large diamètre et d'au moins une dizaine de mètre de hauteur,	Pretraitement nécessaire (H ₂ S et H ₂ O)	Pretraitement nécessaire (H ₂ S et H ₂ O)	Pretraitement nécessaire (H ₂ S et H ₂ O)	Procédé complexe et cher Groupes froids et échangeurs nombreux
Problèmes d'exploitation	Colmatage dû à la croissance bactérienne Accumulation de mousse	la dégradation des amines par l'O ₂ et le H ₂ S	Equipements nombreux Electrovanne	Les membranes sont à changer tous les 3 à 7 ans	Colmatage/blocage dû à la formation de neige carbonique
Pureté	98%	>99%	>97%	>97%	>99.4%
Consommation Énergétique kWb/Nm ³ CH ₄	0,4-0,5	0.12-0.14 +0.55 kWth/ Nm ³	0.2-0.6	0,25-0,3	0.5-0.7
Consommables	Agents anti-mousses Eau (0.04-0.4 l /Nm ³ biogaz)	Charbon actif Amine agents Anti-mousses	Charbon actif	Charbon actif	Charbon actif

Tableau 1. 2: Etude comparative des technologies de purification du biogaz (Laurent et al. 2016; Warren 2012)

4. Procédés de séparation par adsorption modulée en pression PSA

Les procédés de séparation par adsorption sont principalement utilisés en purification de gaz comme alternatives aux procédés d'épuration traditionnels comme la distillation et l'absorption. Ils sont plus connus par leur dénomination anglaise PSA c'est à dire "Pressure Swing Adsorption". La dénomination se réfère à tous les procédés où l'adsorption est effectuée à haute pression et la régénération à basse pression.

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui l'une des technologies de séparation largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques et aux applications environnementales (Sircar 2000; Zeng R. and Guan Jy. 2002). Les applications industrielles typiques sont la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène), le captage de CO₂, la séparation des hydrocarbures (paraffines linéaires et ramifiés, par exemple), les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour élimination de polluants (composés soufrés, odeurs, COV...). Cette technologie est basée sur l'adsorption sélective (soit thermodynamique soit cinétique) d'une partie des constituants d'un mélange par des adsorbants ayant des interactions spécifiques avec ces constituants (Sircar 2000; Zeng R. and Guan Jy. 2002).

Deux grandes familles de procédés d'adsorption peuvent être distinguées selon le mode de désorption. (i) les procédés d'adsorption modulée en pression (Pressure Swing Adsorption – PSA) qui jouent sur la différence de capacité d'adsorption d'un adsorbant en fonction de la pression (ii) les procédés d'adsorption modulée en température (Temperature Swing Adsorption – TSA) dans lesquels l'adsorption se produit à des températures beaucoup plus froides que la désorption.

Les deux inconvénient principaux des procédés TSA sont la consommation énergétique et le temps de désorption long lié au temps nécessaire pour le chauffage de l'adsorbant. Afin de surmonter ce problème et d'améliorer les performances des nouveaux moyens de chauffage (effet Joule, infra-rouge, Microwaves.) des procédés TSA ont été testés (Chronopoulos et al. 2014; Grande et al. 2009; Tlili et al. 2012).

Depuis leurs créations, les procédés PSA sont de plus en plus utilisés avec des configurations de plus en plus complexes. Parmi les applications de PSA, nous trouvons la séparation des constituants de l'air, la production d'oxygène, la purification de l'hydrogène, etc. Des nouveaux domaines d'application sont apparus avec des configurations telles que la capture de CO₂, la production de biométhane (Doong et Yang 1987).

4.1. Le cycle de base : Cycle de Skarstrom

Le cycle de Skarstrom (C. W. Skarstrom 1960) est toujours utilisé comme référence pour établir la faisabilité de l'application de PSA pour séparer un mélange donné (Grande 2011).

Ce cycle (cf. Figure 1.9) comprend quatre phases principales : adsorption, décompression, régénération et récompression

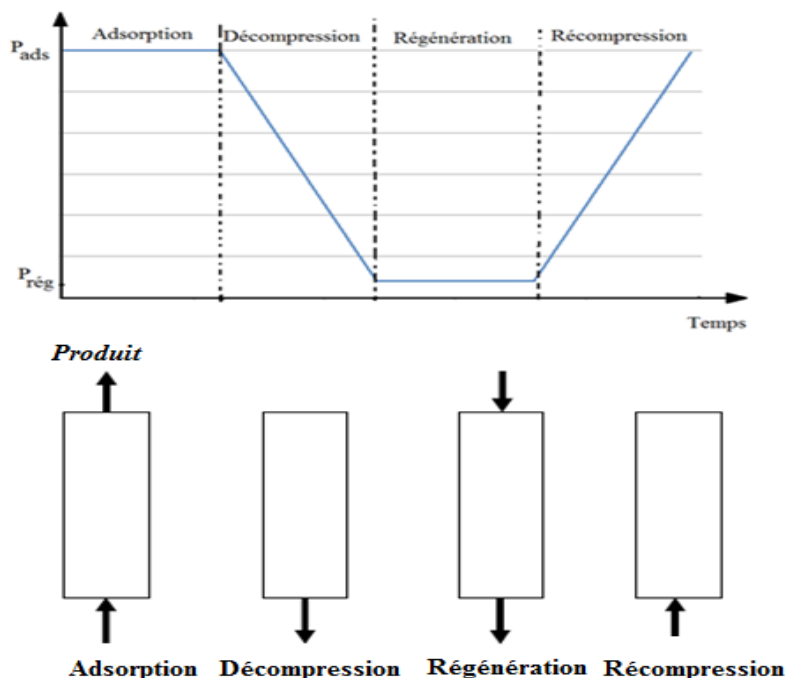


Figure 1. 9: Le cycle de Skarstrom (a) Profil de pression (d) flux entrée-sortie de la colonne.

Phase d'adsorption : C'est une étape à co-courant. La colonne est alimentée avec le gaz à purifier par le bas, le gaz circule vers le haut. La pression est égale à la pression de production ou pression d'adsorption. L'impureté, dans notre cas le CO_2 , est adsorbée et le produit « le méthane » sort par le haut de la colonne. Ceci génère un front d'impureté qui progresse dans le lit d'adsorbants jusqu'à la percée qui annonce la fin de l'étape.

Phase de décompression : immédiatement et avant le perçage de CO_2 , la colonne doit être régénérée. Ceci est fait en arrêtant l'étape d'alimentation et en réduisant la pression de la colonne. On dépressurise alors la bouteille jusqu'à la pression de régénération en évacuant le gaz par le bas de la bouteille, le haut étant fermé. La pression totale diminue donc la capacité d'adsorption diminue, une partie des impuretés se désorbe et est évacuée. Cette étape constitue alors une première étape de régénération.

Une phase de régénération complète appelée encore phase de purge : une fois que le débit de flux riche en CO_2 sortant de la colonne devient faible, cela signifie que la pression de régénération est atteinte. Cette étape se fait à contre-courant (de haut en bas) et à pression constante (pression de régénération). Le méthane pur provenant de l'étape 1 traverse la bouteille de haut en bas en entraînant avec lui les impuretés car la colonne contient encore des molécules de CO_2 dans la phase adsorbée mais également en phase gazeuse. Le but de cette étape est de régénérer au maximum la bouteille pour avoir un adsorbant régénéré (lavé). Le gaz sortant par le bas constitue la seconde partie des gaz de purge.

Une phase de compression : L'adsorbant est bien régénéré. Donc pour redémarrer un nouveau cycle, la colonne est alors alimentée par le mélange à traiter sous pression sans sortie de gaz par le haut. La pression s'élève alors jusqu'à la pression d'adsorption.

4.2. Évolution des cycles PSA

Des nombreuses études de recherche ont été faites sur la configuration de cycle PSA dont l'objectif était d'améliorer le rendement. Plusieurs changements ont été incorporés dans le cycle de Skarstrom.

Parmi ces changements nous retiendrons :

- Ajout d'une étape d'équilibrage :

(Berlin 1966 ; Matz et Knaebel 1988, Waldron et Sircar 2000) ont proposé des cycles contenant une étape d'équilibrage(cf. Figure 1.10). L'idée consiste à diviser l'étape de décompression en deux et connecter la colonne à haute pression à celle à basse pression. Ceci permet de récupérer une partie de l'énergie nécessaire pour pressuriser la colonne. L'ajout de ces étapes permet alors d'améliorer le rendement. Cet équilibrage peut être fait aussi en utilisant un réservoir (une capacité) pour stocker le gaz à haute pression et l'utiliser après pour pressuriser la colonne.

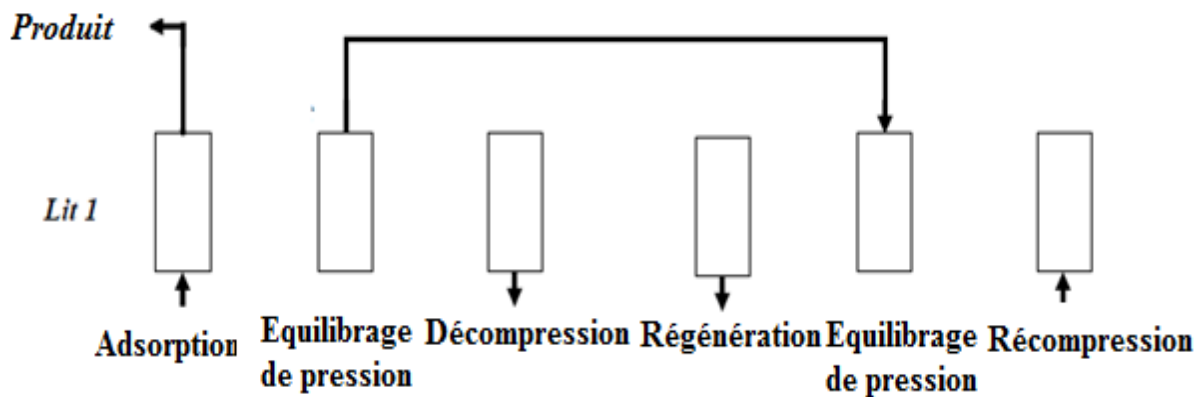


Figure 1. 10: Le cycle de Skarstrom avec étape d'équilibrage

- **Recompression avec le produit**

Le choix de la stratégie de pressurisation n'est pas trivial et peut conduire à des performances très différentes. (Doong et Yang 1987 ; Kvamsdal et Hertzberg 1996) ont pris une partie du gaz produit et l'ont injecté en haut de la colonne pour la pressuriser(cf. Figure 1.11). Cette injection limite la formation du front de percée, avant de reprendre un cycle par la phase d'adsorption. La pressurisation peut être effectuée simultanément avec le flux de produit et le gaz d'alimentation.

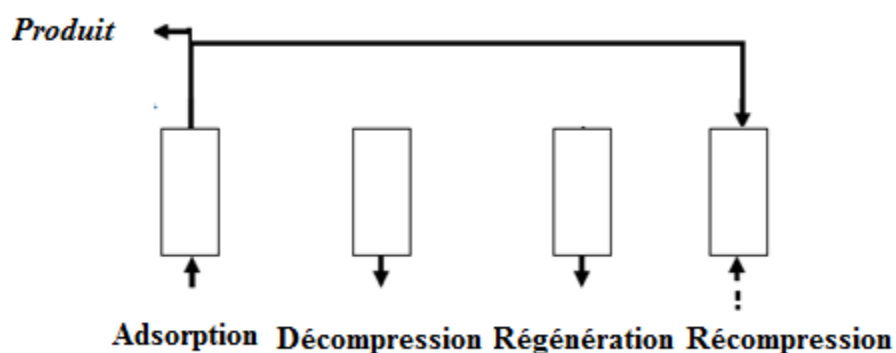


Figure 1. 11: Le cycle de Skarstrom avec recompression produit

- Régénération sous vide

Certains cycles emploient une étape de régénération sous vide contrairement au cycle de Skarstrom ou la régénération est faite à basse pression ($P \geq 1 \text{ atm}$) (cf. Figure 1.12). Ceci permet d'obtenir une pureté du produit très élevée par rapport au cycle de Skarstrom. Cependant, l'ajout de cette étape de désorption sous vide engendre un surcout d'investissement (ajout pompe à vide) et augmente l'énergie spécifique consommée.

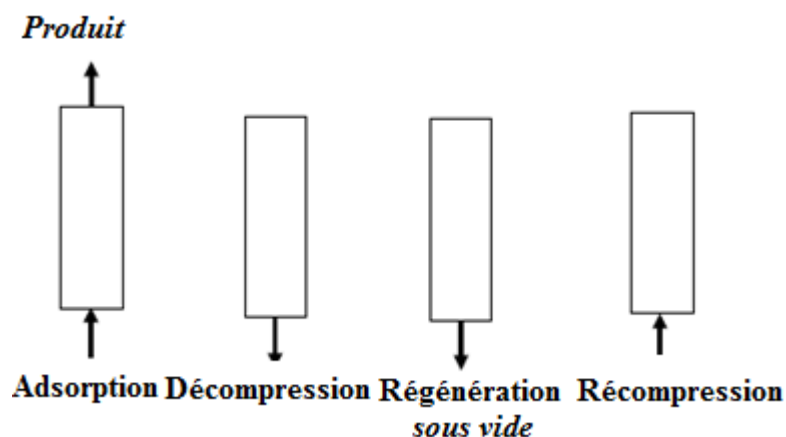


Figure 1. 12: Le cycle de Skarstrom avec régénération sous vide

Plusieurs cycles de procédé PSA ont été développés avec des configurations très complexes selon le type d'application. Des cycles simples composés de deux colonnes et quatre étapes ainsi que des cycles composés de quatre colonnes et dix étapes (Augelletti et al. 2017; Santos et al. 2011). Une description détaillée des différents schémas de procédés PSA a été proposée par (Ruthven et al. 1994).

4.3. Conditions opératoires

Le choix de la pression d'adsorption P_{ads} est lié essentiellement à l'application et les performances désirées autrement dit à la pureté du produit, au taux de récupération et à l'énergie spécifique. (Waldron and Sircar 2000) ont montré que l'augmentation de la pression d'adsorption améliore la pureté du produit jusqu'à l'obtention d'une valeur optimale au-dessus de laquelle l'augmentation de la pression n'a pas d'effet sur la pureté. En contrepartie cette augmentation de pression engendre nécessairement une augmentation de l'énergie consommée.

En ce qui concerne la pression de désorption, le choix dépend également de l'application et des performances désirées. En effet, une pression de désorption trop élevée se traduit par une diminution de la pureté

(Doong et Yang 1988). Plusieurs procédés PSA fonctionnent avec une pression de désorption égale à la pression atmosphérique. Cependant, certaines applications nécessitent des pressions plus basses que la pression atmosphérique (tirage sous vide) pour régénérer les impuretés (cas du procédé PSA pour la production d'oxygène). Le tirage sous vide exige l'emploi d'une pompe à vide. Ceci engendre un allongement de la durée de cycle puisque la réalisation d'un vide nécessite généralement un temps assez long, surtout dans le cas d'une colonne industrielle (Ayoub 2010).

La capacité d'adsorption et la sélectivité de l'adsorbant dépendent de la température. Ceci explique que le choix de la température de travail est très important. Cette dernière est donc choisie de sorte qu'elle facilite la séparation tout en assurant une productivité raisonnable (Ayoub 2010). Il est important de signaler que la majorité des procédés PSA fonctionne à température ambiante sauf les procédés d'adsorption des gaz rares comme Ar, O₂, N₂, Kr qui fonctionnent à très basse température. En réalité, la température n'est jamais constante. Elle varie toujours en fonction de la chaleur de sorption des composés adsorbés et de leurs concentrations, et de la variation de pression totale.

5. Modélisation du procédé PSA

5.1. Contexte

Le dimensionnement et l'optimisation des procédés de séparation de gaz par adsorption nécessitent le développement d'un modèle mathématique capable de prédire les comportements dynamiques des systèmes d'adsorption. Ces comportements dynamiques dépendent des propriétés thermodynamiques d'adsorption des mélanges de gaz, de leurs propriétés cinétiques d'adsorption et de l'hydrodynamique d'écoulement de gaz à travers la colonne d'adsorbant. La connaissance des propriétés thermodynamiques d'adsorption ainsi que les propriétés cinétiques sont cruciales pour l'étude des procédés de séparation, qu'il s'agisse des procédés basés sur les différences d'équilibre ou de cinétique.

La prédiction du comportement de la colonne nécessite alors la solution simultanée d'un ensemble d'équations aux dérivées partielles couplées (EDP) qui décrivent les bilans de matière, d'énergie et de quantité de mouvement dans la colonne avec les conditions aux limites appropriées (Hwang et al. 1995). En raison des complexités associées à la résolution d'un système d'équations différentielles partielles couplées, l'utilisation de modèles simplifiés capables de prédire de manière satisfaisante le comportement dans la colonne est recherchée.

Des nombreuses études ont été faites pour évaluer et développer des hypothèses simplificatrices afin de réduire le temps de calcul et de faciliter les études d'optimisation des cycles. L'objectif de cette partie n'est pas de rapporter une liste exhaustive des modèles existants mais plutôt de décrire les modèles les plus représentatifs des différentes approches rencontrées dans la littérature, ainsi que les avantages et les inconvénients de chacun.

Considérons donc l'écoulement d'un mélange gazeux de n_c constituants dans une colonne d'adsorption. La colonne est généralement composée de plusieurs types d'adsorbants différents disposés en série. Les lits d'adsorbants sont remplis de grains qui ont une structure poreuse, les macropores formés dans les liants entre les cristaux et les micropores à l'intérieur des cristaux (cf. Figure 1.13). Par conséquent, ce système possède trois échelles spatiales qui sont bien distinctes non seulement par leurs tailles mais aussi par les mécanismes de transfert associés. En effet, il y a un écoulement du mélange gazeux avec des mécanismes (i) de diffusion/convection dans les espaces intergranulaires à l'échelle du lit de particules, (ii) de diffusion en phase gazeuse dans les macropores à l'échelle du grain (iii) de diffusion en phase adsorbée dans les micropores à l'échelle des cristaux constituant le grain.

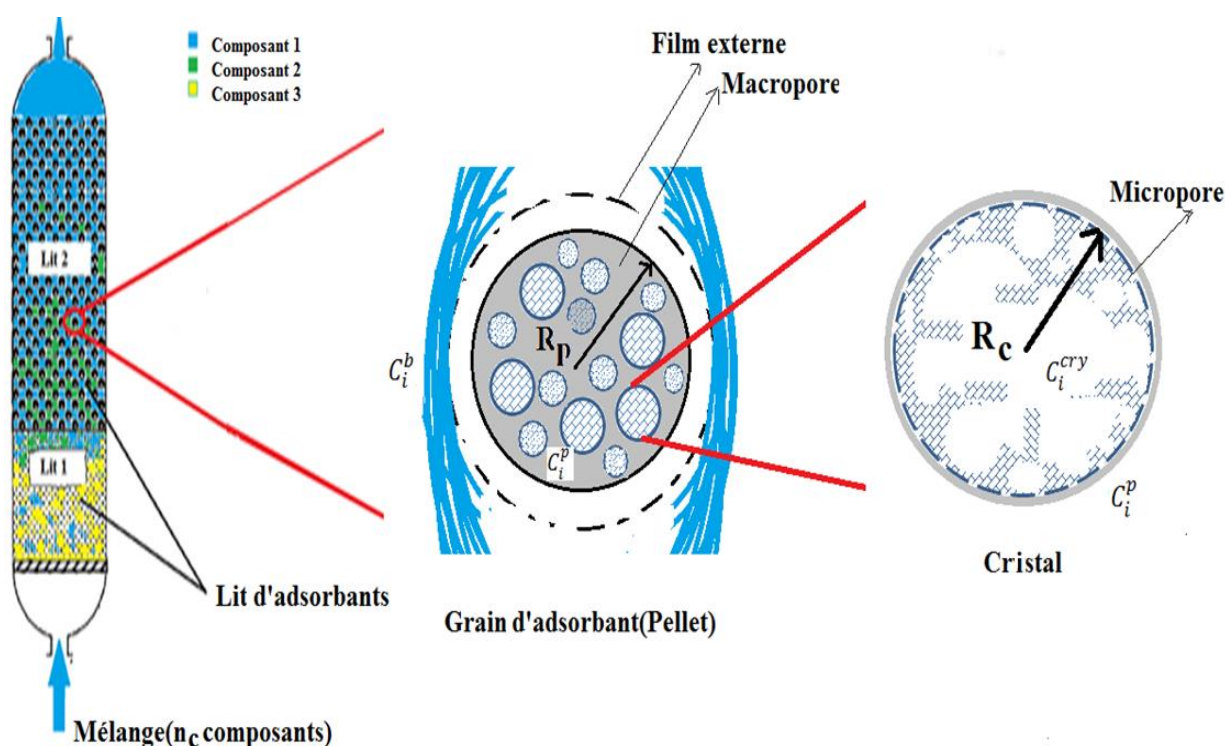


Figure 1. 13: Les différentes échelles impliquées dans une colonne d'adsorbant.

Une revue bibliographique des modèles mathématiques développés au cours des trois dernières décennies pour les procédés de capture de CO₂ par adsorption a été faite par (Shafeeyan et al. 2014a). Le tableau 3 présente un extrait de la liste des modèles rapportés dans cette publication en ne considérant que les situations de traitement de biogaz.

Réf°	Hypothèses				Application
	Configuration (1D-2D-3D)	Modèle d'équilibre	Modèle cinétique	Modèle Thermique	Equilibre thermique
(Cen and Yang, 1985)	1D	Isotherme étendu de Langmuir-Freundlich	Équilibre local / LDF	Non isotherme	Equilibre thermique
(Kapoor et Yang , 1989)	1D	isotherme de Langmuir	LDF avec un coefficient dépendant du temps de cycle	Isotherme	PSA pour la séparation d'un mélange de CO ₂ (50%)-CH ₄ (50%) à l'aide CMS
(Mohamadinejad et al ,2003)	2D	Théorie de la solution adsorbée idéale (IAST)	LDF	Non-isotherme	Equilibre thermique
(Cavenati et al. 2005)	1D	Isotherme de Langmuir	bi-LDF	Non isotherme (adiabatique)	Equilibre thermique
(Kim et al. 2006)	1D	Isotherme étendu de Langmuir-Freundlich	LDF avec diffusivité constante LDF modifié avec une diffusivité dépendant de la concentration	Non-isotherme	Equilibre thermique
(Leinekugel-leCocq et al. 2007)	1D	isotherme de Langmuir	bi-LDF	Non-isotherme	Equilibre thermique
(Grande et al. 2008)	1D	Isotherme viriel	bi-LDF	Non-isotherme	Equilibre thermique
(Shen et al 2010)	1D	Isotherme viriel/isotherme de Langmuir multisite	Une description rigoureuse des modèles de diffusion des macropores et des micropores	Isotherme	Adsorption de CO ₂ sur charbon actif
(R. Ben-Mansour et al, 2017)	2D	Isotherme de Langmuir (dual site)	LDF	Non isotherme	Non équilibre thermique

Tableau 1. 3 : Revue bibliographique des principaux modèles mathématiques pour simuler les procédés PSA (d'après Shafeyan et al. 2014a)

Nous décrivons dans un premier temps le bilan de matière dans la phase extra-granulaire indépendamment du type d'adsorbant puis nous détaillons les modèles cinétiques dans les phases intra-granulaires dans le cas de grains d'adsorbants monodisperses et bidisperses.

5.2. Hypothèses

Le mélange gazeux est considéré comme idéal d'un point de vue thermodynamique dans la plupart des études.

Pour le bilan de masse, la plupart des modèles utilisent soit l'approximation d'équilibre thermodynamique, soit l'approximation LDF (Modèle force motrice). Nous présentons ici également le modèle de Fick ainsi que le modèle bi-LDF.

Pour le bilan d'énergie, l'hypothèse d'équilibre thermique est communément admise, la température du gaz est égale à celle de l'adsorbant localement, autrement dit la résistance au transfert de chaleur entre les phases gazeuse et le solide adsorbant est négligeable. Nous décrivons tout d'abord le bilan d'énergie dans chaque phase du lit (gaz et solide) et à la paroi et nous présentons après le cas d'équilibre thermique.

Il est important de signaler également que la plupart des modèles dans la littérature considèrent que les adsorbateurs sont mono-dimensionnels, en configuration axiale ou radiale, les phénomènes dans les autres directions sont négligés. En revanche nous proposons ici une formulation 3D générale des différentes équations de la littérature.

Deux autres hypothèses sont également considérées. Les grains d'adsorbant de même nature sont supposés être identiques (taille et porosité interne), de forme unique (soit sphérique soit cylindrique) et parfaitement rigides. La macroporosité de chaque couche d'adsorbants est constante.

5.3. Bilan de masse

5.3.1. Phase extra-granulaire : bilan de masse

Le bilan de masse pour chaque constituant du mélange gazeux est décrit par une équation du type convection-diffusion (eq 1.1). Cette expression prend en compte respectivement (i) la dispersion axiale dans la colonne, (ii) la convection du gaz, (iii) l'accumulation à l'intérieur de l'adsorbant, et (iv) l'accumulation dans la phase gazeuse.

$$-\varepsilon^b \nabla \cdot (D_l \nabla C_i^b) + \nabla \cdot (u^b C_i^b) + (1 - \varepsilon^b) S_i = -\varepsilon^b \frac{\partial C_i^b}{\partial t} \quad (1.1)$$

Avec C_i^b est la concentration en gaz du composant i dans le lit, D_l est le coefficient de dispersion axiale, u est la vitesse superficielle ou vitesse en fut vide (la vitesse interstitielle v est égale à $v = \frac{u}{\varepsilon^b}$), ε^b est la porosité du lit d'adsorbant, et S_i est le terme source représentant le transfert de masse entre l'échelle de la colonne et les autres échelles intra-granulaires.

L'expression de S_i est la suivante :

$$S_i = \varepsilon^p \frac{\partial C_i^p}{\partial t} + \rho^p \frac{\partial \bar{q}_i^p}{\partial t} \quad (1.2)$$

Avec ε^p est la porosité de la particule d'adsorbant, ρ^p est la masse volumique du grain, C_i^p est la concentration moyenne dans les macropores, $\bar{q}_i^p$ est la quantité adsorbée moyennée sur le volume du grain d'adsorbant.

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

$$\varepsilon^b \frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (uC) = -(1 - \varepsilon^b) \sum_{i=1}^{nc} S_i \quad (1.3)$$

5.3.2. Phase intragranulaire : Modèles cinétiques d'adsorption

Pour un modèle isotherme, les profils de concentration des différents composants sont donnés par la résolution simultanée des équations bilan extra-granulaire et intra-granulaire (1.1) et (1.2), en appliquant les conditions initiales et limites appropriées. Il est important de signaler qu'un modèle cinétique représente essentiellement un bilan de matière décrivant les mécanismes de transfert de masse dans la particule adsorbante (Chahbani and Tondeur 2000). Plusieurs modèles cinétiques, avec différents degrés de complexité, ont été rapportés dans la littérature. Ils peuvent être classés en deux catégories principales en se basant sur l'hypothèse d'un équilibre local ou sur l'hypothèse d'existence d'une résistance au transfert de masse entre la particule adsorbante et la phase fluide gazeuse. Les différents modèles cinétiques pour les transferts dans les macropores sont les suivants.

5.3.2.1. Modèle de l'équilibre local

Le modèle le plus simple est celui de l'équilibre local. Il traduit l'existence d'un équilibre local instantané entre les concentrations dans le grain et dans le fluide gazeux c'est-à-dire que la diffusion macroporeuse est supposée instantanée tout comme la diffusion microporeuse (Shafeeyan et al 2014). Dans ce cas, les concentrations des espèces i de la phase gazeuse dans les macropores sont égales à celles dans les espaces extragranulaires du lit :

$$C_i^p = C_i^b \quad (1.4)$$

L'équation (1.2) devient alors

$$S_i = \varepsilon^p \frac{\partial C_i^b}{\partial t} + \rho^p \frac{\partial q_i^p}{\partial t} \quad (1.5)$$

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

$$\frac{\partial q_i^p}{\partial t} = \sum_{j=1}^{nc} \left(\frac{\partial q_j^p}{\partial C_j^b} \right) \frac{\partial C_j^b}{\partial t} + \left(\frac{\partial q_i^p}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1.6)$$

Avec ces hypothèses, l'équation (1.1) prend la forme suivante :

$$(1 - \varepsilon^b) \varepsilon^p \frac{\partial C_i^b}{\partial t} + \varepsilon^b \frac{\partial C_i^b}{\partial t} + \nabla \cdot (u C_i^b) - \varepsilon \nabla \cdot (D_i \nabla C_i^b) + (1 - \varepsilon^b) \rho^p \left[\sum_{j=1}^{nc} \left(\frac{\partial q_j^p}{\partial C_j^b} \right) \frac{\partial C_j^b}{\partial t} + \left(\frac{\partial q_i^p}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial t} \right] = 0 \quad (1.7)$$

La première solution analytique issue du modèle d'équilibre a été développée par (Shendalman and Mitchell 1972) pour la séparation du CO₂ d'un mélange He-CO₂ tout en supposant que le système est isotherme monodimensionnel. Les résultats expérimentaux ont révélé des écarts assez importants par rapport aux calculs théoriques. Ceci prouve que les effets de la résistance au transfert de masse sont significatifs et ne peuvent pas être négligés.

(Cen and Yang 2006; Doong and Yang 1986) ont conclu également qu'en raison de l'hypothèse d'un coefficient de diffusion infini, le modèle d'équilibre est peu convaincant. Malgré ce problème, la solution obtenue avec le modèle d'équilibre peut fournir une description qualitative ou semi-quantitative du processus, ce qui est très utile dans les étapes de conception et d'analyse préliminaire (Shafeeyan et al 2014).

5.3.2.2. Modèle de Fick

La diffusion de l'adsorbat dans les particules d'adsorbant implique différents mécanismes de transfert. Les molécules d'adsorbat doivent d'abord traverser le film externe entourant la particule d'adsorbante, puis diffuser au sein de la structure poreuse de l'adsorbant (macroporeuse et microporeuse).

Notons cependant que la majorité des études rapportées dans la littérature supposent que la résistance aux deux diffusions macro et microporeuse est beaucoup plus grande que la résistance au film externe. Cette dernière est considérée négligeable (Shafeeyan et al 2014). Le mécanisme de transfert de masse dans la particule peut être traduit alors par un modèle détaillé regroupant les deux mécanismes intraparticulaires de diffusion macroporeuse en phase gaz et de diffusion microporeuse en phase adsorbée.

(Qinglin et al. 2003a; Qinglin et al. 2003b) ont simulé le système en se basant sur un modèle de diffusion intraparticulaire. Ce modèle est décrit par une équation de Fick avec un seul coefficient de diffusion effectif qui permet de déterminer la composition du gaz pénétrant dans le volume des macropores à chaque position radiale.

Le terme source S_i s'écrit alors :

$$S_i = \varepsilon^p \frac{\partial C_i^p}{\partial t} + \rho^p \frac{\partial \bar{q}_i^p}{\partial t} = \frac{1}{r^\sigma} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^\sigma \varepsilon^p D_{i,p} \frac{\partial C_i^p}{\partial r} \right) \quad (1.8)$$

Avec σ est le facteur de forme des grains ($\sigma = 0, 1$, ou 2 pour les formes de plaque, cylindre ou sphère), $D_{i,p}$ le coefficient de diffusion effectif du constituant i .

Les conditions limites correspondantes pour l'équilibre dans les macropores sont les suivantes (Duc1998.; Gholami and Talaie 2010; Jin et al. 2006a; Qinglin et al. 2003a; Qinglin et al. 2003b):

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{au coeur de la particule } (r = 0) : \frac{\partial C_i^p}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \\ \text{A la surface de particules } (r = R_p) \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^p D_{i,p} \frac{\partial C_i^p}{\partial r} \Big|_{r=R_p} = k_{fi} (C_i^b - C_i^p \Big|_{r=R_p}) \text{ si une résistance de film externe est considérée} \\ C_i^p(r = R_p) = C_i^b \text{ si aucune résistance de film est considérée} \end{array} \right. \end{array} \right. \quad (1.9)$$

Dans l'équation 1.9, $\bar{q}_i^p$ est la concentration moyenne en phase adsorbée moyennée dans le volume de la particule (macro et micro), elle est liée au flux d'adsorbat à l'embouchure du micropore par l'équation (1.10) ou (1.11), selon l'expression du mécanisme de transport dominant dans les micropores.

En ce qui concerne le mécanisme de transport à l'intérieur des micropores, plusieurs études ont été réalisées. Trois mécanismes/modèles ont été identifiés, (i) un modèle de barrière/film où la résistance à la diffusion se situe à l'embouchure du micropore (ii) un modèle où la résistance à la diffusion est distribuée à l'intérieur des micropores et (iii) un modèle de double résistance où les deux premiers mécanismes sont combinés.

Si la résistance de transfert se situe à l'embouchure des micropores, l'expression retenue est :

$$\frac{\partial q_i^p}{\partial t} = k_{bi}(q_i^* - q_i^p) \quad (1.10)$$

Avec q_i^* la quantité adsorbée à l'équilibre.

Lorsque la résistance à l'intérieur des micropores est dominante, l'équation du bilan de masse pour la diffusion des micropores est la suivante (Jin et al. 2006a; Qinglin et al. 2003a) :

$$\frac{\partial \bar{q}_i^p}{\partial t} = \frac{1}{r^\sigma} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^\sigma \varepsilon^p D_{i,\mu} \frac{\partial C_i^p}{\partial r} \right) \quad (1.11)$$

Pour $r = R_c$, l'expression devient :

$$\frac{\partial q_i^p}{\partial t} = \frac{3}{r_c} D_{i,\mu} \frac{\partial q_i}{\partial r} \Big|_{r=R_c} \quad (1.12)$$

(Farooq et al. 2002; Qinglin et al. 2003a; Qinglin et al. 2003b) ont combiné les deux approches, ils ont montré qu'un modèle à double résistance (résistance de barrière à l'embouchure de micropores suivie d'une résistance distribuée à l'intérieur des pores agissant en série) peut donner une meilleure représentation des données expérimentales. Ce modèle a été utilisé par (Effendy et al. 2017) pour étudier la séparation cinétique de N_2 du CH_4 par un procédé PVSA.

Il est important de rappeler aussi que la dépendance de la diffusion microporeuse à la concentration de la phase adsorbée q^i , peut être décrite par l'équation de Darken (Cavenati et al. 2005; Khalighi et al. 2012; Ruthven 1992) :

$$D_{i,\mu} = D_{i,\mu}^\infty \frac{d \ln(P_i)}{d \ln(q^i)} \quad (1.13)$$

où $D_{i,\mu}^{\infty}$ est la diffusivité corrigée du composant i à une dilution infinie et P_i est la pression partielle du composant i , qui est en équilibre avec la concentration adsorbée dans le micropore.

La dépendance en température de $D_{i,\mu}^{\infty}$ et de $k_{b,i}$ suit une forme de type Arrhenius, comme décrit ci-dessous (Cavenati et al. 2005; Gholami and Talaie 2010; Qinglin et al. 2003a).

$$D_{i,\mu}^{\infty} = D_{i,\mu}^0 e^{\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right)} \quad (1.14)$$

$$k_{b,i} = k_{b,i}^0 e^{\left(\frac{-E_{bi}}{RT}\right)} \quad (1.15)$$

où $D_{i,\mu}^0$ et $k_{b,i}^0$ sont les constantes pré-exponentielles indépendantes de la température, R est la constante universelle des gaz, T est la température du solide, et E_{ai} et E_{bi} sont respectivement les énergies d'activation de la diffusion microporeuse et de la résistance de la barrière de surface pour le composant i .

5.3.2.3. Modèle LDF (Linear Driving Force)

Les modèles détaillés de transfert de matière intra-particulaire présentés précédemment se basant sur la loi de diffusion de Fick n'admettent pas de solutions analytiques. C'est pourquoi il est nécessaire de résoudre numériquement le système. Cette résolution numérique est très coûteuse en terme de capacité de mémoire et de temps de calcul. Le moyen le plus efficace d'accélérer la simulation consiste à simplifier le modèle. La simplification qui garantit la prise en compte des résistances de transfert est possible et elle est traduite par le modèle LDF «Linear Driving Force». C'est le modèle simplifié le plus répandu dans la littérature qui a été proposé pour la première fois par (E. Glueckauf and Ji. Coates 1947). Ce modèle suppose que l'accumulation d'adsorbat dans les grains d'adsorbant est linéairement proportionnelle à la différence entre les concentrations dans le macropore et dans l'espace intergranulaire (Khalighi et al. 2012). Cette approximation du transfert de matière entre la phase intraparticulaire et le fluide environnant permet d'éliminer les coordonnées spatiales liées aux particules (Shafeeyan et al. 2014a).

La concentration moyenne dans les macropores pour chaque constituant i est donc solution de l'équation :

$$S_i = \varepsilon^p \frac{\partial C_i^p}{\partial t} + \rho^p \frac{\partial \bar{q}_i^p}{\partial t} = a_k (C_i^b - C_i^p) \quad (1.16)$$

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

De nombreuses expressions de a_k sont présentées dans la littérature prenant en compte le transport externe dans le film fluide et la diffusion macroporeuse. Ce modèle est adapté pour un adsorbant monodisperse (c'est-à-dire présentant un seul niveau de porosité intragranulaire). (Glueckauf 1955) a démontré que a_k est égal à $\frac{15D_{ip}}{R_p^2}$ dans le cas d'un empilement de particules sphériques.

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

$$\frac{\partial q_i^p}{\partial t} = \sum_{j=1}^{nc} \left(\frac{\partial q_j^p}{\partial C_j^p} \right) \frac{\partial C_j^p}{\partial t} + \left(\frac{\partial q_i^p}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1.17)$$

Les équations de bilan de masse deviennent pour la phase extra-granulaire du lit :

$$-\varepsilon^b \nabla \cdot (D_l \nabla C_i^b) + \nabla \cdot (u C_i^b) + (1 - \varepsilon^b) a_k (C_i^b - C_i^p) = -\varepsilon^b \frac{\partial C_i^b}{\partial t} \quad (1.18)$$

Pour la phase intragranulaire dans les macropores :

$$\varepsilon^p \frac{\partial C_i^p}{\partial t} + \rho^p \left[\sum_{j=1}^{nc} \left(\frac{\partial q_j^p}{\partial C_j^p} \right) \frac{\partial C_j^p}{\partial t} + \left(\frac{\partial q_i^p}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial t} \right] = a_k (C_i^b - C_i^p) \quad (1.19)$$

5.3.2.4. Modèle bi-LDF

Dans le cas d'un adsorbant présentant deux niveaux de porosité (macro et micro), la diffusion microporeuse ne peut pas être ignorée. Un modèle appelé bi-LDF peut être utilisé pour exprimer le transfert dans le grain. Avec ce modèle, la diffusion dans les macropores et dans les micropores est représentée par deux approximations LDF prises en série (Canevesi et al. 2018a; Da Silva et al. 1999; Doong and Yang 1986; Leinekugel-le-Cocq et al. 2007).

Avec le modèle bi-LDF le terme source S_i peut être exprimé par le système suivant d'équations :

$$\begin{cases} S_i = \varepsilon^p \frac{\partial C_i^p}{\partial t} + \rho^p \frac{\partial \bar{q}_i^p}{\partial t} = k_{\text{mac}}^i (C_i^b - C_i^p) \\ \frac{\partial \bar{q}_i^p}{\partial t} = k_{\text{mic}}^i (q_i^* - \bar{q}_i) \end{cases} \quad (1.20)$$

(Leinekugel-le-Cocq et al. 2007) ont proposé un modèle bi-LDF pour la modélisation du transfert de masse non isotherme en utilisant un adsorbant bi-disperse. Pour confirmer la capacité de leur modèle, ils ont comparé les résultats de simulation du temps de percée d'un mélange CH_4/CO_2 à travers un lit de zéolithe 5A avec les résultats expérimentaux. Les résultats de comparaison ont montré que le modèle proposé donne une bonne représentation du transfert intraparticulaire. Ils ont comparé également leur modèle avec un autre modèle plus détaillé basé sur la théorie de Stephan-Maxwell proposé par (Jolimaitre et al. 2002) ainsi qu'avec des données expérimentales d'une percée d'un mélange de 2,2-diméthylbutane/2-méthylpentane à travers un lit de tamis moléculaire de silicalite. Les résultats de comparaison sont également très satisfaisants.

Cavenati et al. (2005) ont étudié la production de méthane à partir de gaz de décharge par PSA en utilisant un adsorbant de structure bidisperse, tamis moléculaire de carbone CMS 3 K. Ils ont employé un modèle bi-LDF pour la simulation tout en supposant que la diffusivité macroporeuse ne dépend pas de la concentration de la phase adsorbée. Les constantes utilisées dans le modèle bi-LDF ont été calculées à l'aide des paramètres déterminés à partir des courbes de percée. Pour valider les résultats obtenus numériquement, ils ont réalisé une expérience avec une colonne remplie du CMS 3 K pour la séparation d'un mélange binaire (55% CH_4 / 45% CO_2) avec un cycle PSA à 4 étapes. Une fois validées, les simulations ont été utilisées pour étudier l'effet des temps d'étapes et optimiser le procédé.

5.4. Bilan d'énergie

L'adsorption d'une espèce sur un solide est un phénomène exothermique. La température va varier le long de la colonne, ce qui a un impact sur la quantité adsorbée à l'équilibre. Simuler avec précision la dynamique de la colonne nécessite d'utiliser des modèles non isothermes. Un bilan énergétique doit être ajouté au bilan de masse. Les équations de masse et de chaleur sont alors couplées.

La variation de température dans la colonne dépend principalement de la chaleur d'adsorption, du débit gazeux et des caractéristiques de transfert de chaleur dans la colonne (Farooq et al. 1988; Ruthven 1984a). Certaines études ont indiqué l'existence de différences de température entre la phase gazeuse et la surface des particules adsorbantes.

La chaleur d'adsorption générée dans les grains d'adsorbant est alors conduite à la surface des particules, ensuite transférée à la phase gazeuse par un mécanisme de convection. Cette chaleur peut aussi être transférée par le gaz à la paroi. Trois milieux (gaz, grain, paroi) sont alors considérés pour décrire ce transfert de chaleur dans la colonne (Shafeeyan et al. 2014a). Les niveaux de température de ces milieux sont liés par deux coefficients de transfert de chaleur : gaz-grain et gaz-paroi. Trois températures sont alors considérées

comme indiqué dans la Figure 1.14. La première correspond à la température du fluide T^b dans les milieux extra-granulaires tandis que la deuxième T^p correspond à la température des grains d'adsorbant (qui comprend le solide et le gaz à l'intérieur des macropores - fluide intra-granulaire). La troisième est la température dans la paroi de la colonne T_w .

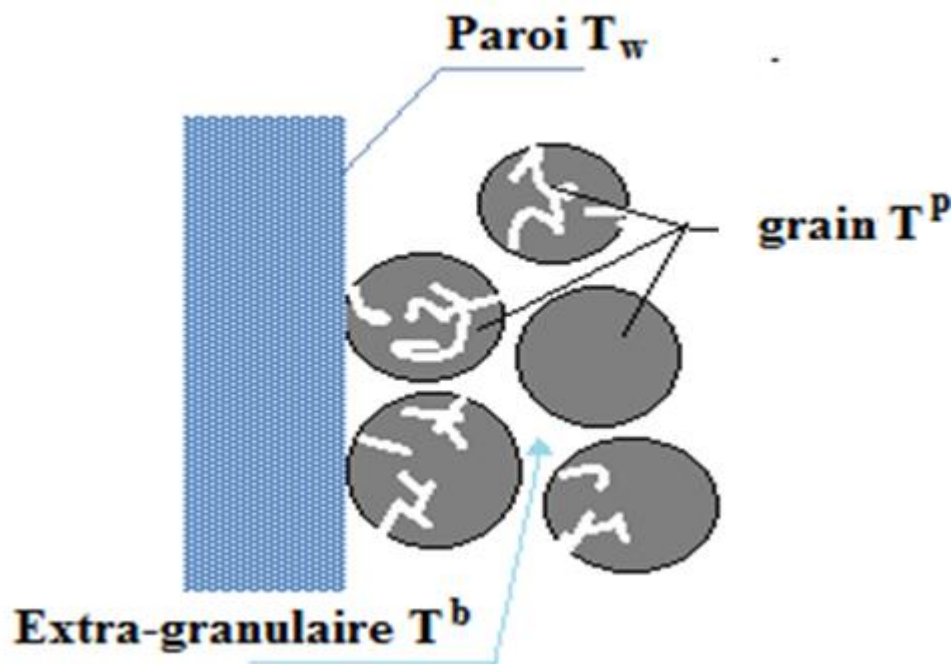


Figure 1. 14 : Température dans les différentes phases d'un lit d'adsorbant

5.4.1. Bilan énergétique de la phase gazeuse

La variation de la température dans la phase extra granulaire résulte principalement du transfert d'énergie par convection à travers le lit en raison de mouvement de masse du gaz et du flux de transfert d'énergie dû au flux thermique axial de la phase solide conductrice vers la phase gazeuse.

Par conséquent, le bilan énergétique de la phase gazeuse, qui comprend respectivement : l'accumulation de chaleur en phase gazeuse, les effets de chaleur dus à la compression, la convection thermique en phase gazeuse, la conduction de la chaleur dans le solide, le transfert de chaleur dû à l'adsorption et les échanges thermiques en paroi peut être écrit comme suit (Da Silva et al. 1999; Rezaei and Grahn 2012) :

$$\varepsilon^b (\rho C)_g \frac{\partial T^b}{\partial t} - \varepsilon^b \frac{dP^b}{dt} + \nabla \cdot (\rho_g C_{pg} u T^b) - \varepsilon^b \nabla \cdot (\lambda_f \nabla T^b) = (1 - \varepsilon^b) h_{sf} A_0 (T^p - T^b) + \frac{2h_w}{R_{bed}} (T_w - T^b) \quad (1.21)$$

Avec $(\rho C)_g$ représente la capacité thermique total du mélange T^b la température du gaz en extra granulaire; C_{pg} la capacité thermique du gaz, ρ_g la masse volumique du gaz; h_{sf} le coefficient de transfert thermique du film entre le gaz et l'adsorbant ; A_0 le rapport de la surface externe des particules au volume; T^p la température du grain ; h_w le coefficient de transfert thermique convectif interne entre le gaz et la paroi de la colonne ; R_{bed} le rayon interne de la colonne ; T_w la température de la paroi ; et $\lambda_f = \varepsilon^b \rho_g C_{pg} D_l$ la dispersion thermique du mélange gazeux .

Le coefficient de transfert thermique du film entre le gaz et l'adsorbant peut être estimé par la corrélation suivante, qui est particulièrement applicable à des nombres de Reynolds élevés (Da Silva et al. 1999; Wakao et al. 1979)

$$N_u = \frac{2h_{sf}R_p}{\lambda_g} = 2 + 1.1Pr^{\frac{1}{3}}Re^{0.6} ; \text{ avec } Re = \frac{\rho^p \varepsilon^b u R_p}{\mu} \quad (1.22)$$

Avec λ_g la conductivité thermique du mélange, Nu, Pr et Re les nombres adimensionnels de particule de Nusselt, Prandtl et Reynold respectivement.

Le coefficient de transfert thermique entre la paroi, le gaz et l'adsorbant peut être estimé par la corrélation suivante (Shafeeyan et al. 2014a)

$$N_{u_wall} = \frac{2h_w R_{bed}}{\lambda_g} = 12.5 + 0.048 Re \quad (1.23)$$

5.4.2. Bilan énergétique de la phase solide

Le bilan énergétique dans la phase intragranulaire est décrit par l'équation 1.24 dont les termes représentent respectivement l'accumulation de chaleur dans les grains, les effets de chaleur dus à la compression, la conduction de la chaleur dans le solide, la convection thermique entre le solide et le gaz et les effets de chaleur dus à l'adsorption

$$\begin{aligned} (1 - \varepsilon^b)(\rho C)_s \frac{\partial T^p}{\partial t} - (1 - \varepsilon^b)\varepsilon^p \frac{dP^p}{dt} - \nabla \cdot (\lambda_s \nabla T^p) + (1 - \varepsilon^b) h_{sf} A_0 (T^p - T^b) \\ = \rho^b \sum \Delta H_l \frac{\partial \overline{q_i(T^p)}}{\partial t} \end{aligned} \quad (1.24)$$

Plusieurs auteurs supposent que la température à l'intérieur de grains est uniforme, donc que les gradients de température à l'intérieur des particules peuvent être négligés (Cavenati et al. 2005; Da Silva et al. 1999). Avec cette hypothèse, l'équation 1.24 devient :

$$(1 - \varepsilon^b)\rho^p C_{ps} \frac{\partial T^p}{\partial t} - (1 - \varepsilon^b)\varepsilon^p \frac{dP^p}{dt} + (1 - \varepsilon^b)h_{sf}A_0(T^p - T^b) = \rho^b \sum \Delta H_i \frac{\partial \overline{q_i(T^p)}}{\partial t} \quad (1.25)$$

Avec $(\rho C)_s = \varepsilon^p(\rho C)_g + \rho^p (C_{ps} + \sum q_i C_{pg})$ représente la capacité thermique totale du grain

(Serbezov and Sotirchos 1998) ont étudié le transfert thermique dans un grain d'adsorbant (zéolithes 5A). Ils ont constaté que les plus grandes différences de température entre la surface et le centre de la particule ont été observées dans le cas d'un changement instantané de pression, ce qui n'est pas réaliste d'un point de vue pratique. Pour les cas les plus réalistes (pressurisation linéaire/dépression exponentielle), les différences de température observées dans la particule étaient beaucoup plus faibles. De façon cohérente, les différences de température intraparticulaires ont diminué avec la diminution de la taille des pores des particules et ont augmenté avec l'augmentation de la différence entre la pression haute et la pression basse de fonctionnement. Ils en ont conclu également que (i) pour le cas où la particule est immergée dans un environnement infini avec une température constante (cas d'une expérience avec une seule particule pour déterminer les propriétés de transport), les gradients de température externe et interne sont d'égale importance. Par conséquent, ils doivent être pris en compte dans les modèles mathématiques. (ii) pour le cas où la particule est dans un environnement fini (cas d'une colonne d'adsorption) les températures dans la colonne et à la surface extérieure sont identiques. Par conséquent, il n'est pas nécessaire de tenir compte des différences de température entre la phase gazeuse et la surface des particules adsorbantes, ainsi le gradient de température à l'intérieur des particules peut être négligé.

5.4.3. Bilan énergétique dans la paroi

Enfin, le bilan énergétique de la paroi de la colonne, comprend principalement les transferts de chaleur de la paroi vers l'environnement extérieur et vers la phase gazeuse à l'intérieur de la colonne. Il peut être exprimé comme suit (Da Silva et al. 1999) :

$$\rho_w C_w \frac{\partial T_w}{\partial t} - h_w A_{w,int} (T_w - T) = U A_{w,ext} (T_\infty - T_w) \quad (1.26)$$

Avec C_w et ρ_w respectivement la capacité thermique et la densité de la paroi de la colonne ; $A_{w,int}$ le rapport entre la surface interne et le volume de la paroi de la colonne $A_{w,ext}$ le rapport entre la surface externe

et le volume de la paroi de la colonne ; U le coefficient global de transfert thermique externe entre la paroi et l'air ambiant ; T_∞ la température ambiante.

Le coefficient de transfert thermique global externe, U peut être estimé en considérant les différentes résistances en série en géométrie cylindrique (Incropera Frank P 2007) :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_w} + \frac{d_{int}}{\lambda_w} \ln\left(\frac{d_{int}}{d_{ext}}\right) + \frac{d_{int}}{d_{ext} h_{ext}} \quad (1.27)$$

Avec λ_w la conductivité de la paroi de la colonne d_{ext} le diamètre extérieur de la colonne ; h_{ext} le coefficient de transfert de chaleur convectif externe.

5.4.4. Cas d'équilibre thermique

L'hypothèse d'équilibre thermique est souvent appliquée dans la littérature, que l'on traduit par une égalité des températures de la phase extra-granulaire et des grains ($T^b = T^p = T$). Une seule équation de température, obtenue à partir de l'équilibre local dans le lit (combinant les équations (1.24) et (1.26)), suffit alors pour décrire le transport d'énergie dans le lit (Hu and Do 1995; Serbezov and Sotirchos 1998). Il y a donc un profil de température au sein du lit.

Le bilan global d'énergie dans la colonne d'adsorbant est donné par l'équation 1.28 dont les termes représentent respectivement : l'accumulation de chaleur, les effets de chaleur dus à la compression, la convection thermique en phase gazeuse, la conduction de la chaleur dans le solide, les effets de chaleur dus à l'adsorption et les échange avec la paroi.

$$(\rho C)_{tot} \frac{\partial T}{\partial t} - \varepsilon^b \frac{dP}{dt} - \nabla \cdot (\lambda_{eff} \nabla T) + \nabla \cdot (\rho_g C_{pg} u T) = \rho_{bed} \sum \Delta H_l \frac{\partial \bar{q}_l}{\partial t} + \frac{2h_w}{R_{bed}} (T^w - T) \quad (1.28)$$

Où $(\rho C)_{tot} = \varepsilon^b (\rho C)_g + (1 - \varepsilon^b) (\rho C)_s$ représente la capacité thermique total, λ_{eff} est le coefficient de conductivité thermique effective du gaz qui est composée de deux types de contributions : une conduction thermique statique en l'absence d'écoulement et une dispersion thermique due à la convection : $\lambda_{eff} = \lambda_s + \varepsilon^b \rho_g C_{pg} D_l$

5.4.5. Colonne adiabatique

Dans le cas d'une application industrielle dans laquelle le rapport longueur-diamètre de la colonne n'est pas important, la perte de chaleur à travers la paroi et l'accumulation de chaleur dans la paroi sont

considérées comme négligeables par rapport à la quantité de chaleur échangée à l'intérieur la colonne, ce qui entraîne un fonctionnement proche du comportement adiabatique (Lee et al. 1999). Dans ce cas, le coefficient de transfert thermique global externe U peut être négligé (Bastos-Neto et al. 2011). La nouvelle équation bilan 1.29 combine alors les trois équations (1.24) et (1.26) et (1.27).

$$(\rho C)_{tot} \frac{\partial T}{\partial t} - \varepsilon^b \frac{dP}{dt} - \nabla \cdot (\lambda_{eff} \nabla T) + \nabla \cdot (\rho_g C_{pg} u T) = \rho_{bed} \sum \Delta H_i \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (1.29)$$

5.4.6. Système isotherme

Dans le cas d'un système isotherme, on suppose que la température reste constante spatialement dans les différentes phases gazeuse et solide et la paroi de la colonne ($T^b = T^p = T^w = Cst$) selon les conditions du système. Seule l'équation du bilan de matière est ainsi nécessaire pour décrire le système.

5.5. Bilan de la quantité de mouvement (Ergun/Darcy)

Les vitesses d'écoulement pendant les étapes d'adsorption et de désorption (étapes réalisées à pression constante) ont des effets importants sur le rendement du procédé et la pureté du produit (Kvamsdal et Hertzberg 1996). Celles utilisées en procédé PSA, sont en général comprises entre 0,01 et 0,5 m/s.

La vitesse d'écoulement d'un gaz dans un milieu poreux est relié à la perte de charge. Pour un écoulement suffisamment lent (un écoulement laminaire), la vitesse est proportionnelle au gradient de pression (loi de Darcy). Pour des écoulements plus rapides, on peut utiliser une loi de Darcy non-linéaire d'ordre 2 :

$$\vec{u} + b \rho_f \vec{u} \cdot |\vec{u}| = - \frac{K}{\mu_f} \nabla \cdot P \quad (1.30)$$

Où K est la perméabilité qui dépend uniquement de la structure géométrique du milieu, μ_f et ρ_f la viscosité et la masse volumique du fluide, b un coefficient introduit pour décrire les effets d'inertie et u la vitesse en fût vide.

Lorsque le fluide s'écoule dans les espaces vides entre les particules adsorbantes, il subit une chute de pression due à des pertes d'énergie visqueuse et une baisse de l'énergie cinétique. Pour les faibles nombres de Reynolds et pour des grains sphériques, on obtient :

$$\Delta P = \frac{150 \mu (1 - \varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} u + \frac{1.75 \rho^p (1 - \varepsilon)}{d_p \varepsilon^3} u^2 \quad (1.31)$$

L'existence d'une chute de pression dans les lits d'adsorbants affecte les performances du système en réduisant la capacité d'adsorption, la productivité et le taux de récupération de produit. En retour la consommation spécifique d'énergie est accrue (Rezaei et Webley, 2010). Afin de surmonter ces inconvénients, de nouvelles structures adsorbantes, telles que les monolithes, sont considérées comme des nouvelles alternatives pour le remplacement des configurations d'adsorbants conventionnels car elles offrent l'avantage de permettre un débit accru et de réduire les chutes de pression. Ces dernières années, les adsorbants monolithiques ont suscité une attention considérable pour le captage du CO₂ des flux gazeux (Brandani et al. 2004; Grande et al. 2009; Shafeeyan et al. 2014a) . Une revue bibliographique sur les nouveaux adsorbants structurés ainsi qu'une étude qualitative de l'impact de la structure de l'adsorbant sur la performance des procédés de séparation de gaz par adsorption a été faite par (Rezaei and Webley 2010). Cette revue examine en détail ces structures alternatives et leurs mérites.

5.6. Conditions aux limites

Pour résoudre le système d'équations détaillé ci-dessus, les conditions aux limites sont nécessaires.

Pour la concentration de gaz C_i et la température T , deux types de conditions limites sont utilisées en bas et en haut de la colonne : soit elles sont imposées pour le flux entrant, soit elles vérifient la condition de dérivée nulle pour le flux sortant.

$$C_i] = \text{connue} ; T] = \text{connue} : \text{pour les flux entrants} \quad (1.32)$$

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0 ; \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0 : \text{pour les flux sortants} \quad (1.33)$$

Pour la pression totale, deux types de conditions limites sont utilisées : soit la pression est imposée (par exemple, $P=8$ bara pendant l'étape d'adsorption), soit la pression vérifie la condition de dérivée nulle lorsque la colonne est fermée.

$$\left. \frac{\partial P}{\partial z} \right] = 0 : \text{colonne fermée} \quad (1.34)$$

$$P] = \text{connu} : \text{Pression imposée} \quad (1.35)$$

Le débit massique peut être imposé par le pilotage en agissant sur la vanne d'alimentation

$$\rho_g u A] = \text{connue Debit imposé} \quad (1.36)$$

Les conditions limites pour les différentes étapes d'un cycle de base sont résumées dans le tableau 1.4

	Pour (z=0) en bas de la colonne	Pour (z=L) Haut de la colonne
Adsorption	$C_i = \frac{y_{feed,i} P}{RT}$	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$
	$T = T_{feed}$	$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$
	$P = \text{Pression d'adsorption}$	$P = (\text{valve cv Reg.})$
Équilibrage bas	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$
	$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$	$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$
	$\left. \frac{\partial P}{\partial z} \right] = 0$	$P = (\text{valve cv Reg.})$
Régénération (purge)	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$
	$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$	$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$
	$P = \text{pression de desorption}$	$\left. \frac{\partial P}{\partial z} \right] = 0$
Équilibrage Haut	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$	$C_i = \frac{y_{Eq,H,i} P}{RT}$
	$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$	$T = T_{Eq,H}$
	$\left. \frac{\partial P}{\partial z} \right] = 0$	$P = (\text{valve cv Reg.})$
Pressurisation	$C_i = \frac{y_{feed,i} P}{RT}$	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$
	$T = T_{feed}$	$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$
	$P = 8 \text{ bara}$	$\left. \frac{\partial P}{\partial z} \right] = 0$

Tableau 1. 4: Conditions limites pour les étapes d'un cycle de base PSA

Pour le cas où la colonne est remplie par deux types d'adsorbants, la continuité des grandeurs physiques ainsi que les flux sont maintenus à l'interface entre les deux lits d'adsorbants.

6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons commencé par présenter la technique de production de biogaz ainsi que les différentes technologies de purification de biométhane. Nous nous sommes intéressés à la description du procédé PSA ainsi que les différents cycles utilisés avec cette technologie.

Une étude bibliographique des différents modèles utilisés par les chercheurs a été menée. Nous avons montré que la modélisation d'un système d'adsorption nécessite la solution simultanée d'un ensemble d'EDP couplés représentant la masse, l'énergie et la conservation de quantité de mouvement, ainsi que les équations de transport entre les échelles.

La solution simultanée de ce système complexe des EDP nécessite des solutions numériques compliquées, et le temps de calcul est souvent très long. Par conséquent, l'utilisation de modèles simplifiées des phénomènes de transfert de masse au sein des particules adsorbantes reste fortement recommandée pour obtenir des outils opérationnels.

Chapitre 2 : Équilibre & cinétique d'adsorption : application à la séparation d'un mélange CO₂/CH₄

1. Introduction

Après une présentation des modèles mathématiques utilisés pour la modélisation des procédés PSA, nous allons nous intéresser dans ce second chapitre, à la caractérisation d'équilibre et à la cinétique d'adsorption pour la séparation d'un mélange binaire CO₂ /CH₄.

Après une description du phénomène d'adsorption et des adsorbants les plus utilisés dans l'industrie, les modèles d'équilibre d'adsorption gaz-solide, nécessaires pour la simulation, seront présentés et les mécanismes de diffusion mis en jeu seront décrits. Ensuite, les paramètres du modèle d'équilibre et du modèle cinétique de l'adsorbant choisi pour cette étude seront détaillés.

2. Phénomène d'adsorption : Définition

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'une phase fluide, appelées adsorbat, viennent se « condenser » sur la surface d'un support solide, appelé adsorbant. La phase fluide peut être liquide ou gazeuse. Les raisons de cette adhésion sont nombreuses et peuvent inclure des différences de charge, des réactions chimiques et des effets de taille ou de forme moléculaire.

Deux types d'adsorption peuvent être distingués : l'adsorption physique ou « physisorption » et l'adsorption chimique ou « chimisorption ».

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par des forces de Van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation pour les adsorbants ayant une structure ionique (H. Berger and Bhowan 2011; Zimmermann et al. 2015). L'adsorption physique est parfaitement réversible, c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température. Ceci se produit sans modification de la structure moléculaire.

L'adsorption chimique résulte d'une réaction avec la formation de liens covalentes entre les molécules d'adsorbat et les molécules de la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et parfois même irréversible (H. Berger and Bhowan 2011; Zimmermann et al. 2015).

Dans la pratique, les procédés industriels d'adsorption font intervenir plutôt les propriétés de l'adsorption physique car la régénération est généralement imposée par des considérations économiques et opératoires.

3. Matériaux adsorbants :

3.1. Structures d'adsorbants

Pour que le procédé de séparation par adsorption soit efficace, l'adsorbant doit avoir un volume interne élevé (solide hautement poreux). Il doit également avoir une bonne résistance mécanique ainsi que des bonnes propriétés cinétiques, c'est à dire qu'il doit pouvoir transférer rapidement les molécules à retenir (adsorbats) vers les sites d'adsorption.

Dans la plupart des applications, l'adsorbant doit être régénéré après utilisation, il est donc souhaitable que la régénération soit efficace sans endommager les propriétés de celui-ci (Crittenden and Thomas 1998; Lowell et al. 2004).

On distingue trois catégories de pores au sein de la particule d'adsorbant : les micropores, les mésopores et les macropores (Lowell et al. 2004). Elles se distinguent par leur diamètre de pore, leur volume poreux et leur surface spécifique (cf. Tableau 2.1)

	Micropores	Mésopores	Macropores
Diamètre (Å)	<20	20-500	>500
Volume des pores (cm ³ /g)	0,15-0,5	0,02-0,1	0,2-0,5
Surface spécifique des pores (m ² /g)	100-1000	10-100	0,5-2,0

Tableau 2. 1: Propriétés des différents pores dans les charbons actifs typiques (Classification IUPAC)

De nombreux matériaux adsorbants, tels que le charbon actif, les gels de silice et des alumines, sont structurellement amorphes et contiennent des réseaux complexes interconnectés de micropores, mésopores et macropores. Par contre les zéolithes sont des matériaux cristallins dont les pores ont des dimensions précises.

La fabrication d'adsorbants utilisés industriellement pour effectuer des séparations de mélanges de fluides est réalisé par la mise-en-forme de billes, extrudées ou monolithes de différents matériaux adsorbants par des procédés d'agglomération respectant certaines contraintes liées à la stabilité mécanique des adsorbants finaux ainsi qu'à la création d'un réseau connecté de méso et macropores nécessaires pour permettre le transfert des molécules du fluide aux pores du matériau adsorbant. Dans le cas d'un adsorbant en forme de billes les molécules fluides, qui doivent être adsorbées sur les particules de matériau adsorbant composant la

bille d'adsorbant, traversent tout d'abord le film externe de la bille, puis passent dans les réseaux de macropores et mésopores et arrivent dans les micropores où elles sont adsorbées (Crittenden and Thomas 1998)

3.2. Exemples d'adsorbants

Les adsorbants les plus utilisés dans l'industrie sont l'alumine activée, les zéolithes, le gel de silice, et les charbons actifs. Ces adsorbants ont généralement des surfaces spécifiques (surface par unité de masse) supérieures à 500 m²/g et peuvent atteindre dans des cas quelques milliers de m²/g.

Les principales caractéristiques physiques des adsorbants sont données dans le tableau 2.2.

Classe d'Adsorbants	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taille des pores (nm)	Porosité interne (-)	Masse volumique apparente (kg.m ⁻³)
Zéolithes	100 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	500 à 750
Charbons actifs	400 à 2500	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8	300 à 600
CMS (tamis moléculaire)	300-1500	0,3 à 4,0	0,3 à 0,6	300 à 700
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6	800 à 950
Metal Oxide-Organic Framework (MoOF)	200-7000	1,0-10,0	0.3-0,6	400 à 800
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5	700 à 800

Tableau 2. 2: Caractéristiques physiques des adsorbants

3.2.1. Les Zéolithes

Les zéolithes sont des tecto (alumino) silicates cristallins possédant une microporosité régulière de formule globale ($AlO_2M, nSiO_2$) où M est un métal alcalin ou alcalino-terreux et n le facteur stœchiométrique. La structure poreuse des zéolithes est constituée d'un réseau très régulier de canaux de diamètre $d < 10 \text{ \AA}$ (1 nm), et de cages (ou intersections de canaux) avec des ouvertures inférieures elles aussi à $10 \text{ \AA}$. (Auerbach et al. 2003; McCusker and Baerlocher 2001; Sun et al. 2016).

La taille des particules s'étend de quelques centaines de micromètres à quelques millimètres. La figure 2.1 présente quelques échantillons.



Figure 2. 1: Exemples de Zéolithes(CWK site web 2018)

La structure des zéolithes est constituée d'assemblages tétraédriques des molécules SiO_2 et AlO_2 . Ces tétraèdres sont les éléments de base des zéolithes A et X (figure 2.2).

En raison de la présence d'alumine, les zéolithes présentent une structure chargée négativement, qui est équilibrée par des cations positifs engendrant un fort champ électrostatique sur la surface interne. Ces cations peuvent être échangés pour ajuster la taille des pores.

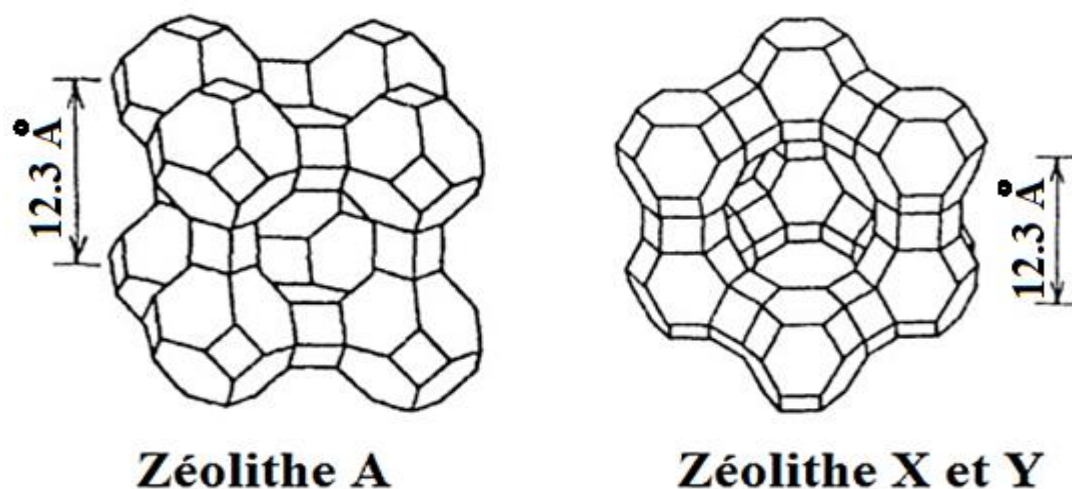


Figure 2. 2 :Représentation schématique de la structure de trois zéolithes classiques (Kuznik 2018) (Huiying, 2014)

Plus de 150 types de zéolithes synthétiques sont connus, les types A et X sont les plus commercialisées. La surface spécifique est comprise entre 100 et 800 m^2/g et permet dans certains cas par effet de tamisage de retenir préférentiellement un adsorbat.

Le Tableau 2.3 présente les applications de séparation selon le type de zéolithe. Parmi les applications : déshumidification de l'air, séparation oxygène / azote, purification d'hydrocarbures, en particulier biocarburants, purification et ou désulfuration du biogaz et du gaz naturel et d'hydrogène (Sircar 2006).

Zéolithes	Applications				
	Séchage déshumidification de l'air	Épuration des gaz industriels	Pétrochimie Gaz naturel	séparation O ₂ /N ₂	Stockage thermochimique d'énergie
3AK/3ABFK	*		*		
4AK/4ABFK	*	*	*		*
5AK/5ABFK		*	*	*	
NaMSXX/13X BFK	*	*	*	*	*
SX6K				*	

Tableau 2. 3: Exemples d'applications industrielles de zéolithes (CWK site web 2018)

3.2.2. Gels de silice

Les gels de silice sont des hydroxydes de silicium synthétiques de structure amorphe. Ils peuvent être obtenus par hydrolyse d'une solution de silicate de sodium avec un acide.

En raison de présence de groupes hydroxyles qui rend le matériau polaire, les gels de silice sont utilisés pour des opérations de séchage de gaz ou de liquides, et le traitement du gaz naturel (Sircar 2006). En utilisant le gel de selice, (Shen et al. 2018) ont proposé un procédé VPSA à double étage pour la valorisation du biogaz.

La surface spécifique des gels macroporeux varie entre 300 et 400 m^2/g . Pour les gels microporeux, la surface spécifique est plus élevée entre 600 et 800 m^2/g (Chauveau 2014).

La figure 2.3 présente un échantillon de gel de silice coloré qui changera de coloration en fonction de la quantité d'humidité absorbée par les granulés.



Figure 2. 3 : Exemple d'échantillons Gel de silice

3.2.3. Alumines activées

Les alumines activées sont des oxydes d'aluminium poreux activées à 1000°C et de formule Al₂O₃ nH₂O. Elles sont préparées par déshydratation et recristallisation de la bauxite à température élevée. Les alumines activées présentent à la fois des caractéristiques acide et basique, elles sont généralement utilisées en raison des propriétés hydrophiles et sont couramment retenues pour le séchage de gaz ou de liquide. La surface spécifique est de l'ordre de 300 à 400 m²/g. La taille de la particule s'étend du millimètre au centimètre (cf. Figure 2.4)



Figure 2. 4: Billes d'alumines activées (Activated Alumina site web 2020)

3.2.4. Le charbon actif

Les charbons actifs sont les adsorbants les plus utilisés dans les applications industrielles. Ils peuvent être obtenus à partir de matériaux naturels tels que le bois, le charbon, les noix de coco. Ils sont produits par carbonisation puis activation de ces matériaux. La matière première est tout d'abord carbonisée à environ 600°C pendant 6 à 8 heures. Elle est ensuite activée à des températures comprises entre 700 et 1100°C en présence de vapeur (composée de vapeur d'eau et de CO₂) pendant 24h à 72h (LU 2005). Les charbons actifs sont caractérisés par une distribution aléatoire de macropores, mésopores et micropores (cf. Figure 2.5). Le procédé d'activation permet d'augmenter la porosité interne.

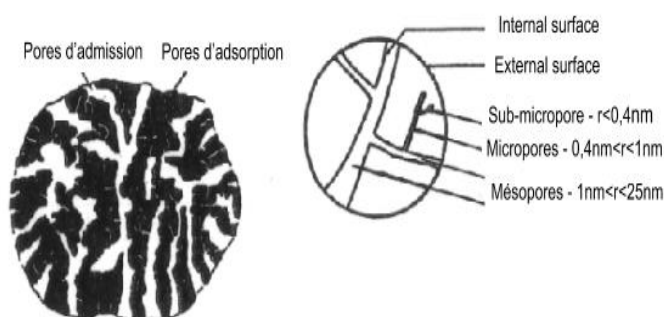


Figure 2. 5: Structure du charbon actif (Ruthven 1984a)

La surface spécifique du charbon actif varie entre 600 et 1500 m²/g, dont 95 % de la surface est occupée par les micropores (Chauveau 2014). Il se présente généralement sous trois formes différentes : poudre, grain et extrudé (cf. Figure 2.6)..



Figure 2. 6 :Différentes formes de charbon actif

Le charbon actif en poudre est souvent utilisé pour le traitement de l'eau et du gaz, il s'agit d'un charbon très finement moulu (pulvérisé) dont la taille des particules est principalement comprise entre 10 et 50 μ m. Par contre le charbon actif en grain a une forme irrégulière et sa taille est comprise entre 0,2 à 5 mm. Il est principalement utilisé pour l'élimination des micros polluants organiques des eaux et dans certains cas au traitement des gaz. Le troisième type de charbon actif extrudé a une forme cylindrique et sa taille est comprise entre 0,8 et 5mm. Il est majoritairement utilisé pour traiter les gaz. Sa structure lui permet de limiter les pertes de charge lors du passage du gaz à travers le lit. En général, les charbons actifs à base de bois sont activés par un procédé chimique, et ceux à base de noix de coco et de houille par un procédé physique (Chauveau 2014; LU 2005).

3.2.5. Tamis moléculaire (CMS)

Les tamis moléculaires sont généralement des substances qui ont des structures de pores discrètes qui peuvent distinguer les molécules en fonction de leur taille.

Les tamis moléculaires de carbone (Carbon Molecular Sieve CMS) se caractérisent par une distribution de la taille des pores qui n'est pas toujours strictement discrète. Ils sont considérés comme une catégorie toute particulière de charbons actifs.

La distinction entre les charbons actifs et les tamis moléculaires de carbone n'est pas clairement définie. La principale différence est que les charbons actifs séparent les molécules par des différences de capacité à les adsorber. Cependant, les CMSs séparent les molécules en se basant sur la vitesse d'adsorption plutôt que sur les différences de capacité d'adsorption. Une autre différence est que les tamis moléculaires de

carbone ont des diamètres de pore dans une gamme moléculaire de taille. Cependant certains charbons actifs conventionnels ont également de très petits pores (Mieville and Robinson 2010).

Les tamis moléculaires en carbone présentent une structure amorphe et tout à fait différente des tamis moléculaires en oxyde inorganique qui ont une structure cristalline bien ordonnée.

Pour des raisons économiques, le charbon est la matière première la plus utilisée pour la fabrication CMS. Trois techniques sont principalement utilisées pour la fabrication (i) l'activation physique est composée de quatre étapes, la matière première est tout d'abord broyée, séchée, et chauffée en atmosphère inerte, jusqu'à une température de 800 à 900°C. Après cette étape le matériau est ensuite refroidi à environ 400°C, et est ensuite exposé à l'air pendant un temps donné. Cette étape, connue sous le nom de "burn-off", permet de créer la structure des pores. Enfin, le matériau est réchauffé dans une atmosphère inerte jusqu'à 900°C ceci pour éliminer tous les groupes d'oxydes formés lors de l'étape précédente. (ii) l'activation chimique consiste à mélanger le charbon broyé avec certains composés chimiques comme le chlorure de zinc ou l'acide phosphorique, puis de le chauffer dans l'azote jusqu'à des températures de 900°C. (iii) L'activation physique plus le craquage des hydrocarbures consiste à prendre le produit final de la première technique puis de craquer un hydrocarbure, tel que le propène, par-dessus à environ 400-500°C, puis de le réchauffer dans l'azote jusqu'à 900°C. Ceci permet l'obtention d'une distribution très étroite de la taille des pores et constitue ainsi le principal procédé de production de la variété de tamis moléculaires de carbone qui sont utilisés dans la séparation de l'oxygène et de l'azote, à partir de l'air (Mieville and Robinson 2010).

Les CMS sont principalement utilisés pour la séparation et la purification des gaz. La plus importante application est le procédé de séparation de l'azote et de l'oxygène, qui est maintenant en exploitation commerciale. La séparation de l'hydrogène des gaz produits utilisés pour des applications de raffinage et la séparation du méthane du dioxyde de carbone ont été également étudiées par la société Calgon en utilisant leur propre CMS (RSM calgon)(Greenbank and Rosene 1984). La société Takeda, au Japon, produit plusieurs tamis moléculaires. Les tamis moléculaires CMS-5A et le CMS-7A et CMS-3K sont utilisées pour la séparation des gaz d'hydrocarbures légers.

3.2.6. Solides Organo-Métalliques (MOFs)

Ces dernières années, les solides à charpente métal-organique (Mixed Oxide Frameworks MOFs) sont apparus comme une nouvelle classe d'adsorbants. Ils sont construits par l'assemblage d'unités des cations métalliques et d'entités organiques appelées ligands (Liu et al. 2020) .

En effet avec une grande surface spécifique, une taille de pore réglable et une porosité plus élevée, les MOFs deviennent un type d'adsorbant important (Caskey et al. 2008). Les MOF ont montré d'excellentes capacités d'adsorption pour le CO₂ (Bao et al. 2011; Caskey et al. 2008; Liu et al. 2012; Simmons et al. 2011), l'H₂ (Petit and J. Bandoz 2009; Qin et al. 2013). Le méthane peut également être adsorbé sur les MOFs à

haute pression et à basse température. Barcia et al. (2008) ont étudié les données d'équilibre d'adsorption du CH_4 et du CO_2 à 303K, 323K et 343K. Les résultats ont indiqué que le matériau MOF-508b peut être utilisé pour la séparation de biogaz.

(Ferreira et al. 2015) ont évalué la purification de biométhane par un procédé PSA en utilisant le MOF MIL-53(Al) comme adsorbant. Les résultats étaient satisfaisants et MIL-53(Al) a présenté une sélectivité importante, de l'ordre de 4, entre le méthane et le dioxyde de carbone.

Malgré leur potentiel, aucune application industrielle n'est encore disponible pour des raisons de stabilité des molécules de ces matériaux et pour des raisons de cherté économique.

4. Equilibre d'adsorption

Il est toujours essentiel de connaître l'état d'équilibre du phénomène d'adsorption, c'est à dire la relation d'équilibre adsorbant-adsorbat. Les isothermes d'adsorption sont les relations thermodynamiques qui décrivent cet équilibre à température constante. Elles traduisent directement les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

La capacité d'adsorption augmente avec la pression jusqu'à la saturation des pores. Compte-tenu de la complexité de ces interactions, les isothermes d'adsorption sont généralement déterminés par des mesures expérimentales même si la modélisation moléculaire peut permettre d'obtenir des résultats qualitatifs ou semi-quantitatifs.

4.1. Isothermes d'adsorption

Si on appelle q la quantité de gaz ou de vapeur adsorbée par un solide poreux à une température constante et p la pression partielle d'équilibre, la fonction $q(p)$ représente l'isotherme d'adsorption.

Les isothermes peuvent prendre plusieurs formes, connues sous le nom de types de I à V (cf. Figure 2.7). Chaque type est observé dans la pratique, mais les plus courants sont les types I, II et IV.

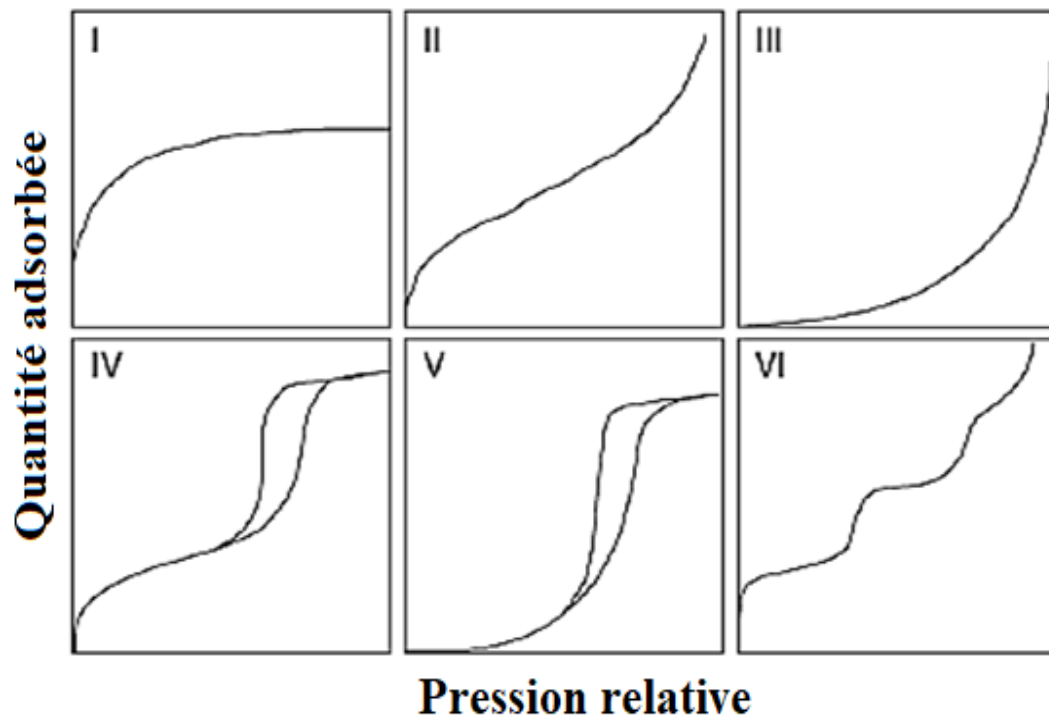


Figure 2. 7: Classification IUPAC des isothermes de sorption (Ruthven 1984b; Sun et al. 2016)

- Type I : Les isothermes de type I sont observés lors de l'adsorption d'un gaz sur des solides microporeux dont les tailles de pores ne sont pas beaucoup plus grandes que le diamètre moléculaire de l'adsorbat. La saturation, remplissage complet de ces pores, correspond alors à l'achèvement d'une monocouche moléculaire.
- Type II : Les isothermes de type II ne présentent pas une limite de saturation. Le point d'inflexion de ces isothermes montre la transition progressive de l'adsorption en monocouche à l'adsorption multicouche jusqu'à la condensation de capillaire. Généralement, les adsorbants qui ont une large distribution de pores forment les isothermes de type II.
- Type III : Ces isothermes convexes par rapport à l'axe de pression partielle montrent une augmentation régulière de l'adsorption avec une pression relative croissante. Les adsorbants présentent des distributions larges des tailles de pores.
- Type IV : Les isothermes de type IV sont similaires aux isothermes de type II. L'isotherme est identique à celle de type II aux basses pressions, un palier de saturation se développe aux hautes pressions. L'adsorbant correspond à un milieu méso poreux dans lequel se produit une condensation capillaire.

- Type V : Les isothermes de type V sont semblables aux isothermes de type III à basse pression, mais les interactions milieu poreux / gaz adsorbé sont faibles. Le milieu solide microporeux est du même type que le type I.
- Type VI : Cette isotherme correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

4.2. Critères de performance d'un adsorbant

On se base sur les isothermes d'adsorption (gaz purs et mélange) d'un adsorbant. Il est possible d'évaluer les qualités de cet adsorbant selon plusieurs critères :

La capacité : Il s'agit des quantités adsorbées des impuretés à la pression de production. Plus la capacité est grande, plus la productivité est importante.

La sélectivité : La sélectivité est généralement définie comme le ratio des capacités d'adsorption des différents composants du mélange. Plus cette sélectivité est grande, plus la séparation est rapide donc le rendement est meilleur.

La respiration : elle s'explique par la différence de la capacité d'absorber les impuretés durant la phase d'adsorption (Production) et la capacité de désorber ces impuretés durant la phase de désorption. La respiration se traduit par une isotherme trop courbée. Par conséquent, des isothermes d'adsorption à faible courbure sont généralement préférables.

4.3. Isothermes d'adsorption : Modèles théoriques

Les propriétés d'équilibre gaz-solide sont les paramètres les plus importants puisqu'ils indiquent la capacité limite de procédé de séparation. Un modèle d'équilibre gaz-solide est donc nécessaire pour la simulation des procédés. Plusieurs modèles d'isothermes (isotherme de Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Toth, Koble-Corrigan, Sips, Khan, Hill, Flory-Huggins et Radke-Prausnitz) ont été formulés (Foo and Hameed 2010).

La plupart des modèles d'équilibres d'adsorption sont décrits à l'aide d'isothermes non linéaires comme l'isotherme de Langmuir ou une isotherme hybride Langmuir-Freundlich. Les isothermes linéaires n'ont que rarement été utilisés.

Ces modèles ont été développés en se basant soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume.

Les quatre modèles le plus souvent observés sont le modèle de Henry (ou modèle linéaire), Modèle de Langmuir , modèle de Brunauer, Emmet, and Teller (BET) et le Modèle Freundlich (Sun et al. 2016) (cf. Figure 2.8).

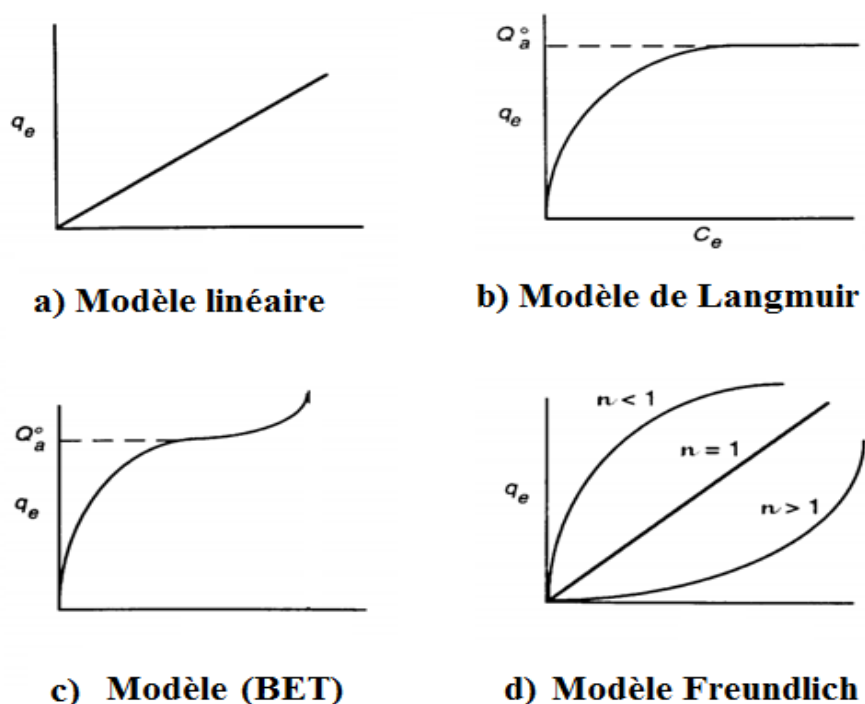


Figure 2. 8 : Modèles théoriques des isothermes d'adsorption (Sun et al. 2016)

4.3.1. Modèle de Henry : Modèle linéaire

Le modèle de Henry est le modèle le plus simple dans lequel la quantité d'adsorbat à la surface est proportionnelle à la pression partielle du gaz. Ce modèle d'isotherme décrit l'équilibre d'adsorption à des concentrations relativement faibles. Il prédit que la quantité adsorbée croît linéairement avec la pression partielle (Nimibofa et al. 2017; Ruthven 1984b).

Ainsi, les concentrations d'adsorbat d'équilibre dans les phases liquide et adsorbée sont liées à l'expression linéaire :

$$q = K_h \cdot P \quad (2.1)$$

Avec K est la constante d'Henry, q la quantité volumique adsorbée par unité de masse d'adsorbant Ncm³/g et P la pression partielle en bar

4.3.2. Modèle de Langmuir

En 1916, Irving Langmuir publie un nouveau modèle d'isotherme, appelé modèle de Langmuir. Il est l'un des modèles les plus utilisés pour quantifier la quantité du gaz adsorbée en fonction de la pression partielle et à une température donnée. Les quatre hypothèses sont (i) les molécules sont adsorbées sur un nombre fini de sites (ii) chaque site ne peut contenir qu'une et une seule molécule adsorbée (iii) tous les sites sont énergétiquement équivalents (iv) il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées et les sites voisins.

La théorie de l'isotherme de Langmuir suppose que l'adsorption se produise en une seule couche, (sur un nombre fini de sites). À l'équilibre, un point de saturation est atteint, il n'y a plus d'adsorption, autrement dit une fois qu'une molécule d'adsorbat occupe un site, aucune autre adsorption ne peut avoir lieu à ce site. De plus il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées et les sites voisins. La quantité volumique adsorbée s'écrit avec l'expression suivante :

$$q = \frac{q_s \cdot b \cdot P}{1 + b \cdot P} \quad (2.3)$$

Avec q quantité adsorbée en Ncm^3/g , P la pression partielle du composé considéré en bar ; b la constante de Langmuir en bar^{-1} et q_s quantité adsorbée à saturation en Ncm^3/g

$$b = b_0 \cdot e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (2.4)$$

Avec E_a énergie d'activation pour l'adsorption, R constante molaire des gaz parfaits.

Le modèle de Langmuir décrit généralement les isothermes d'adsorption de type I avec une saturation vers une pression infinie, et il est conforme au modèle de Henry à des basses pressions. Dans la grande majorité des cas, l'isotherme d'adsorption de Langmuir décrit bien les résultats expérimentaux. Cependant, dans le cas où la surface d'adsorbant est hétérogène provoquant une adsorption multicouche, l'isotherme est mal prédit. Il est donc valable uniquement pour une surface d'adsorption énergétiquement homogène.

Dans le cas où la surface d'adsorbant est hétérogène, un modèle de Langmuir généralisé est utilisé (modèle à 3 sites) :

$$q_{ads}^i = \frac{q_{sat1}^i b_1^i P_i}{1 + b_1^i P_i} + \frac{q_{sat2}^i b_2^i P_i}{1 + b_2^i P_i} + \frac{q_{sat3}^i b_3^i P_i}{1 + b_3^i P_i} \quad (2.5)$$

Avec $q_{sat1}^i, q_{sat2}^i, q_{sat3}^i$ (Ncc/g) sont respectivement les quantités de saturation des sites 1, 2 et 3, b_1^i, b_2^i et b_3^i sont la courbure de chaque site de Langmuir (bar^{-1}), E_k^i (J/mol) sont les énergies d'activation du composant i pour chaque site de Langmuir et P_i est la pression partielle du composant i (bar).

4.3.3. Modèle BET

Les modèles cités précédemment décrivent uniquement les isothermes d'adsorption de type I. Pour prédire les isothermes de type II et III, une théorie a été proposée par Brunauer, Emmett et Teller (BET) (Brunauer et al. 1938), basée sur une adsorption multicouche où chacune des couches obéit à la théorie de Langmuir.

Le modèle BET est aussi utilisé pour l'estimation de la surface spécifique d'un adsorbant. La technique consiste à déterminer la quantité adsorbée sur la première couche à partir d'une isotherme d'adsorption obtenue avec l'azote à une température cryogénique ($T = 78 \text{ K}$). La surface des pores est ensuite calculée en supposant que les molécules d'adsorbat recouvrent complètement la surface solide.

4.3.4. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est généralement utilisé lorsque l'adsorption se fait sur plusieurs couches et que les sites d'adsorption sont hétérogènes.

Boedecker a proposé en 1895, une équation empirique pour décrire l'isotherme d'adsorption. Cette équation est connue sous le nom d'équation d'adsorption de Freundlich (Eq 2.2) parce que Freundlich l'a généralisée (Dąbrowski 2001). Le modèle de Freundlich est empirique et n'a aucune base théorique. Cependant il est applicable avec certaines limites. Ainsi pour des pressions élevées, le modèle montre des déviations. La quantité volumique adsorbée q s'écrit avec l'expression suivante :

$$q = K_F \cdot P^m \quad (2.2)$$

Avec K_F constante de Freundlich, m constante caractéristique des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, qui est généralement inférieure à 1. Plus m est faible, plus les interactions adsorbat/adsorbant sont faibles.

5. Cinétique d'adsorption : Mécanismes de diffusion

La recherche des meilleures performances des procédés de séparation de gaz conduit à l'utilisation des cycles d'adsorption de plus en plus rapides afin d'augmenter les productivités horaires et diminuer les investissements. Par conséquent, l'équilibre thermodynamique d'adsorption n'est pas atteint, les aspects cinétiques étant prioritaires. La survenue d'une limitation cinétique est à proscrire. Ainsi un bon adsorbant doit présenter non seulement des propriétés thermodynamiques intéressantes (capacité d'adsorption) mais aussi une rapidité cinétique à l'adsorption et à la désorption.

Une bonne compréhension des effets cinétiques dans les systèmes PSA nécessite d'analyser les mécanismes de transfert de masse dans les macropores et les micropores. Des expériences doivent être réalisées avant d'utiliser des nouveaux adsorbants, afin d'identifier le mécanisme dominant ainsi que la valeur des coefficients de diffusion.

Pour les grains d'adsorbant qui ont une structure poreuse, la diffusion de l'adsorbant dans les particules d'adsorbant implique différents mécanismes de transfert. Les molécules d'adsorbant doivent d'abord traverser le film externe entourant la particule d'adsorbante, puis diffuser au sein de la structure poreuse de l'adsorbant (macroporeuse et microporeuse). (cf Figure 2.9).

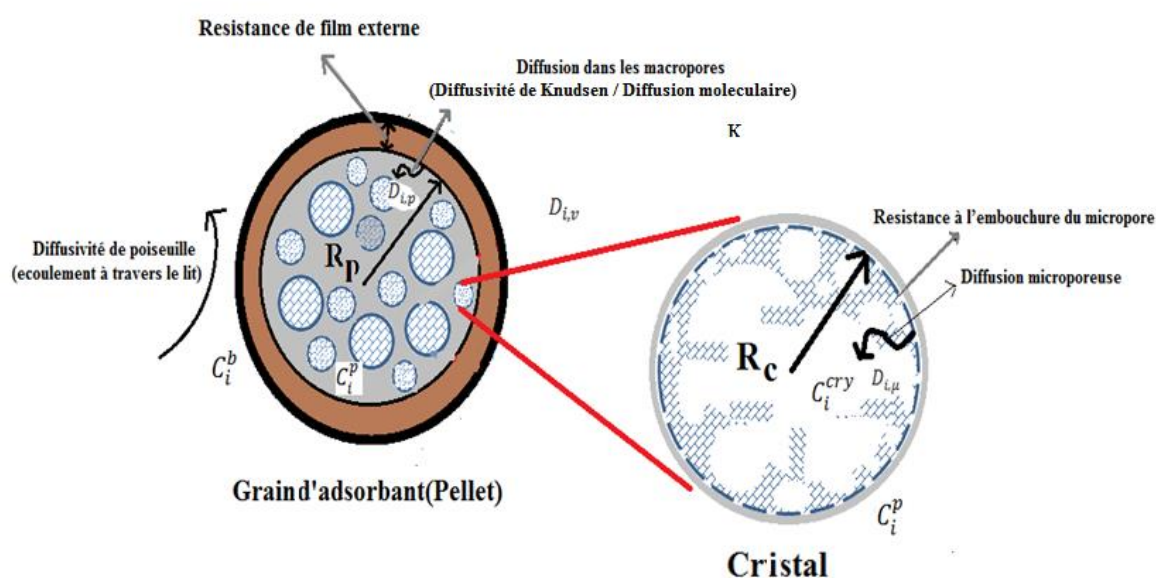


Figure 2. 9: Les concentrations dans les micropores et les macropores de l'adsorbant

Le mécanisme de transfert de masse dans la particule peut être traduit alors par des modèles détaillés regroupant (i) le mécanisme de transfert dans un film externe à la particule (ii) les mécanismes de diffusion dans les macropores et les mésopores : la diffusion moléculaire, la diffusion de Knudsen, la diffusion de Poiseuille, et la diffusion de surface (iii) la diffusion microporeuse.

5.1. La résistance de film externe

Le transfert de masse à travers le film externe entourant la particule adsorbante est défini en se basant sur la différence de concentration à travers la couche limite qui l'entoure. Il dépend principalement des conditions hydrodynamiques à l'extérieur des particules (Shafeeyan et al. 2014b).

A l'équilibre, à l'interface fluide /solide, le flux traversant le film externe doit être égal au flux diffusif à la surface des particules (Jin et al. 2006b). Le coefficient de transfert de masse du film externe, k_{fi} , autour des particules peut être estimé à partir de la corrélation de (Wakao et al. 1979).

$$Sh = \frac{2k_{fi}R_p}{D_{i,m}} = 2 + 1.1Sc^{\frac{1}{3}}Re^{0.6} ; \text{ avec } Sc = \frac{\mu}{\rho^p D_{i,m}} \quad Re = \frac{\rho^p u d_p}{\mu} \quad (2.6)$$

Avec Sh, Sc et Re les nombres adimensionnels de Sherwood, Schmidt et Reynold respectivement

Notons cependant que la majorité des études rapportées dans la littérature suppose que la résistance aux deux diffusions macro et microporeuse soit beaucoup plus grande que la résistance au film externe. Cette dernière est considérée négligeable (Shafeeyan et al. 2014b).

5.2. Diffusion dans des macropores et mésopores

Le mécanisme de diffusion est lié principalement au rapport entre le diamètre des molécules diffusantes et le diamètre des pores. Les mécanismes de diffusion non activés, tels que la diffusion moléculaire, la diffusion de Knudsen et la diffusion de Poiseuille sont dominants dans des macropores et des mésopores relativement grands. Lorsque la taille des pores diminue, la diffusion de surface, qui se produit par un processus activé, devient de plus en plus prépondérante, et devenant finalement le mécanisme dominant dans les pores intra-cristallins des zéolites et des matériaux connexes. Les principaux régimes sont indiqués dans la figure 2.10.

Dans les grands pores, le phénomène de transport est dominé par la diffusion moléculaire et la diffusion de Poiseuille, avec une contribution croissante de la diffusion de Knudsen lorsque la taille des pores diminue. Lorsque le diamètre des pores est comparable au diamètre moléculaire, la molécule ne s'échappe jamais du champ de force au niveau de la paroi du pore. Ce régime est communément appelé diffusion de surface ou diffusion de configuration.

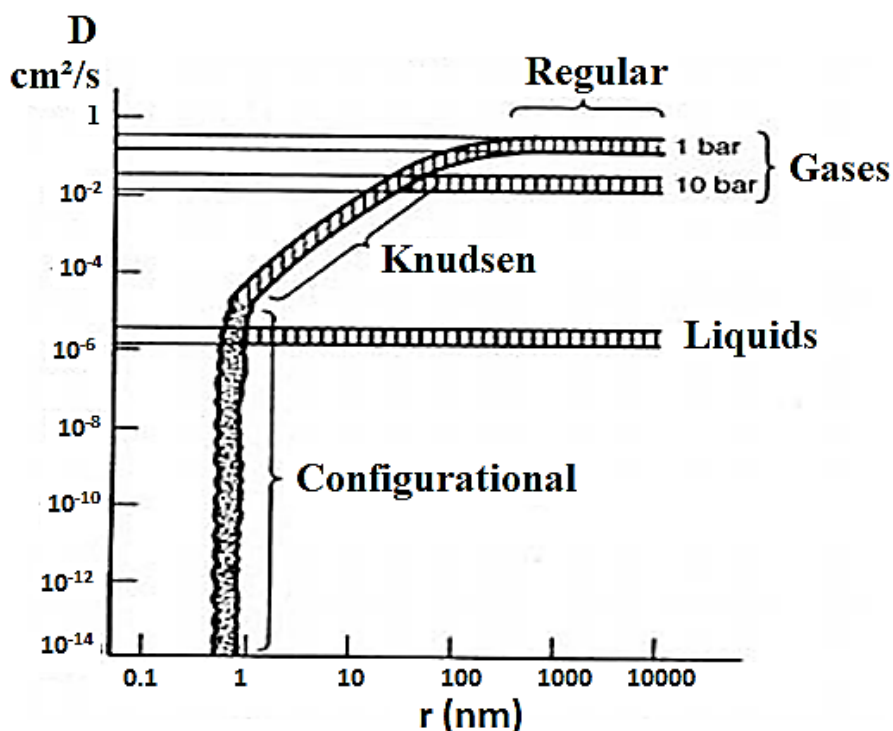


Figure 2. 10: Schéma montrant la variation de la diffusivité en fonction du rayon des pores. Les différents régimes sont indiqués (Kärger et al. 2012)

5.2.1. La diffusion moléculaire

L'effet des collisions intermoléculaires doit être pris en compte lorsque le gaz diffusant contient deux ou plusieurs espèces moléculaires différentes. Lorsque le diamètre des pores est supérieur au libre parcours moyen de la molécule (la distance que la molécule peut parcourir sans avoir de collisions avec d'autres molécules) ce mécanisme devient dominant. Autrement les effets de chocs intermoléculaires sont plus importants que les effets de chocs des molécules à la paroi qui deviennent négligeables. La diffusivité (pour un pore cylindrique droit) se rapproche de la diffusivité moléculaire (cf. Figure 2.11).

Pour le cas des systèmes multi composants, la diffusivité moléculaire est fonction des concentrations (Ruthven 1984b) et elle peut être estimée en utilisant l'équation suivante

$$D_{i,m} = \sum_{i=1}^{nc} \frac{y_i(1 - y_i)}{\sum_{j=1, j \neq i}^{nc} \frac{y_j}{D_{i,j}}} \quad (2.7)$$

Avec y_i et $D_{i,j}$ sont respectivement la fraction molaire et la diffusion molaire du composé i dans le mélange gazeux.

5.2.2. La diffusion de Knudsen

Ce mécanisme devient important et doit être pris en compte lorsque les chocs à la paroi ne sont plus négligeables. Ceci est vrai pour des adsorbants dans lesquels les diamètres des pores sont inférieurs au libre parcours moyen ou à basse pression. Ce mécanisme de transfert de masse est alors une conséquence des collisions entre les molécules et la paroi des pores (cf. Figure 2.11).

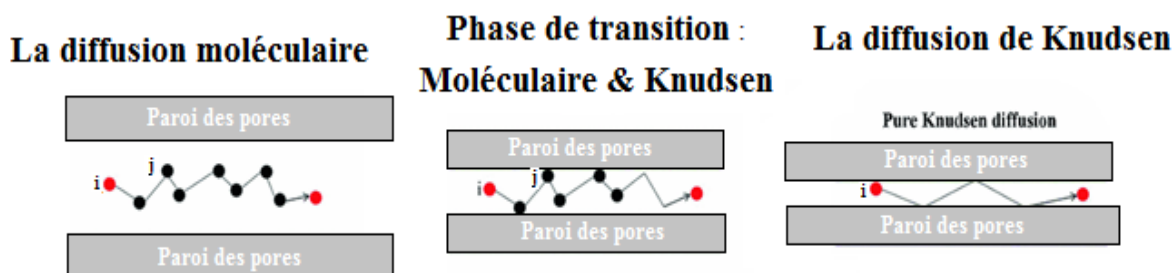


Figure 2. 11: Représentation des mécanismes de diffusion (He et al. 2014)

La valeur du coefficient de diffusivité de Knudsen D_i^K pour un composé i peut être estimée par la relation suivante en cm²s⁻¹ :

$$D_{i,K} = 97R_p \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (2.8)$$

Avec R_p est le rayon de pore T la température et M la masse molaire du composant i

La diffusivité de Knudsen varie faiblement avec la température et elle est indépendante de la pression, puisque le mécanisme ne dépend pas des collisions intermoléculaires. La dépendance de la racine carrée inverse de la masse moléculaire est la même que pour la diffusion moléculaire.

Dans la phase de transition entre ces deux mécanismes (cf. Figure 2.11), il est correct de modéliser les deux diffusivités comme deux résistances en série. L'équation ci-dessous montre le coefficient de diffusion global $D_{i,p}$ du composant i (Oreggioni 2015; Ruthven 1984b).

$$\frac{1}{D_{i,p}} = \frac{1}{D_{i,K}} + \frac{1}{D_{i,m}} \quad (2.9)$$

5.2.3. La diffusivité de Poiseuille

La diffusivité de Poiseuille est importante pour les adsorbants avec des pores relativement importants et à des pressions élevées. Ce mécanisme peut être significatif durant la phase de pressurisation dans les cycles PSA. La diffusivité de Poiseuille est donnée par l'équation suivante :

$$D_{i,v} = \frac{P R_p^2}{8\mu} \quad (2.10)$$

La contribution de la diffusivité de Poiseuille est directement additive à celle qui résulte de la combinaison du mécanisme de Knudsen et du mécanisme moléculaire (Ruthven, 1984).

5.2.4. Diffusion de surface

Ce mécanisme devient significatif lorsque la phase adsorbée est mobile et que la concentration de la phase adsorbée est suffisamment élevée. Les molécules d'adsorbat se déplacent dans le matériau nanoporeux de sites actifs en sites actifs en effectuant des « sauts ». Il s'agit donc d'un processus activé qui suit la loi d'Arrhenius (cf. Figure 2.12). Ce mécanisme est semblable à la diffusion dans les micropores. (Oreggioni 2015; Ruthven 1984b)

$$D_{i,s} = \frac{1-\varepsilon^p}{\varepsilon^p} K D_{i,s0} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (2.11)$$

Avec ε^p la porosité du pellet, K la constante d'Henry, $D_{i,s0}$ la diffusivité de surface à la température de référence.

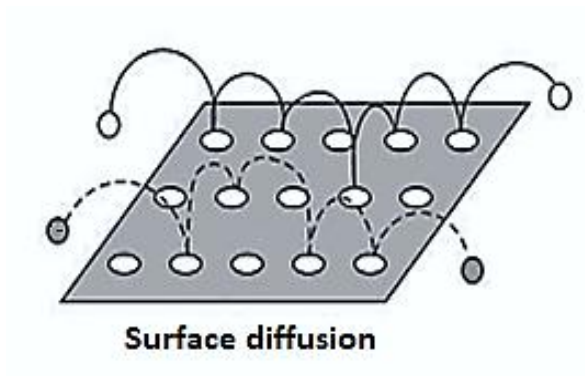


Figure 2. 12 : Représentation des mécanismes de diffusion (Oreggioni 2015)

6.1.1. 5.2.5. Analogie des résistances des transferts de matière avec une résistance électrique

Un adsorbat peut donc se propager dans le lit d'adsorbant au moyen de plusieurs mécanismes, selon les conditions de pression, température et concentration ainsi que la structure de l'adsorbant. Par une analogie électrique, une diffusivité peut être assimilée à une conductance. Il est possible de regrouper ses mécanismes de diffusion en considérant que les conductances sont additives en parallèle (cf. Figure 2.13). La diffusivité équivalente totale $D_{i,p}$ s'écrit (Oreggioni 2015):

$$D_{i,p} = \frac{\varepsilon^p}{\tau} \left[\left(\frac{1}{D_{i,K}} + \frac{1}{D_{i,m}} \right)^{-1} + D_{i,v} + D_{i,s} \right] \quad (2.12)$$

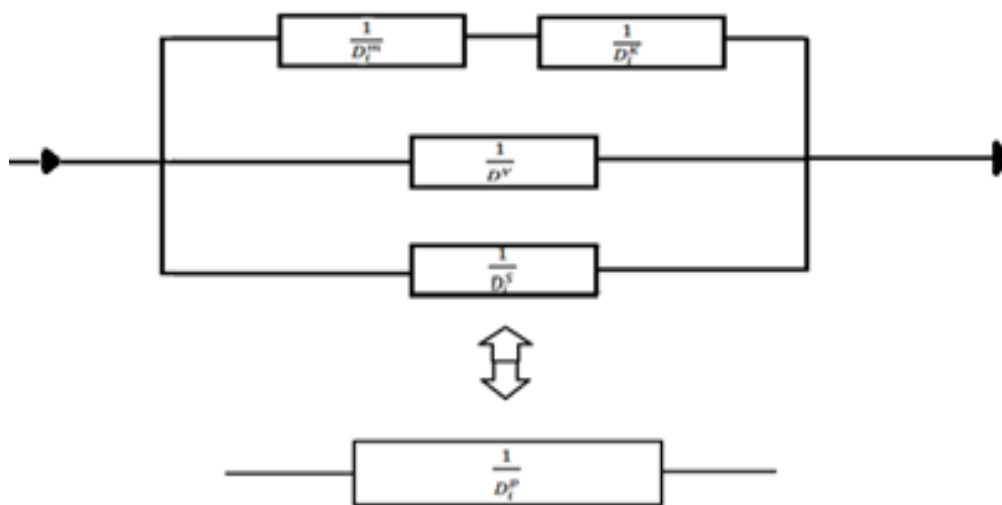


Figure 2. 13 : Représentation des mécanismes de diffusion par une analogie électrique

5.3. La diffusion microporeuse

La diffusion microporeuse devient importante lorsque les tailles des pores sont comparables au diamètre de l'espèce moléculaire diffusé, de sorte que les molécules diffusées ne s'échappent pas du champ de force de la paroi des pores. Le mécanisme de diffusion microporeuse dépend fortement de la température (loi d'Arrhenius) (Kärger et al. 2012; Ruthven 1984b)

6. Caractérisation d'adsorbant

6.1.Choix d'adsorbant et du mécanisme de séparation

La séparation par adsorption est due généralement à l'un des trois mécanismes : (i) la séparation à l'équilibre qui est basée sur la capacité de l'adsorbant à adsorber les différentes molécules (ii) la séparation par tamisage moléculaire ou séparation cinétique qui est basée sur les différences de vitesse de diffusion des différentes molécules dans l'adsorbant ainsi que sur la différence entre le diamètre cinétique des molécules à

séparer et le diamètre d'entrée de pores. Les molécules de diamètre supérieur au diamètre de pore ne pourront pas entrer dans les pores d'adsorbant, et inversement.

Malgré leur potentiel, les procédés de séparation cinétique ne sont pas très utilisés industriellement. Ils sont les plus difficiles à concevoir puisqu'ils nécessitent un adsorbant sélectif ainsi qu'un contrôle précis des conditions de fonctionnement, en particulier du temps de cycle. C'est pourquoi la majorité des procédés de séparation par adsorption employés dans l'industrie dépendent des différences d'équilibre d'adsorption.

Le développement des adsorbants cinétiques tels que des tamis moléculaires de carbone (CMS) a conduit à l'utilisation des procédés PSA contrôlés cinétiquement. Le CMS a été développé pour la première fois par Walker et al. à l'Université d'Etat de Pennsylvanie (Patel et al., 1972) et ensuite par Juintgen à Bergbau-Forschung GmbH (Juintgen, 1977). En effet la structure bi disperse (deux niveaux de porosité) entraînent des différences dans le taux de transport par diffusion des différences espèces moléculaires à travers le réseau poreux.

(Yang 1987) a suggéré la possibilité d'une séparation cinétique du mélange CH_4/CO_2 en utilisant le transport par diffusion plus lent du CH_4 avec des adsorbants microporeux tels que le CMS. (Kapoor et Yang 1989) ont montré que la séparation cinétique de ce mélange avec le CMS de Bergbau-Forschung (BF) est efficace. Un exemple de procédé industriel reposant sur la séparation cinétique est la production de N_2

Les performances de séparation cinétique de biogaz ont été évaluées par plusieurs auteurs en utilisant différents adsorbants tels que le CMS, zéolithes 13X et 5A et MOFS (Augelletti et al. 2017b; Canevesi et al. 2018b; Canevesi et al. 2018b; Grande and Rodrigues 2007; Hamon et al. 2014; Kapoor and Yang 1989; Wu et al. 2015)

(Grande and Rodrigues 2007) ont comparé dans leur étude les performances obtenues avec les deux mécanismes de séparation en utilisant (i) un adsorbant cinétique CMS 3K qui se caractérise par une diffusion plus rapide pour le dioxyde de carbone et (ii) la zéolithe 13X qui se caractérise par une capacité beaucoup plus élevée pour le CO_2 avec une diffusion rapide des deux gaz. Avec le même cycle d'adsorption, le CMS 3K a montré une récupération du méthane beaucoup plus élevée (près de 80 %) que celle obtenue avec la zéolithe 13X (près de 60 %). De plus la consommation énergétique était beaucoup plus élevée pour la zéolithe 13X (0,41 kW/mol de méthane) que pour le CMS 3K (0,27kW/mol de méthane).

(Wu et al. 2015) ont évalué également les performances du procédé PSA en utilisant trois adsorbants, la zéolithe 13X, le CMS 3K et le MOF508b. Ils ont comparé le diamètre de la colonne, l'énergie spécifique nécessaire pour arriver à une pureté de 98% et à un taux de récupération de méthane de l'ordre de 85 %. Ils ont conclu que l'énergie spécifique calculée en utilisant le MOF 508b est inférieure respectivement de 56 % et 13 % à celle de la zéolithe 13X et du CMS respectivement. En revanche le diamètre de la colonne remplie de MOF-508b est supérieur de 13 % à celui de la colonne remplie de CMS.

Les adsorbants à base de tamis moléculaires de carbone (CMS 3K, Takeda) sont connus pour leur grande sélectivité cinétique entre le CH₄ et le CO₂, ce qui permet de séparer par effet cinétique ces mélanges avec succès. Les adsorbants CMS 3K ont une taille moyenne de pores de 3,7Å (diamètre cinétique) (Fougerit et al. 2019; Sircar 2006). Le méthane ayant une taille de pores supérieure à celle du CO₂ (3,8 Å contre 3,4Å) s'écoule préférentiellement dans les espaces interstitiels du lit de CMS, tandis que le CO₂ est retenu par l'adsorbant. Vu son potentiel, nous avons décidé de sélectionner le CMS 3K comme adsorbant dans la suite de notre étude et nous avons donc adopté un procédé de séparation cinétique.

6.2. Equilibre d'adsorption : Mesure des isothermes avec l'adsorbant CMS 3K

Ils existent plusieurs modèles permettant de décrire l'adsorption d'un gaz par un adsorbant. Plusieurs modèles ont été présentés dans la (section 2.2). Notre choix a été déterminé par le logiciel (Simbad d'Air Liquide) utilisé pour simuler le procédé PSA de production de bio-méthane à partir du biogaz. Le modèle d'isotherme utilisé dans Simbad est le modèle de Langmuir multi sites.

En effet, malgré ses avantages dont la simplicité et la description correcte de l'isotherme pour l'adsorption monocouche, le modèle de Langmuir simple (avec un seul type de site d'adsorption) a quelques inconvénients. Entre autres, il néglige l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant, il ne permet pas de prédire l'adsorption au-delà de la région couverte par les données expérimentales puisque ses paramètres peuvent perdre leur sens physique (peu de place à l'extrapolation de la prévision pour des intervalles de pression et de température supérieurs ou inférieurs à ceux directement concernés par l'expérimentation).

Pour corriger ces effets le modèle multi-site est généralement utilisé pour lesquels les sites sont groupés selon leur énergie d'interaction avec les adsorbats. Pour chaque type de site, il y a un modèle de Langmuir local qui décrit l'interaction de l'adsorbat avec le groupe de sites ayant le même énergie d'interaction.

Basé sur le modèle de Langmuir en ce sens qu'il utilise l'équation de Langmuir pour décrire les isothermes locales, le modèle Langmuir multi-site requiert peu de paramètres, conserve une interprétation physique claire et prend en considération la dureté de la surface de l'adsorbant.

Un des aspects important de ce modèle est le traitement de l'hétérogénéité énergétique de l'adsorbant qui doit se faire en utilisant la molécule qui permet de mettre plus en évidence cette hétérogénéité énergétique. Dans notre cas, la molécule de CO₂ plus polaire permet de déterminer le nombre minimal de sites nécessaire pour décrire son isotherme d'adsorption sur le CMS mesuré à plusieurs températures.

Au début, l'ajustement des paramètres a été fait avec un modèle de Langmuir à 2 sites, mais les résultats n'étaient pas probants. En revanche l'ajustement du modèle 3 sites aux mesures donnait des résultats meilleurs. Par conséquent le modèle Langmuir à 3 sites a été retenu. Une fois déterminé le modèle choisi pour le CO₂ il est de nouveau utilisé pour représenter l'isotherme d'équilibre du méthane.

La quantité adsorbée pour un gaz i avec 3 sites de Langmuir est donnée par l'équation (2.7)

$$q_{ads}^i = \frac{q_{sat1}^i b_1^i P_i}{1 + b_1^i P_i} + \frac{q_{sat2}^i b_2^i P_i}{1 + b_2^i P_i} + \frac{q_{sat3}^i b_3^i P_i}{1 + b_3^i P_i} \quad (2.7)$$

Avec $q_{sat1}^i, q_{sat2}^i, q_{sat3}^i$ (Ncc/g) sont respectivement les quantités de saturation des sites 1, 2 et 3, b_1^i, b_2^i et b_3^i sont la courbure de chaque site de Langmuir (bar⁻¹), E_k^i (J/mol) sont les énergies d'activation du composant i pour chaque site de Langmuir et P_i est la pression partielle du composant i (bar).

Ce modèle a été utilisé pour obtenir les isothermes de chaque composé pur sur un adsorbant donné. Les données connues sont q_{ads}^i et P_i et les paramètres à ajuster sont b_k^i et q_{sat}^i pour chaque site, sachant que les coefficients b_k^i dépendent de la température selon la loi d'Arrhenius :

$$b_k^i = b_k^{i*} e^{\left[\frac{E_k^i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right]} \quad (2.9)$$

Avec T^* et E_k^i sont respectivement la température de référence et l'énergie d'activation.

Les isothermes d'adsorption de l'adsorbant CMS 3K ont été mesurées expérimentalement à l'aide d'un banc d'essai HPA-VTI, basé sur la méthode volumétrique. L'analyseur HPA est entièrement automatisé. Il est capable de mesurer les isothermes à des pressions allant jusqu'à 100 bar avec divers gaz. Ce banc comprend également une unité d'activation séparée pour le séchage ou l'activation des échantillons avant le test. La méthode de mesure consiste à injecter une quantité connue de gaz (adsorbat) dans un volume (chambre) contenant l'échantillon à analyser. Lorsque l'échantillon atteint l'équilibre avec le gaz adsorbé, les pressions d'équilibre initial et final sont enregistrées. Ces données sont ensuite utilisées pour calculer la quantité de gaz adsorbées par l'échantillon. La procédure est répétée sur l'intervalle de mesure jusqu'à ce que la pression maximale présélectionnée soit atteinte. Chacun des points d'équilibre résultants (volume adsorbé et pression d'équilibre) est ensuite tracé pour fournir l'isotherme. Une isotherme d'adsorption en excès est obtenue. Pour une excellente reproductibilité et précision, deux capteurs sont utilisés : un pour le volume de dosage et l'autre pour surveiller la pression dans la chambre à échantillon. La température est également contrôlée et maintenue constante au moyen d'un bain thermostaté. De cette manière les isothermes sont alors mesurées à température constante (cf Figure 2.14).

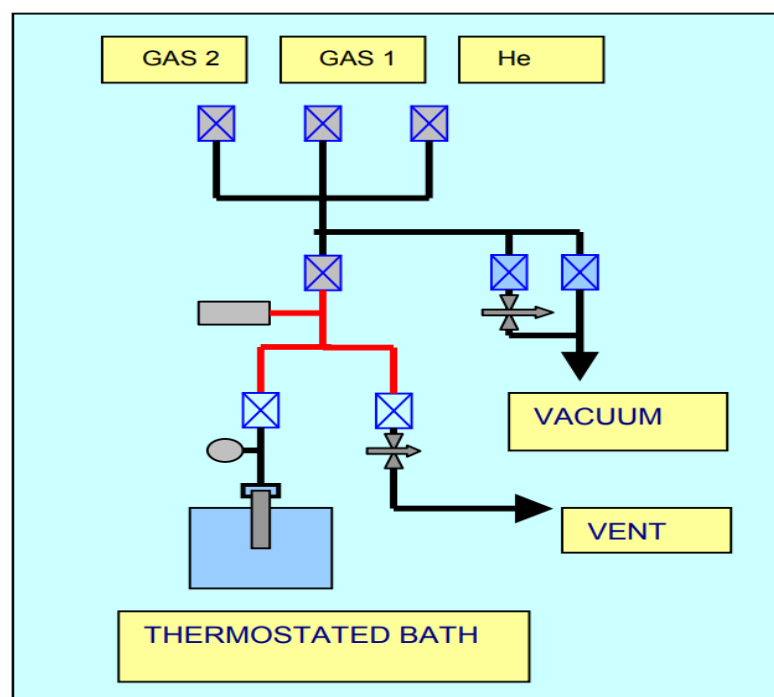


Figure 2. 14: Schéma de principe du banc d'essai de mesure de l'isotherme d'adsorption

L'équilibre d'adsorption du CO_2 pur et du CH_4 pur à trois températures différentes (298K, 323K et 343K) a été mesuré. La figure 2.15 illustre les mesures. Les symboles correspondent aux points expérimentaux, et les lignes pleines représentent la courbe ajustée à partir du modèle de Langmuir à trois sites. Les trois températures sélectionnées nous permettent (i) de couvrir la gamme des températures du processus (ii) d'avoir des valeurs plus précises des paramètres du modèle Langmuir à trois sites.

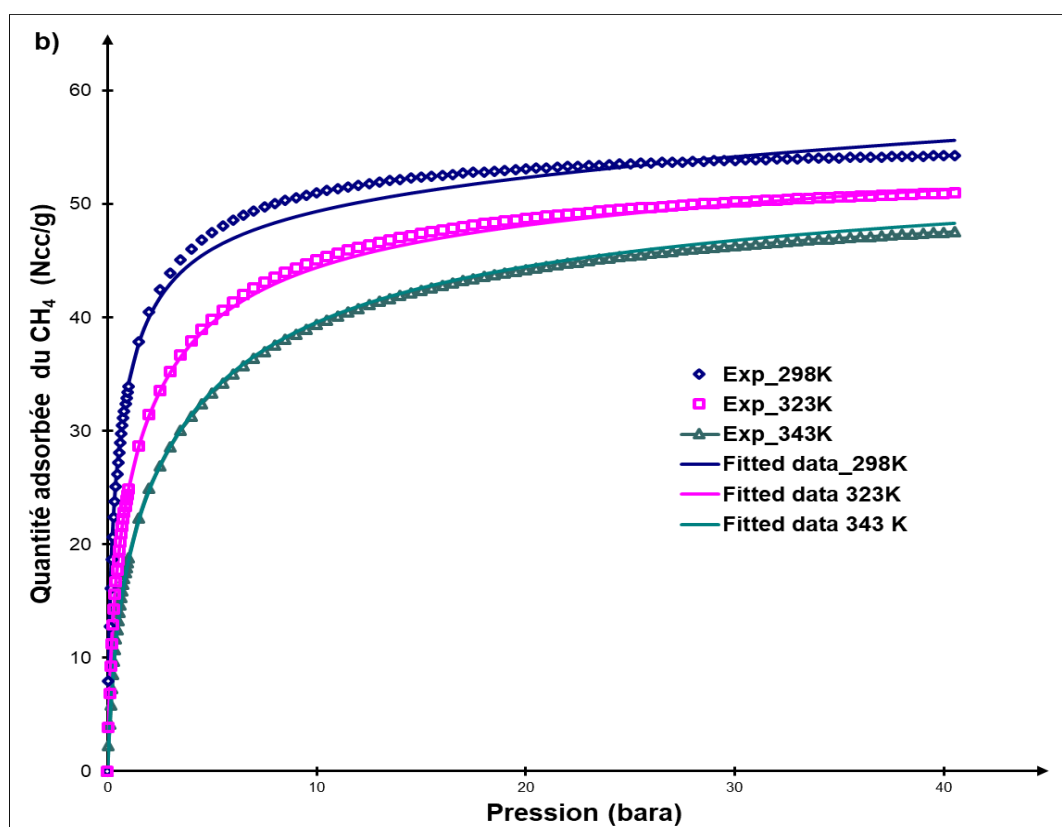
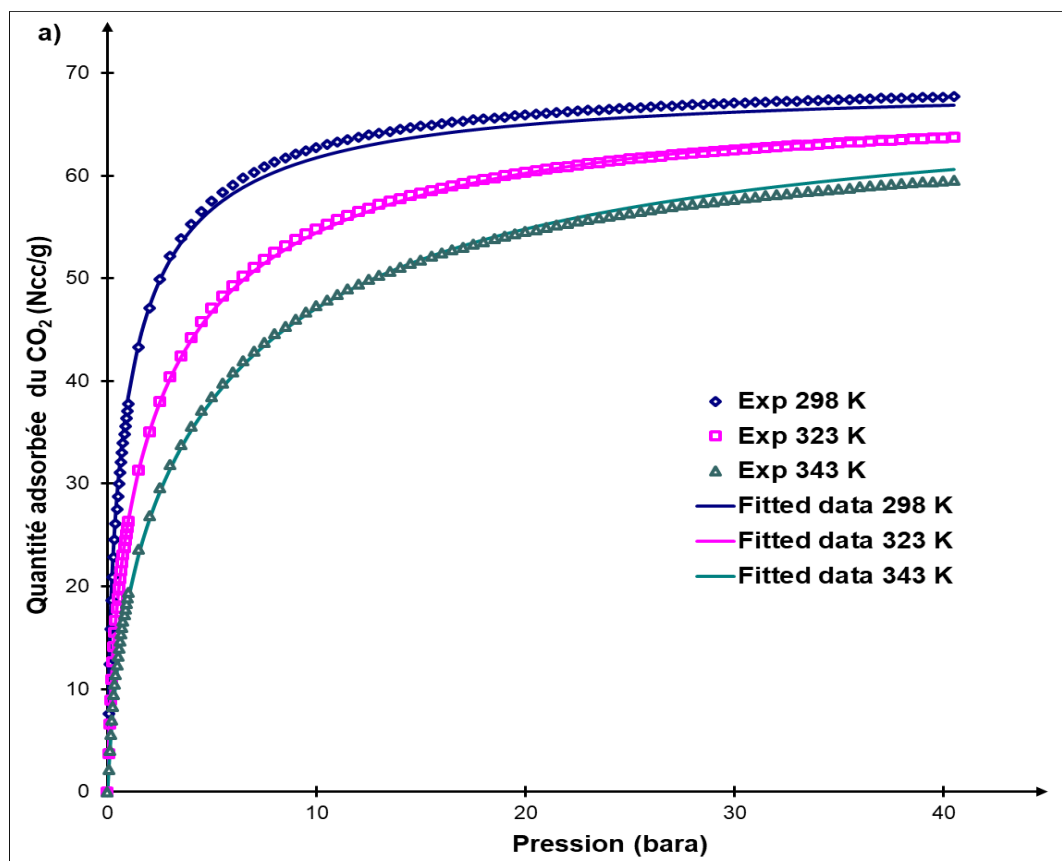


Figure 2. 15 : Isotherme d'adsorption du CMS 3K a) dioxyde de carbone b) méthane.

Les résultats montrent également que le modèle Langmuir à 3 sites nous permet de décrire correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption. Ce modèle a l'avantage d'avoir une extension pour prédire le comportement d'autres composants en utilisant des données sur un seul gaz. Les valeurs ajustées des paramètres du modèle sont rapportées dans le tableau 2.4 (à noter que la température de référence est $T^* = 293\text{K}$).

Le niveau de saturation de chaque site dépend de (i) la taille de molécule (ii) de la structure de l'adsorbant (iii) l'énergie de chaque site. Les charbons actifs ont des structures amorphes. Ils sont donc caractérisés par une distribution de tailles de pore (estimée par simulation moléculaire).

Étant donné que la molécule de méthane (3,8 Å de diamètre) est plus grande que celle de dioxyde de carbone (3,4 Å de rayon) et que la taille de pores (3,7 Å) le deuxième site est plus occupé par le CO₂ ($q_{\text{sat}2}^{\text{CO}_2} = 40 \text{ Ncm}^3/\text{g}$) que par le CH₄ ($q_{\text{sat}2}^{\text{CH}_4} = 20 \text{ Ncm}^3/\text{g}$). En revanche le troisième site correspond à des pores qui sont plus larges. La quantité de saturation de méthane ($q_{\text{sat}3}^{\text{CH}_4} = 19 \text{ Ncm}^3/\text{g}$) est plus élevée que celle du dioxyde de carbone ($q_{\text{sat}3}^{\text{CO}_2} = 9 \text{ Ncm}^3/\text{g}$)

($q_{\text{sat}2}^{\text{CO}_2} = 40 \text{ Ncm}^3/\text{g}$ contre $q_{\text{sat}2}^{\text{CH}_4} = 20 \text{ Ncm}^3/\text{g}$). En revanche le troisième site (les pores qui sont plus larges) la quantité de saturation de méthane ($q_{\text{sat}3}^{\text{CH}_4} = 19 \text{ Ncm}^3/\text{g}$) est plus élevée que le dioxyde de carbone ($q_{\text{sat}3}^{\text{CO}_2} = 9 \text{ Ncm}^3/\text{g}$)

Les isothermes mesurées nous indiquent que l'adsorbant présente une faible sélectivité pour le CO₂ vis-à-vis du CH₄, quelle que soit la température. Par exemple, à 10 bara et 343K, l'équilibre est de 63 et 44 Ncc/g d'adsorbant pour le CO₂ et le CH₄, respectivement, ce qui correspond à une sélectivité de 1,43. Il est clair que cet adsorbant ne peut pas être utilisé dans un PSA contrôlé à l'équilibre pour séparer ces gaz en raison de cette faible sélectivité.

	q_{s1} (Ncm ³ /g)	b^*_1 (1/bar)	E_1 (J/mol)	q_{s2} (Ncm ³ /g)	b^*_2 (1/bar)	E_2 (J/mol)	q_{s3} (Ncm ³ /g)	b^*_3 (1/bar)	E_3 (J/mol)
CO ₂	20,0	14,31	35750	40,0	1,08	30762	9,0	0,250	27436
CH ₄	20,0	15,32	33256	30,0	1,32	31593	19,0	0,015	29107

Tableau 2. 4 : Paramètres du modèle Langmuir multisite CMS 3K ($T^*=293\text{K}$)

6.3. Cinétique d'adsorption

Dans notre cas, l'objectif est d'étudier le procédé pour la séparation CH₄/CO₂ avec un adsorbant CMS 3K qui présente une structure bidisperse. La mise en œuvre d'un modèle cinétique détaillé nécessiterait un travail supplémentaire de modélisation mathématique et de validation du modèle. Pour cette raison, nous avons décidé d'utiliser un modèle simplifié : le modèle de force motrice double (bi-LDF) utilisé par (Cavenati

et al. 2005; Grande and Rodrigues 2007) décrit dans l'équation 1.12 du premier chapitre et déjà utilisé pour la séparation cinétique CH₄/CO₂

Il est important de signaler que notre adsorbant CMS 3-K est identique à celui de cavenati et al. 2005 (même fournisseur), c'est pour cela que l'on reprend les paramètres du modèle biLDF

La constante de diffusion macroporeuse (k_{mac}^i) a été calculée à l'aide de l'équation de Bosanquet qui combine la diffusion moléculaire et la diffusion de Knudsen (expression 2.10).

$$k_{mac}^i = \frac{8D_{p,i}}{R_p^2} \cdot \frac{1}{D_{i,p}} = \tau \left(\frac{1}{D_{i,m}} + \frac{1}{D_{i,K}} \right) \cdot D_{i,K} = 97R_p \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (2.10)$$

La constante de diffusion microporeuse (k_{mic}^i) a été calculée pour le CO₂ et le CH₄ à l'aide des expressions suivantes (2.11). Pour le CO₂, la résistance du film externe est négligée et seule la résistance de diffusion dans les micropores est considérée. Elle est en revanche, prise en compte dans le cas du CH₄. Elle est ainsi combinée en un seul paramètre avec la résistance de diffusion dans les micropores.

$$k_{mic}^{CO2} = \frac{15D_{CO2,\mu}}{r_c^2} \quad k_{mic}^{CH4} = \frac{1}{k_{b,CH4} + \frac{r_c^2}{15D_{CH4,\mu}}} \quad (2.11)$$

avec $D_{CO2,\mu}$ la diffusivité du CO₂ dans les micropores, τ le facteur de tortuosité (2,2 pour CMS 3K).

Pour le CH₄, un double coefficient de résistance a été utilisé, et k_b correspond à la résistance de barrière au niveau de l'embouchure de micropores. La valeur de $k_{b,CH4}$ retenue est celle présentée par (Cavenati et al. 2005). Il est important de signaler que nous avons pris une diffusion microporeuse constante.

Les valeurs sont reportées dans le tableau 2.5

	$\frac{D_{i,\mu}}{R_p^2}$	$k_{b,i}(1/s)$	$k_{mic}^i(1/s)$	$k_{mac}^i(1/s)$
CH ₄	3,07	6,9 10 ⁻⁶	1,85 10 ⁻⁵	24,5
CO ₂	3,41		1,20 10 ⁻²	27,3

Tableau 2. 5 : Coefficients cinétiques (données originales de (Cavenati et al. 2005))

7. Conclusion

Durant le procédé PSA l'adsorbant entre en contact avec le fluide dans une colonne. La simulation du comportement de colonne nécessite alors une étude des propriétés d'équilibre gaz-solide permettant de connaître la limite de séparation ainsi que le mécanisme de diffusion mise en jeu.

Dans ce chapitre nous avons montré que le modèle de Langmuir permet de représenter correctement les isothermes des corps purs de méthane et de dioxyde de carbone. Ce modèle est donc retenu pour représenter l'équilibre d'adsorption lors de simulation de la colonne. Les paramètres des isothermes obtenus ainsi que les paramètres cinétiques du modèle bi-LDF calculés seront donc injectés, comme données d'entrée, dans le simulateur du procédé.

Chapitre 3 : Simulation et optimisation d'un procédé PSA de purification de biogaz

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au problème d'optimisation de procédés PSA pour la séparation d'un mélange binaire CO_2/CH_4 .

L'objectif est donc d'examiner l'effet des paramètres opératoires (pression d'adsorption, pression de désorption, durée des étapes, et la configuration de cycle) et de déterminer leurs valeurs qui optimisent des critères de performance tels que (i) l'énergie spécifique consommée par le cycle (ii) la pureté du biométhane produit (iii) le taux de récupération du biométhane.

Après une revue bibliographique sur les développements récents des procédés PSA destinés à la production de biométhane (configuration de cycle et performances atteintes), la modélisation physique de la colonne, les principaux critères d'optimisation et les paramètres de décisions seront présentés et la démarche suivie d'optimisation sera décrite.

Ensuite, les cycles simulés et l'optimisation des paramètres opératoires du cycle de référence ainsi que le nouveau cycle seront détaillés, suivi d'une discussion des résultats obtenus.

Soulignons que dans ce travail d'optimisation, nous avons supposé que la diffusivité microporeuse dans le modèle bi-LDF est constante. Ceci permet une résolution plus rapide du système d'équations aux dérivées partielles. Cette hypothèse de simplification nous permettra d'identifier l'impact des paramètres opératoires sur la configuration de cycle. La prise en compte de la dépendance de la sélectivité cinétique sur la variation de concentration devra être envisagée dans une étude supplémentaire en intégrant la partie caractérisation cinétique de l'adsorbant ainsi qu'un modèle cinétique plus détaillé.

2. Développements récents : État de l'art

Les performances d'un procédé PSA, pour une séparation donnée, sont liées aux propriétés d'adsorbant choisi ainsi qu'à la configuration de cycle. Afin d'établir une base de comparaison, une revue des évolutions des procédés PSA appliquée à la purification de biogaz a été menée. Le Tableau 3.1 reprend les principales caractéristiques des procédés et des performances atteintes depuis une décade.

Référence	Config. PSA/VSA	Adsorbant	Mécanisme séparation	Conditions opératoires			Performances		
				P _{ads}	P _{des}	Débit	Pureté	Récupération	E _{sp}
				bara	bara	Nm ³ /h	(%)	(%)	(kWh/Nm ³)
Grande and Blom 2012	PSA à double étage	CMS	Cinétique	70* 5**	2* 0,5**	80 - 100	98	99	--
Augelletti et al. 2017	VPSA à double étage	Zéolithe 5A	À l'équilibre	6	0,2	100	97	99	0,25
Khunpolgrang et al. 2015	VPSA Combiné avec régénération azote	Zéolithe 13X	À l'équilibre	4	0,08	2-12	99	93	0,24
Santos et al. 2011	VPSA	Zéolithe 13X/ CMS	À l'équilibre & Cinétique	4	0,2	20-30	98	88	--
Canevesi et al. 2019	VPSA (avec capacité d'équilibrage)	CMS	Cinétique	5	0,1	0,04	97	90	--

(*) 1 ère étage (**) 2 ème étage

Tableau 3. 1 : PSA biogaz: Caractéristiques du procédé et performances atteintes (Augelletti et al. 2017c; Canevesi et al. 2019; Cavenati et al. 2006; Grande and Blom 2012; Khunpolgrang et al. 2015a; Santos et al. 2011b)

Les sections suivantes discutent de l'intérêt et des inconvénients des approches proposées. Notons déjà que toutes ces études sont réalisées avec un mélange binaire CH₄/CO₂ sans aucune autre impureté.

2.1. PSA_Biogaz double-étage (Dual pressure swing adsorption)

Le design d'un procédé PSA double-étage "two PSA units; Dual PSA process" représente une nouvelle alternative pour la valorisation du biogaz. Plusieurs configurations ont été étudiées récemment dans

la littérature. Le but principal de cette configuration est de combiner la production de méthane et la capture de dioxyde de carbone.

(Grande and Blom 2012) et (Augelletti et al. 2017) ont montré que l'utilisation de cette technologie semble être intéressante et réaliste pour d'une part produire du biométhane avec une pureté très élevée qui respecte la norme d'injection dans les circuits de distribution de gaz naturel (Pureté > 97%) et d'autre part obtenir du dioxyde de carbone presque pur (>99%). Notons que cette configuration convient à un mélange binaire CH_4/CO_2 en l'absence d'impuretés H_2S , H_2O , N_2 , etc. Pour un cas réel, il faudra veiller à un prétraitement en amont ou d'une purge sur le flux de transfert du premier au second PSA

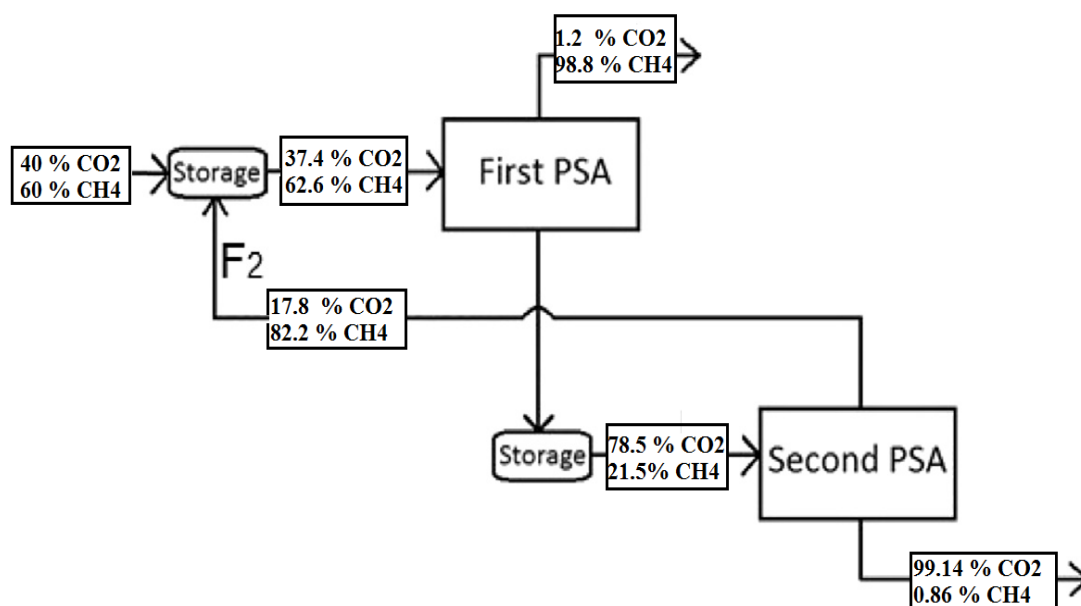


Figure 3. 1: Principe d'un procédé PSA double étage (Augelletti et al. 2017a)

Le biométhane est produit pendant la phase d'adsorption à haute pression de la première unité PSA tandis que l'off gaz issu de l'étape de désorption est envoyé vers la deuxième unité PSA pour séparer le dioxyde de carbone. Le flux résiduel contenant un peu de méthane est recyclé vers la première unité PSA pour améliorer la récupération du méthane. La récupération globale du méthane est très élevée à 99% (cf. Figure 3.1)

Les matériaux adsorbants utilisés dans les deux unités ainsi que les pressions de fonctionnement peuvent être différents, par exemple zéolithes/CMS et 6 bara et 0,2bara pour les unités une et deux respectivement.

Un cycle avec trois étapes d'équilibrage de pression a été utilisé pour la première unité PSA de (C. Grande et al. 2012) (cf. Figure 3.2). Pour adopter cette configuration un cycle à 10 étapes (dont 3 étapes d'équilibrage) employant 6 colonnes ou plus a été proposé. Le cycle employé pour la deuxième unité PSA complètement différent du premier, est composé de 6 étapes (une seule étape d'équilibrage) et emploie 3 colonnes.

La pression d'adsorption pour la première unité PSA de l'étude de (C. Grande et al. 2012) est de l'ordre de 70 bara permettant d'obtenir une pureté très élevée ($>98\%$) à partir d'un mélange binaire de 10% de CO_2 et 90 % de CH_4 . Pourtant il est important de signaler que ce niveau de pression d'adsorption ainsi qu'une pression de régénération de l'ordre de 0,1-0,2 bara nécessite une énergie spécifique très élevée. Il est important de noter également que (Grande and Blom 2012) auraient pu utiliser 5 colonnes seulement pour réaliser les trois étapes d'équilibrage, mais les auteurs ont choisi d'utiliser 6 colonnes, ce qui a provoqué des pertes en terme de productivité (productivité globale de l'ordre de $3,3 \text{ mol CH}_4/(\text{kg}_{\text{ads}}\cdot\text{h})$).

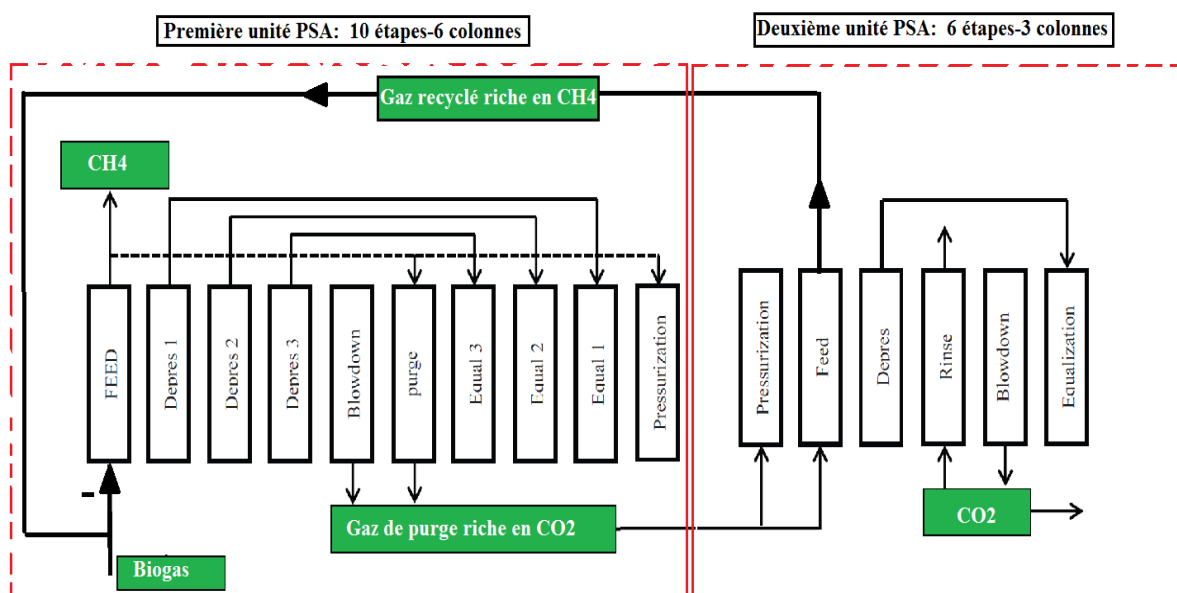


Figure 3. 2 :Cycle d'un procédé PSA double étage (C. Grande et al, 2012)

Dans le but de maximiser les performances (Augelletti et al. 2017) ont utilisé le même cycle pour les deux unités au contraire de (Grande and Blom 2012). Ce cycle se compose de six étapes et emploie quatre colonnes avec deux étapes d'équilibrage. Une consommation énergétique spécifique d'environ 1250 kJ par kg de biométhane, correspondant à 550 kJ/Nm^3 de biogaz, a été calculée. Elle comprend l'énergie nécessaire à la compression du biogaz ainsi qu'à la purge à basse pression. Du fait que les deux unités fonctionnent à la même pression aucune énergie n'est nécessaire pour pressuriser le flux recyclé de la deuxième unité vers la première. Malgré la faible consommation d'énergie spécifique due à la performance du procédé (99% de méthane récupéré), le débit de biogaz traité reste très faible pour une application industrielle ($100 \text{ Nm}^3/\text{h}$).

2.2. VPSA avec plusieurs couches d'adsorbants (Layered vacuum pressure swing adsorption)

L'inconvénient principal des adsorbants cinétiques est que la capacité totale d'adsorption de la colonne n'est jamais atteinte, autrement dit si la cinétique est lente seule une petite partie de la capacité totale d'adsorption est atteinte. C'est pour cela que les valeurs de la productivité obtenue avec ce mécanisme de séparation sont souvent faibles et il faut toujours utiliser des grandes unités pour obtenir des productivités comparables à celle des procédés basés sur l'équilibre thermodynamique.

Pour surmonter ce problème et après avoir étudié en 2006 les performances de purification de biométhane en se basant sur le principe de séparation cinétique avec l'utilisation de tamis moléculaire de charbon (CMS), Grande, C. A. et Rodrigues, A ont étudié en 2007 l'effet de l'utilisation de deux types d'adsorbants sur la productivité. L'idée consiste à remplir la colonne par deux types d'adsorbant (lit superposé), une première couche d'un adsorbant cinétique CMS suivie d'une deuxième couche d'adsorbant à base d'équilibre, la zéolithe 13X.

Pour étudier l'impact de cette nouvelle configuration des lits d'adsorbants Grande, C. A. et Rodrigues, A se basent sur une unité PSA à deux colonnes et un cycle de référence composé de cinq étapes (alimentation, dépressurisation, vidange (Blow down), purge et pressurisation) avec une pression d'adsorption de 8 bara et une pression de désorption de 0,1 bara.

En utilisant un seul type d'adsorbants, CMS, la simulation montre qu'un taux de récupération de l'ordre de 79,7% et une productivité unitaire de 3,83 mol de CH₄/h/kg sont obtenus pour une pureté de 98%. La raison de cette faible productivité est la largeur de la zone de « réaction » qui correspond à la zone de transfert dans la colonne. Autrement dit seul 50% du volume du lit (la première moitié) d'adsorbant est opérationnel. L'ajout d'un deuxième adsorbant, la zéolithe à la place du CMS en haut de la colonne a permis d'améliorer les performances du procédé. Plusieurs ratios d'adsorbants (Zéolithes /CMS) ont été testés.

L'étude montre que la stratification en couche semble être intéressante. La productivité unitaire de biométhane produit (par m³ d'adsorbant) obtenue avec un rapport volumique de CMS-3K/zéolithe 13X de 0,429 est beaucoup plus élevée par rapport à un procédé n'utilisant que de l'adsorbant CMS. Elle passe ainsi de 3,83 à 7,65 mol de CH₄/h/kg.

Le problème de l'emploi de plusieurs couches d'adsorbants réside au niveau de taux de récupération de biométhane qui reste insuffisant et faible par rapport aux autres technologies.

2.3. Nouvelle configuration de cycle PSA pour la production de biométhane

Les performances d'un procédé PSA, pour une séparation donnée, sont liées aux propriétés d'adsorbant choisi ainsi que la configuration de cycle. (Monica S. Santos et al, 2010) ont évalué la performance d'une nouvelle configuration de cycle. L'idée sous-jacente consiste à augmenter le temps de contact entre le gaz et l'adsorbant pour accroître la performance du cycle.

Le gaz riche en méthane sortant d'une colonne est acheminé vers une deuxième colonne où le CO₂ résiduel peut être adsorbé, ce qui donne plus de temps pour l'adsorber. Ce nouveau cycle fonctionne avec une pression de régénération plus élevée par rapport aux systèmes classiques ce qui réduit considérablement la consommation d'énergie. Pourtant le taux de récupération de biométhane (89%) reste faible par rapport à d'autres technologies.

Ce cycle est composé par 4 colonnes et 9 étapes. La séquence des étapes pour ce nouveau cycle est présentée dans la Figure 3. 3. Il est important de noter que ce cycle intègre une étape d'équilibrage non standard. En effet le gaz qui sort en haut de la colonne durant l'étape six de dépressurisation, est réinjecté en bas de la colonne durant l'étape neuf d'équilibrage car il est fortement contaminé par le dioxyde de carbone.

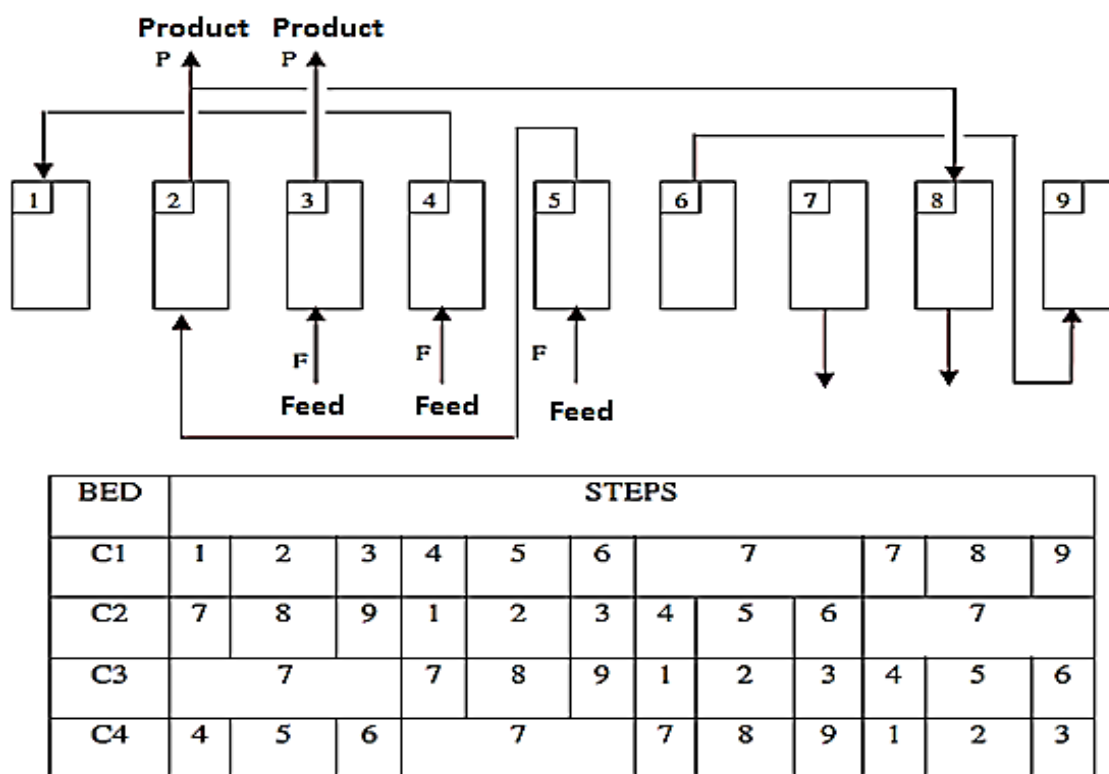


Figure 3. 3: Séquence des étapes d'un cycle à 9 étapes (Monica S. Santos et al, 2010)

(1) Pressurisation, (2) Alimentation 'Trim. feed'; (3-4) Alimentation 'Feed'; (5) Adsorption 'Lead adsorption'; (6) Dépressurisation; (7) Vidange 'Blowdown'; (8) Purge; (9) Equilibrage

La simulation de ce nouveau cycle a été faite avec deux types d'adsorbants : la zéolithe 13x qui se caractérise par une cinétique lente et le CMS-3K qui se caractérise par une cinétique rapide.

Pour un mélange binaire (67% CH₄ et 33% CO₂) les simulations montrent que pour le cycle avec 9 étapes les deux types d'adsorbant nous permettent d'obtenir une pureté de méthane supérieur à 98%. Les performances obtenues avec le CMS sont plus élevées que avec la zéolithe 13X. En effet en utilisant la zéolithe 13X, les variations de température dues à l'adsorption et la désorption de CO₂ sont importantes et ont une grande influence sur les performances.

Ce cycle consomme plus d'énergie durant l'étape 7 de vidange '*Blowdown*', et l'étape 8 de purge. Pour réduire encore l'énergie spécifique du système, l'étape de purge est réalisée à une pression plus élevée. Ainsi, la dépressurisation a été divisée en deux étapes, une partie du flux de gaz est utilisée pour comprimer partiellement les colonnes après la purge. Avec cette approche, l'étape de purge peut être effectuée à une pression plus élevée. Cette idée est décrite dans la deuxième configuration (cf. Figure 3. 4).

Les résultats montrent qu'avec ce cycle à 11 étapes, il est possible d'augmenter la pression de la purge et d'éviter l'utilisation d'un compresseur. En revanche la récupération devient plus faible pour les deux cas d'adsorbants. En effet pour obtenir une pureté du méthane supérieure à 98 % il est nécessaire d'utiliser un débit de méthane plus important pour la purge. Ce cycle a entraîné une baisse significative de taux de récupération de méthane et par conséquent une baisse importante de la productivité. L'énergie spécifique a légèrement diminué. Cette nouvelle configuration (Monica S. Santos et al, 2010) semble être intéressante pour la production de biométhane, mais elle reste limitée à des débits faibles de biogaz de l'ordre de 30Nm³/h.

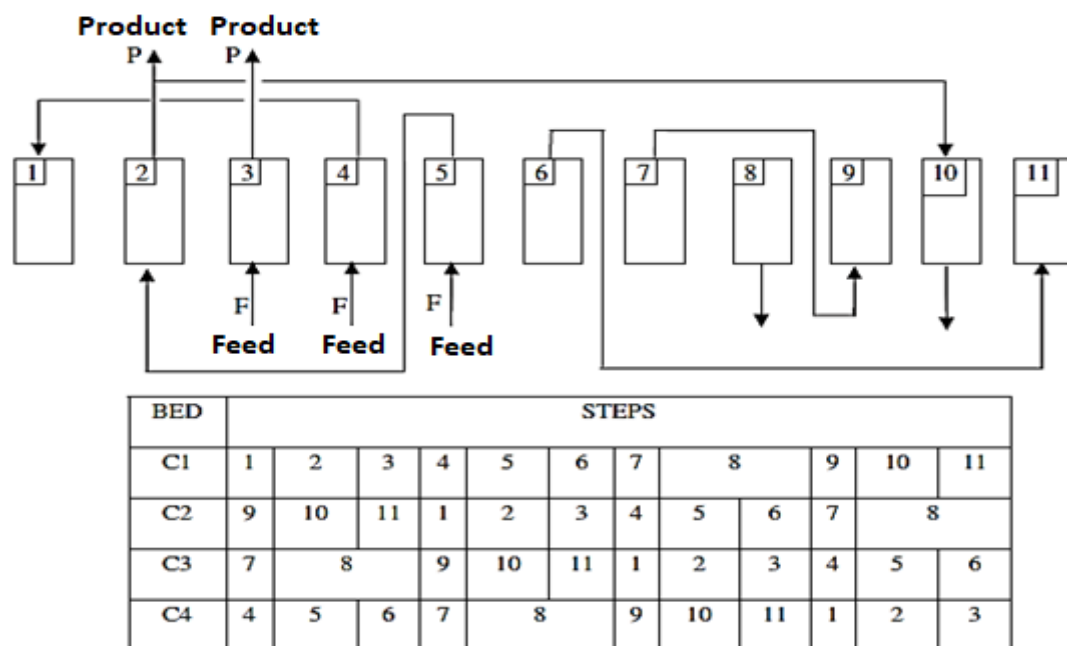


Figure 3. 4: Séquence des étapes de cycle à 11 étapes (Santos et al. 2011b)

(1) Pressurisation contre-courant ; (2) Alimentation 'Trim. feed' ; (3) Alimentation 1 ; (4) Alimentation 2 ; (5) Adsorption ; (6) Equilibrage haut 1 ; (7) Equilibrage haut 2 ; (8) Vidange 'blowdown' ; (9) Equilibrage bas 2 ; (10) Purge ; (11) Equilibrage bas 2

2.4. Cycle VPSA avec régénération avec de l'azote

Un nouveau cycle VPSA pour la purification du méthane provenant de biogaz (mélange binaire CH_4/CO_2) a été étudié par (Khunpolgrang et al. 2015). Ce cycle combine la désorption sous vide avec l'utilisation d'un gaz secondaire "l'azote" pour purger les bouteilles (cf. Figure 3.5). Il fonctionne donc avec une pression d'adsorption de l'ordre de 4 bara et une pression de régénération de l'ordre de 0.1 bara. Ce cycle repose sur 4 colonnes et 8 étapes (cf. Figure 3. 5)

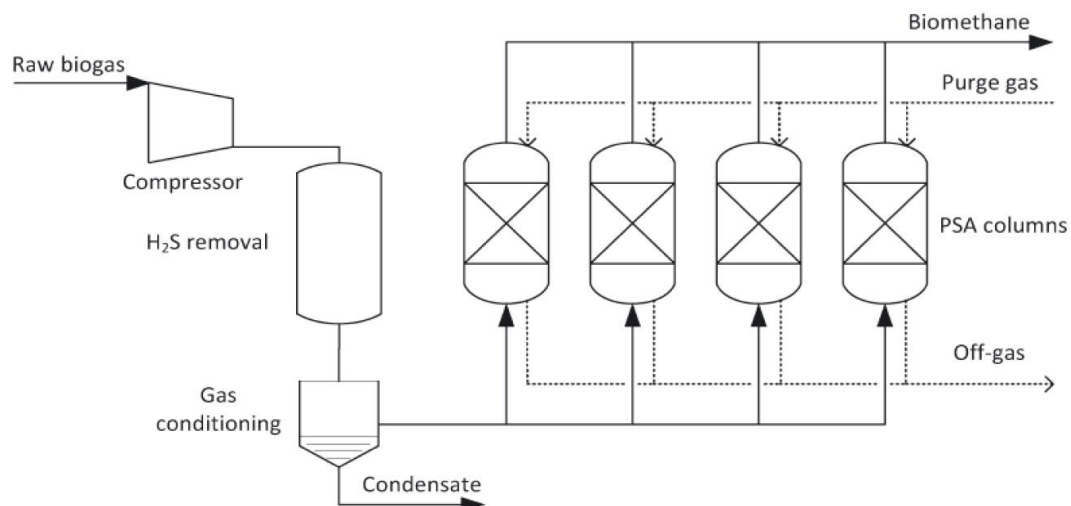


Figure 3. 5 : Cycle VPSA régénération azote (Khunpolgrang et al. 2015)

8 Steps														
Bed	Steps & time													
	0-60 s				60-120 s			120-180 s			180-240 s			
1	A				ED1	ED2	BD	EV			ER2	ER1	FR	
2	EV	ER2	ER1	FR	A			ED1	ED2	BD	EV			
3	EV					ER2	ER1	FR	A			ED1	ED2	BD
4	ED1	ED2	BD		EV				ER2	ER1	FR	A		

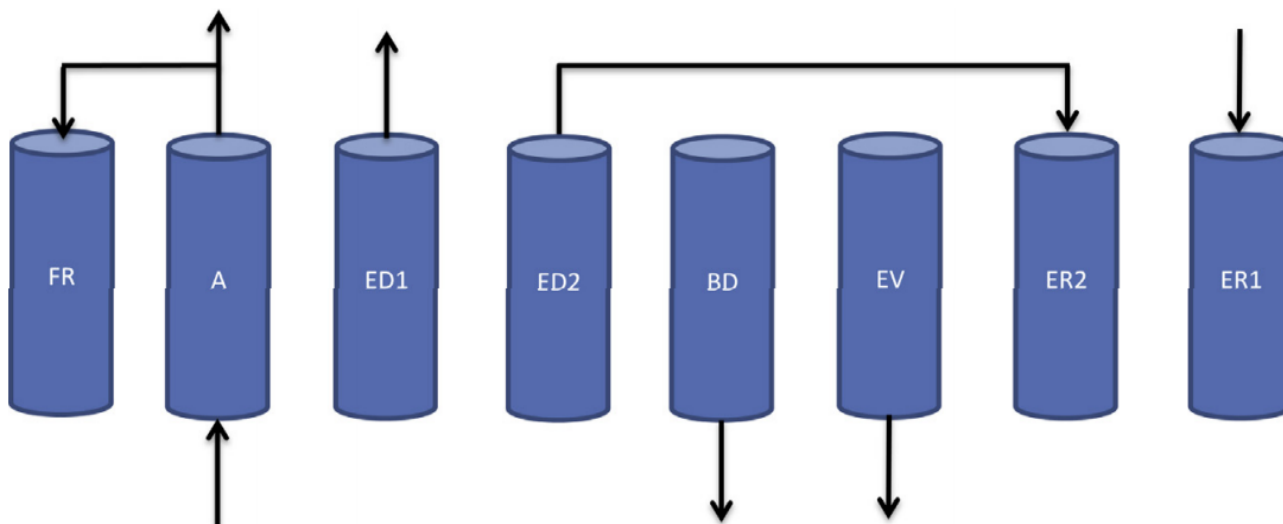


Figure 3. 6 Cycle VPSA 8 étapes (Khunpolgrang et al. 2015)

(A) Adsorption, (ED1) Equilibrage haut 1, (ED2) Equilibrage haut 2, (BD) blowdown, (ER1) Equilibrage bas 1, (ER2) Equilibrage bas 2, (EV) Purge, (FR) Repressurisation finale.

Les auteurs proposent aussi un cycle en neuf étapes (cf. Figure 3.7) qui comprend une étape de purge avec de l'azote pur en supplément de l'étape de régénération sous vide. Ceci a permis de produire du biométhane d'une pureté de l'ordre de 99% combiné à une récupération de 93%. En regard, le cycle a huit étapes (cf. Figure 3. 6) permet d'obtenir une pureté et un taux de récupération de 90% et 80% respectivement. Les écarts sur ces deux critères de performance sont de 9% et 13%. En revanche, la consommation spécifique d'énergie du cycle en neuf étapes a augmenté d'environ 70 % par rapport au cycle en huit étapes, en raison de l'énergie supplémentaire requise pour pressuriser l'azote utilisé comme gaz de purge.

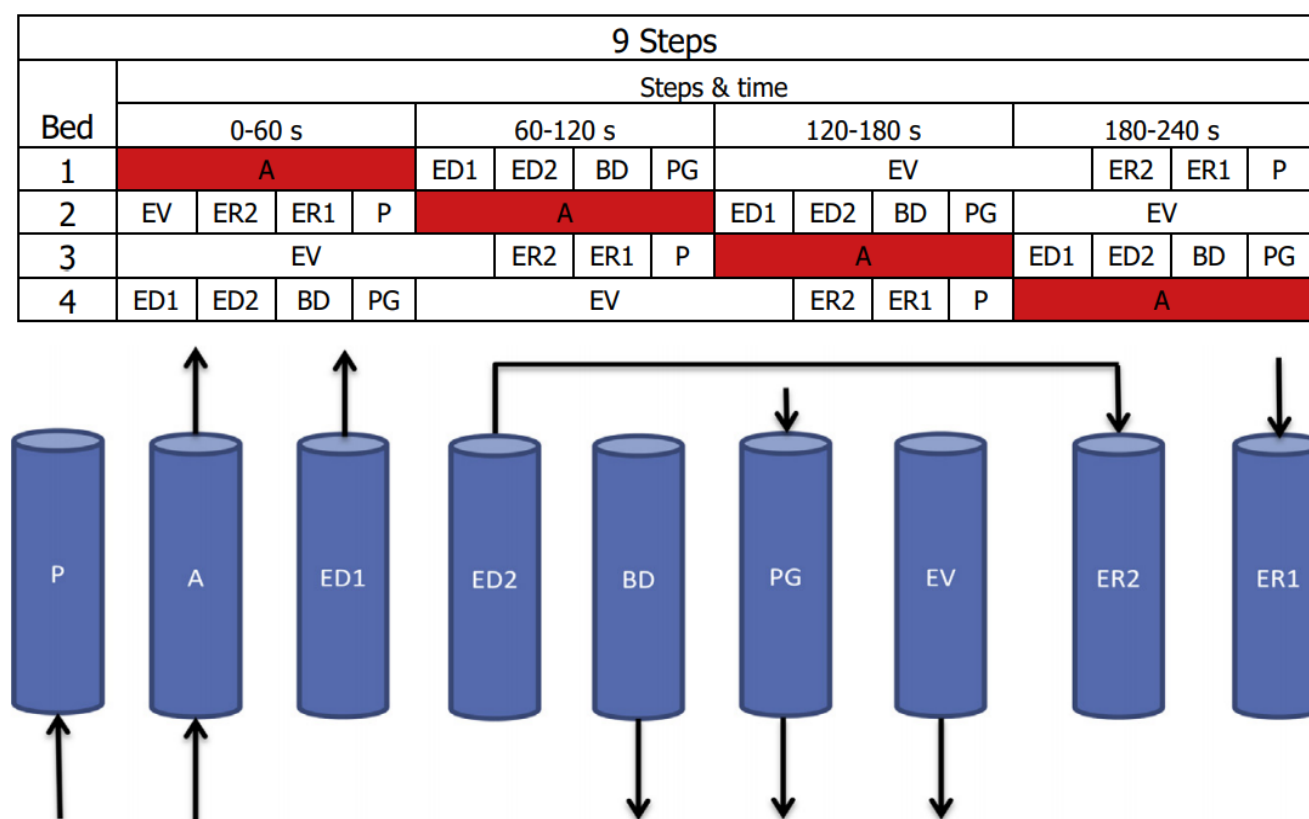


Figure 3. 7 : Cycle VPSA 9 étapes (Khunpolgrang et al. 2015)

(A) Adsorption, (ED1) Equilibrage haut 1, (ED2) Equilibrage haut 2, (BD) Blowdown, (ER1) Equilibrage bas 1, (ER2) Equilibrage bas 2, (EV) Purge, (P) Pressurisation, (PG) Purge azote.

3. Modélisation de la colonne

3.1. Equilibre et cinétique d'adsorption

Les concentrations macroporeuses ainsi que les quantités adsorbées doivent être déterminées à partir des équations de bilan intra-granulaires. Le modèle d'équilibre utilisé dans le code Simbad est le modèle généralisé de Langmuir (3 sites – Equation 2.7 du chapitre 2). Nous avons sélectionné le modèle bi-LDF (équation Nusselt 1.22 du chapitre 1) pour déterminer le transfert de masse entre l'échelle du lit et des grains.

Les paramètres utilisés du modèle du Langmuir dans la simulation sont ceux rapportés dans le tableau 2.4 (chapitre 2). Les constantes LDF pour la diffusion microporeuse ont été calculées et rapportées également dans le tableau 2.5 (chapitre 2).

3.2. Dynamique de la colonne

3.2.1. Hypothèse

Les principales hypothèses appliquées dans le programme de simulation Simbad sont les suivantes :

- Les adsorbateurs sont considérés comme monodimensionnels, soit en configuration axiale soit en configuration radiale, tous les phénomènes dans les autres directions sont négligés,
- Les adsorbants sont identiques de forme unique (soit sphérique soit cylindrique) à l'intérieur de la colonne,
- Les porosités sont constantes et les solides sont parfaitement rigides,
- L'équilibre thermique entre les phases gazeuse et solide est toujours maintenu localement,
- Le mélange gazeux est considéré comme idéal et les gaz comme des gaz parfaits,
- Les différents constituants du mélange gazeux possèdent le même coefficient de dispersion. Le coefficient de dispersion ne dépend que du type d'adsorbant (et donc sa valeur est précisée pour chaque lit d'adsorbant).

3.2.2. Bilan de masse

Pour une configuration monodimensionnelle selon l'axe z de la colonne, le bilan de masse pour chaque constituant du mélange gazeux est décrit par l'équation (3.1). Elle prend en compte respectivement (i) la dispersion axiale dans la colonne, (ii) la convection du gaz, (iii) l'accumulation à l'intérieur de l'adsorbant, et (iv) l'accumulation dans la phase gazeuse

$$-\varepsilon^b D_l \frac{\partial^2 C_i^b}{\partial z^2} + \frac{\partial u^b C_i^b}{\partial z} + (1 - \varepsilon^b) S_i = -\varepsilon^b \frac{\partial C_i^b}{\partial t} \quad (3.1)$$

Nous rappelons que S_i est le terme source décrivant le transfert de masse entre l'échelle du lit et des grains, il est approximé à l'aide du modèle bi-LDF.

L'expression de S_i est la suivante :

$$S_i = \varepsilon^p \frac{\partial C_i^p}{\partial t} + \rho^p \frac{\partial \bar{q}_i^p}{\partial t} \quad (3.2)$$

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

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial u^b C}{\partial z} = -(1 - \varepsilon^b) \sum_{i=1}^{nc} S_i \quad (3.3)$$

3.2.3. Bilan d'énergie

Le bilan global d'énergie dans la colonne d'adsorbant est donné par l'équation 1.29 (Chapitre 1). Pour une configuration 1D selon l'axe z , l'équation de bilan d'énergie devient l'équation (3.4) dont les termes représentent respectivement : l'accumulation de chaleur, les effets de chaleur dus à la compression, la conduction de la chaleur dans le solide, la convection thermique en phase gazeuse, les effets de chaleur dus à l'adsorption et les échanges thermiques avec la paroi.

$$(\rho C)_{tot} \frac{\partial T}{\partial t} - \varepsilon^b \frac{dP}{dt} - \lambda_{eff} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \rho_g C_{pg} \frac{\partial u^b T}{\partial z} = \rho_{bed} \sum \Delta H_i \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + \frac{2h_w}{R_{bed}} (T^w - T) \quad (3.4)$$

3.2.4. Bilan de quantité de mouvement

Nous avons considéré que la chute de pression et le changement de vitesse sont liés par l'équation d'Ergun, définie par l'équation 1.31 (chapitre 1).

3.2.5. Conditions aux limites

L'étude débute par la simulation d'un cycle de référence détaillé dans la section 9.1 de ce chapitre. Les conditions aux limites utilisées sont celles décrites dans la section 5.6 du chapitre 1.

L'optimisation du cycle va entraîner l'ajout d'étapes supplémentaires. Le Tableau 3.16 de la section 10.2 de ce chapitre présentera les conditions limites du cycle optimisé incluant ces nouvelles étapes.

4. Description de la colonne

La Figure 3. 8 présente les différentes connexions prises en considération dans la simulation. La vanne V1 relie la colonne à l'alimentation biogaz, la vanne V2 (3 voies) assure la purge de la colonne et le recyclage d'une partie des effluents gazeux, et la vanne V4 permet la connexion entre les colonnes pendant les étapes d'équilibrage. La vanne V3 est ouverte pendant l'étape de production. Il est important de souligner que le coefficient de débit (CV) de chaque vanne, qui définit sa capacité à laisser le flux de gaz passer, est contrôlé pour chaque étape.

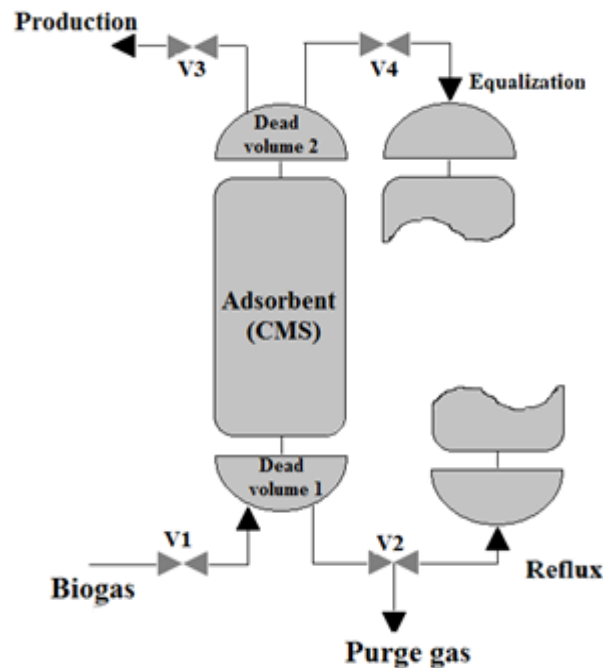


Figure 3. 8 :Schéma de la colonne simulée

Les paramètres de dimensionnement de la colonne sont rapportés dans le Tableau 3.2. Les volumes morts 1 et 2 présentent la partie vide de la colonne, ils sont nécessaires à la distribution du gaz. Ils sont utilisés pour représenter la colonne réelle, sinon les performances de l'unité sont surestimées. Ces volumes morts sont indiqués en pourcentage du volume d'adsorbant.

Les paramètres des colonnes considérées sont les suivantes (cf. Tableau 3.2). La composition du biogaz étudié est elle aussi fixée.

Paramètres de la colonne d'adsorption	
Hauteur (m)	2,4
Volume d'adsorbant (m ³)	3,6
Volume mort 1(%)	15
Volume mort 2(%)	8
Adsorbant	CMS (Chap. 2)
Composition du biogaz (CO ₂ /CH ₄)	40% / 60%
Pureté visée	97%
Porosité de lit	0,33
Porosité des grains	0,46
Capacité thermique (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	880

Tableau 3. 2: Paramètres de dimensionnement de la colonne d'adsorption

5. Méthodes d'optimisation des procédés PSA

La majorité des études publiées dans la littérature sur l'optimisation des procédés PSA peuvent être groupées dans deux catégories : l'approche "boite noire" ou l'approche "orientée équations" (cf. Figure 3. 9)

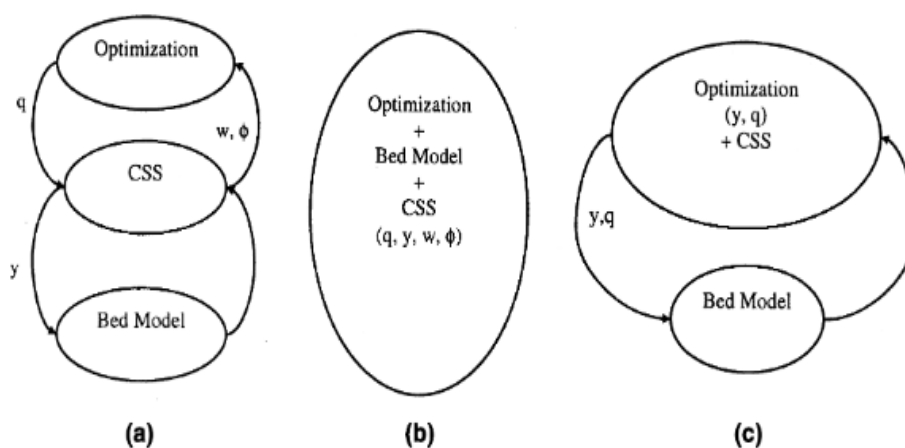


Figure 3. 9 : (a) Approche boîte noire; (b) Approche orientée équation ; (c) Approche combinée (Jiang et al. 2003)

5.1. Approche orientée équation

(Nilchan et Pantelides 1998) proposent une approche « orientée équations » en utilisant gPROMS. Cette approche consiste à formuler le problème d'optimisation en combinant le modèle du procédé, le critère d'optimisation ainsi que les contraintes. Le problème d'optimisation ainsi formulé est résolu à l'aide d'un solveur non linéaire NLP (non linear programming) avec gPROMS. Cette approche est efficace pour les modèles simples. Cependant, des termes non différentiables provenant d'un modèle plus complexe peuvent souvent conduire à l'échec du solveur de Newton.

En outre, pour les modèles complexes, le solveur peut échouer en raison de l'accumulation d'erreurs causée par la discrétisation (Ko et al. 2003). (KvamsdalŽ. et Hertzberg 1997) suggèrent de réaliser une étude approfondie des paramètres afin de réduire le nombre de variables libres et de trouver des valeurs initiales proches de l'optimum avant de résoudre un problème d'optimisation réaliste.

Cette approche est utilisée dans plusieurs études pour l'optimisation de procédés PSA (KvamsdalŽ. et Hertzberg 1997), mais les modèles décrits à l'aide des systèmes d'équations algébro-différentielles partielles sont résolus différemment.

5.2. Approche boîte noire

Dans l'approche boîte noire, l'optimisation consiste à étudier l'effet de l'ensemble des variables/paramètres (indépendants) d'entrée du procédé (Jiang et al. 2003).

A la fin de la simulation et/ou l'expérience, et une fois que le l'état stationnaire cyclique CSS est atteint, les indices de performances sont calculés pour les paramètres optimisés.

L'approche boîte noire est robuste et elle est capable de traiter des procédés complexes en détail. Elle est donc largement utilisée dans l'industrie. Cependant, comme elle exige une convergence à l'état stationnaire cyclique CSS pour chaque ensemble de variables de décision plusieurs simulations et/ou plusieurs expériences sont nécessaires, ce qui prend énormément de temps pour l'optimisation.

(Jiang et al. 2003) développent une nouvelle approche pour surmonter certains problèmes de ces deux approches. C'est une approche qui combine les approches orientée équation et boîte noire. La convergence du régime état stationnaire cyclique CSS est incorporée comme une contrainte dans le problème d'optimisation.

L'outil de simulation Simbad repose sur un modèle dynamique 1D non isotherme développé en FORTRAN (programmation orientée objet) qui nous permettrait d'étudier facilement l'effet des différents paramètres opératoires. C'est l'approche « **boîte noire** » que nous avons retenue pour l'optimisation du cycle PSA menée sur le biogaz au cours de cette étude.

6. Critères de performance

Quatre critères de performance d'un procédé PSA peuvent être définis. Ceux-ci sont (i) le taux de récupération du produit à valeur ajoutée, (ii) la pureté de ce produit, (iii) la productivité, (iv) la consommation d'énergie spécifique par cycle.

Dans notre cas, pour un procédé PSA destiné à la séparation d'un mélange binaire CH_4/CO_2 , c'est le méthane qui est le produit d'intérêt. Ces critères sont définis comme suit :

- Le taux de récupération du méthane (encore appelé communément le « recovery ») est le rapport entre la quantité de méthane produite durant la phase de production et la quantité de CH_4 utilisée pour alimenter la colonne au cours des étapes d'adsorption et pressurisation. Il est donné par l'expression suivante

$$\text{Taux de récupération du méthane } \text{CH}_4(\%) = \frac{\text{Quantité_CH}_4 \text{ Produite}}{\text{Alimentation CH}_4} \quad (3.5)$$

- La pureté du méthane est exprimée par le rapport entre la quantité produite du CH_4 et la quantité totale du produit (prise en compte du CH_4 et du CO_2) à la sortie de la colonne au cours de la phase production. L'expression de la pureté est la suivante :

$$\text{Pureté CH}_4(\%) = \frac{\text{Quantité_CH}_4 \text{ Produite}}{\text{CH}_4 \text{ Produite} + \text{CO}_2 \text{ produite}} \quad (3.6)$$

- La productivité en méthane est la quantité volumique de CH_4 produite par volume d'adsorbant et par unité de temps. Elle s'écrit :

$$\text{Productivité CH}_4 \left(\frac{\text{Nm}^3}{\text{h} * \text{m}^3 \text{d'asorbant}} \right) = \frac{\text{Quantité_CH}_4 \text{ Produite par heure}}{\text{Volume d'adsorbant}} \quad (3.7)$$

- L'énergie spécifique est un paramètre clé qui permet d'évaluer la performance économique d'un procédé PSA. Elle s'exprime en kWh/Nm^3 de méthane produit. Il est composé par deux termes, l'énergie de compression qui constitue la partie principale de la dépense énergétique et l'énergie

consommée par la pompe à vide durant l'étape de régénération. Il existe plusieurs corrélations pour calculer l'énergie spécifique. Nous retenons la suivante (Augelletti et al. 2017)

$$\text{L'énergie spécifique} \left(\frac{\text{kWh}}{\text{Nm}^3 \text{Méthane}} \right) = \frac{\text{Durée}_{\text{cycle}} * \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right) RT \frac{Q}{\delta} \left[\left(\frac{Ph}{Pl} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]}{\text{Quantité}_{\text{CH}_4} \text{ Produite}} \quad (3.8)$$

Avec : $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ (≈ 1.4) , δ le rendement mécanique de machine (compresseur/pompe), Q le débit, Ph la pression haute Pl pression basse

7. Les Variables de décision

Les performances des procédés PSA sont contrôlées par les nombreux paramètres du procédé appelés aussi variables de décision, tels que la longueur des colonnes, le rapport de pression, le taux de recyclage, durée de cycle ainsi que par les paramètres cinétiques et d'équilibre du système considéré. On peut classer ces variables en deux catégories.

- Les variables de dimensionnement qui sont la longueur de la colonne et le rayon de lit, la nature de l'adsorbant, etc.
- Les variables d'opération qui sont les pressions opératoires, le nombre de bouteilles engagées, le nombre et les durées des étapes.

Durant cette étude nous allons nous intéresser à l'optimisation des variables d'opération. Ces variables opératoires principales ainsi que leurs gammes de variation choisies sont résumées dans le Tableau 3. 3.

Variables principales d'opération	Gamme de variation
Pression d'adsorption	4 bara - 12 bara
Pression de désorption	1 bara - 0,1 bara
Durée de cycle	520s - 750s
Pourcentage de recompression du biométhane	1% - 7.5%
Nombre d'équilibrages	1 - 3

Tableau 3. 3: Gammes de variation des variables principales d'opération

La valeur minimale de la pression d'adsorption est de 4 bara correspondant à la pression d'injection dans un réseau de distribution de gaz naturel. La valeur maximale de pression dans la littérature est usuellement de 12 à 14 bara. Nous avons retenu la valeur de 12 bara pour limiter le coût énergétique. Pour la pression de désorption, la valeur minimale a été fixée à 0,1 bara, pression minimale obtenue avec une pompe à vide dans le cas d'une application industrielle. La valeur maximale de pression de désorption correspond à la pression atmosphérique (pas de pompe à vide pour désorber). En ce qui concerne la configuration de cycle, l'étape d'équilibrage nous permet de récupérer de l'énergie en injectant le gaz qui sort en haut d'une colonne, durant l'étape de dépressurisation, dans une autre colonne pour la pressuriser. C'est pour cela, au moins une étape d'équilibrage est nécessaire dans chaque cycle. L'ajout des étapes d'équilibrages supplémentaires rend le cycle plus complexe et nécessite dans certains cas l'ajout d'une autre colonne supplémentaire pour assurer la bonne connectivité entre les colonnes. Pour cette raison on fixe souvent la limite de nombre d'équilibrages à trois. La recompression finale avec le produit (en injectant un pourcentage de méthane produit pour recomprimer la colonne) est couramment utilisée dans l'industrie, afin de réduire l'énergie spécifique nécessaire. Ceci se fait au détriment du taux de récupération et de la productivité.. Ainsi les valeurs usuelles de pourcentage de recompression sont fixées entre 1% et 7,5% suite aux recommandations des industriels. Enfin, en ce qui concerne la durée de cycle, les valeurs ont été fixées suite aux données de la littérature sachant qu'une durée moyenne d'un cycle est de l'ordre de 10 min.

8. Problème d'optimisation et approche proposée

Depuis une décade, plusieurs études ont été réalisées pour améliorer les performances du procédé de séparation de biogaz par adsorption PSA. Les quatre critères principaux définis au paragraphe 4 sont toujours évalués.

Le choix de la technologie PSA dépend principalement des spécifications de l'unité (débit et qualité du biogaz, pression de fonctionnement, présence d'impuretés, utilisation de biométhane). Dans la littérature les performances atteintes citées varient en fonction de la qualité de biométhane produite ainsi que l'énergie consommée (qui est liée principalement aux niveaux de pression). Pour une pureté de méthane produit qui varie entre 95 et 99% le taux de récupération obtenu est compris dans une plage de 90 à 98% avec une énergie spécifique associée qui varie entre 0,2 à 0,5 kWh.Nm⁻³ (Laurent et al. 2016).

Durant cette étude notre objectif cible est d'obtenir après optimisation une pureté répondant aux spécifications du réseau français (97%) tout en assurant un taux de récupération raisonnable (environ 92%) combinée à une énergie spécifique inférieure ou égale à 0,35 kWh.Nm⁻³.

Il est important de signaler que dans certains cas le procédé PSA est utilisé en amont ou en aval d'une autre technologie (le plus souvent perméation) pour produire de biométhane à très haute pureté (>99%) ce qui engendre une énergie spécifique supplémentaire. L'énergie dépasse dans certains cas le 0,6 kWh.Nm⁻³.

Le choix initial est de ne pas modifier les paramètres de dimensionnement d'une colonne industrielle, à l'exception du nombre de bouteilles qui est lié directement à la configuration du cycle. Seul l'impact des paramètres opératoires a été pris en compte dans cette optimisation. Les critères de performance sont calculés et évalués une fois que le C.S.S est atteint.

Parmi les 4 critères de performance édictés ci avant, il convient d'expliquer comment ils sont pris en compte dans l'optimisation.

- La pureté en méthane doit être supérieure à 97%. Par conséquent le programme Simbad modifie le débit d'alimentation au fur et à mesure du calcul pour le maintenir à ce niveau. A la fin de chaque simulation, la valeur affichée est toujours de 97%. C'est donc un critère contrôlé.
- La productivité en méthane est calculée mais ce critère n'est pas pris en compte pour modifier les valeurs des paramètres considérés.
- Les deux paramètres restants sont quant à eux considérés pour trouver les valeurs optimales des variables d'opération considérées. Bien évidemment il s'agit de maximiser le taux de récupération de biométhane et de minimiser l'énergie spécifique dépensée.

Pour cela la méthode adoptée est de commencer par une simulation du cycle de référence pour obtenir un premier jeu de valeurs des critères de performance puis d'ajuster les variables d'opération progressivement, une à une. Ainsi on a pris en compte les pressions d'adsorption puis de désorption. Ensuite on a considéré la configuration de cycle (Nb. de colonnes, nombre d'étapes, durée des étapes...)

9. Optimisation du procédé PSA

9.1. Cycle de référence : Description

Notre cycle de référence est classiquement composé de 4 colonnes avec 4 phases : production, dépressurisation, régénération et pressurisation. Chaque phase est décomposée en deux étapes. La Figure 3.10 schématise l'enchaînement des différentes étapes. La Figure 3.11 présente le profil de pression de cycle dans la colonne.

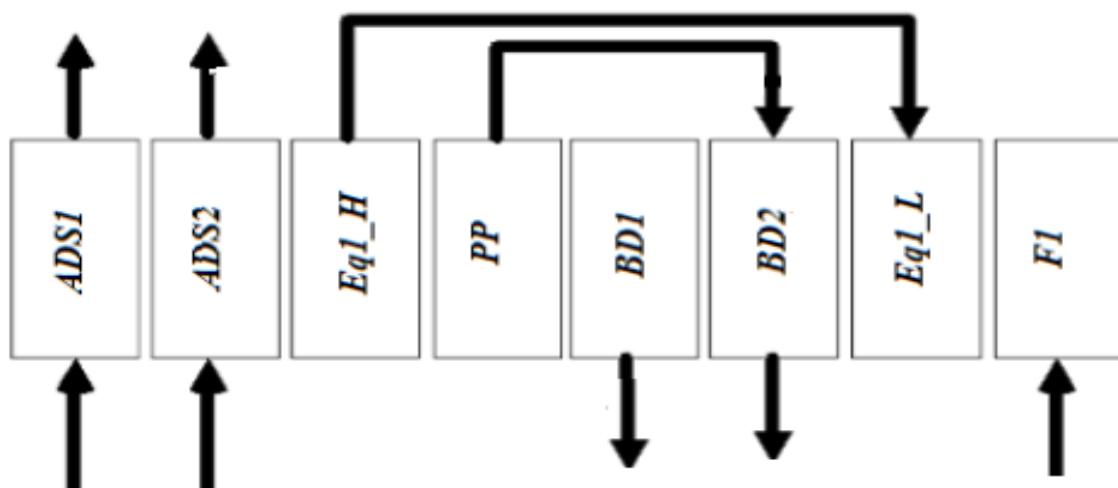


Figure 3. 10: Cycle de référence: séquence des étapes

(ADS1) Adsorption1, (ADS2) Adsorption2, (Eq1_H) Équilibrage haut, (PP) Purge, (BD1) Blowdown 1.

(BD2) Blowdown 2, (Eq1_L) équilibrage bas, (F) Feed.

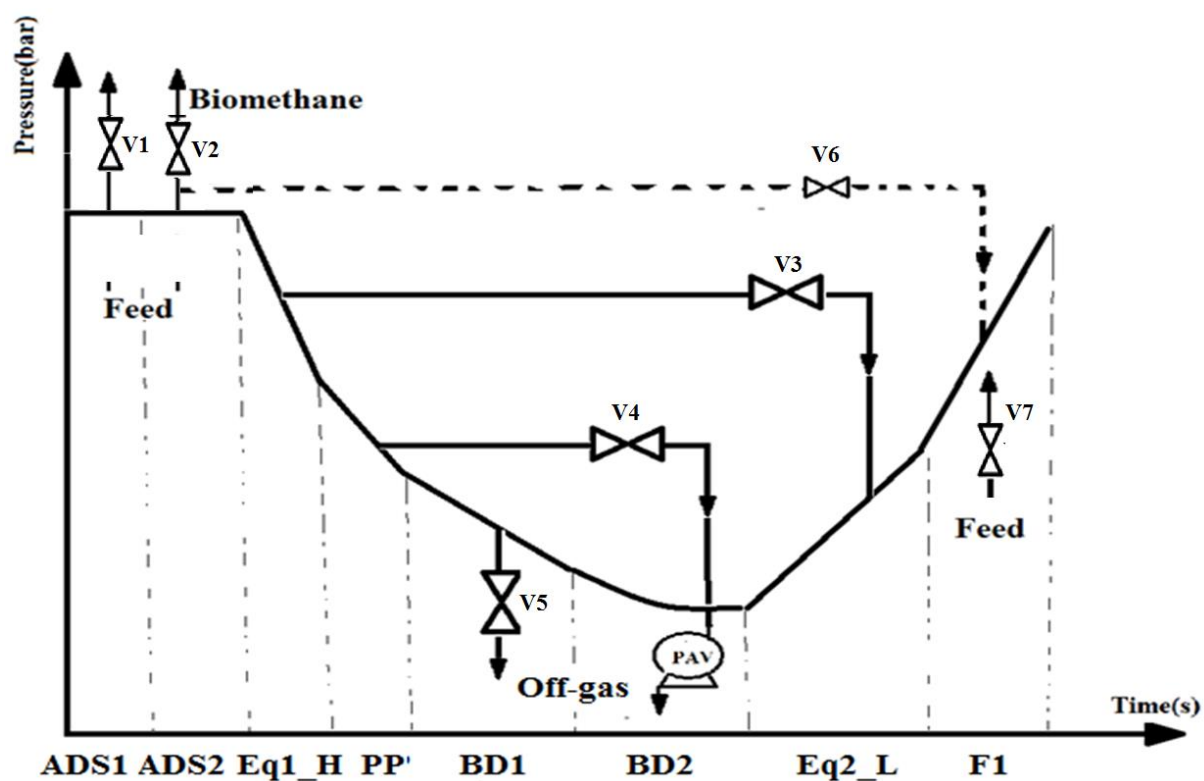


Figure 3. 11: Cycle de référence PSA : profil de pression pour chaque étape

Considérons la colonne 1 pour décrire le cycle (Cf. Tableau 3.4):

- **La phase de production** est composée de deux étapes ADS1 et ADS2 lors desquelles le biogaz, comprimé à pression d'adsorption pénètre en fond de la première colonne et traverse le lit d'adsorbant. Le CO₂ s'adsorbe progressivement et le biométhane purifié sort en haut de la colonne.
- **La phase de dépressurisation** est composée également de deux étapes (Eq1_H et PP). Une étape d'équilibrage haut (Eq1_H), où le gaz à haute pression et riche en méthane est utilisé pour pressuriser partiellement la colonne 3 qui se trouve dans l'étape d'équilibrage bas Eq1_L.

Une étape de purge (PP) où le gaz à pression intermédiaire est injecté dans la colonne 2 qui se trouve dans une étape de BD2. La colonne se dépressurise jusqu'à une pression intermédiaire fixée en envoyant le gaz dans l'autre bouteille.

- **Une phase de régénération** composée de deux étapes Blow Down BD1 et BD2.

Durant l'étape BD1, la colonne est fermée en haut et ouverte en bas, le gaz circule à contre-courant, la colonne se dépressurise jusqu'à la pression atmosphérique et une partie des impuretés (dans notre cas le dioxyde de carbone) se désorbe.

Une seconde étape de blowdown (BD2), où la colonne 1 est ouverte en haut et en bas. Elle reçoit le flux venant de la colonne 4 à pression intermédiaire, durant l'étape de purge PP. En bas elle est connectée à une pompe à vide. Les impuretés continuent à se désorber. La régénération est complète.

- **Une phase de pressurisation** composée de deux étapes Eq1_L et F1.

Une étape équilibrage bas (Eq1_L), où la colonne est partiellement pressurisée avec le gaz venant de la colonne 3 durant l'étape d'équilibrage haut Eq1_H.

Une étape de pressurisation F1 où la colonne est pressurisée jusqu'à la pression d'adsorption avec l'alimentation en biogaz.

Les colonnes fonctionnent en décalées les unes des autres. Le Tableau 3.4 indique la séquence des étapes pour chaque colonne

Cycle VPSA_CH4 (4 colonnes 8 étapes)								
colonne 1	ADS1	ADS2	Eq1_H	PP	BD1	BD2	Eq1_L	F1
colonne 2	Eq1_H	PP	BD1	BD2	Eq1_L	F1	ADS1	ADS2
colonne 3	BD1	BD2	Eq1_L	F1	ADS1	ADS2	Eq1_H	PP
colonne 4	Eq1_L	F1	ADS1	ADS2	Eq1_H	PP	BD1	BD2

Tableau 3. 4: Cycle de référence : séquence des étapes pour chaque colonne

9.2. Paramètres de régulation

Après avoir présenté les différentes étapes de cycle de référence et avant de lancer la simulation et l'optimisation, il est important de bien contrôler le procédé. Une série de commandes (ouverture de vannes, débit de pompe à vide, durée d'étape) de régulation a été programmée dans le code de simulation afin de bien réguler les paramètres opératoires. (concentration en CO₂ en sortie de colonne, Pression à la fin de chaque étape, perte de charge entre les étapes d'équilibrage.)

La liste des variables à contrôler ainsi que les variables à ajuster correspondantes sont résumé dans le Tableau 3.5.

Paramètres à contrôler	Paramètres commandés
	CV_vanne
Pression en fin d'étape	Pourcentage de soutirage
	Débit de pompe à vide
Concentration CO ₂ en sortie de colonne (<3%)	Débit d'alimentation
	Durée de phase
	Durée d'étape
Perte de charge entre deux étapes connectées	CV_vanne

Tableau 3. 5 : Paramètres de régulation

A titre d'exemple, pour maintenir la pression d'adsorption à 8 bara durant la phase de production il faut agir sur la valeur du CV des deux vannes V1 et V2 (cf. Figure 3. 8) à la sortie de la colonne durant les deux étapes d'adsorption.

Une description détaillée de ces variables ainsi que les valeurs obtenues seront présentées pour le cas du cycle optimal (cf. paragraphe 6.9).

9.3. Optimisation des variables opératoires

Le Tableau 3.6 présente la totalité des simulations réalisées. Il regroupe les valeurs des paramètres utilisés et les critères de performance calculés.

Cycle VPSA_CH4 (4 colonnes. 8 étapes . 1 équilibrage)										
Num_essai	P ads(bar)	P des(bar)	Purete	duree BD1&BD2(s)	% recompression	Taux de récupération méthane (%)	Productivité (Nm3/h/ m3)	Debit(Nm3 /h)	energie(k Wh/Nm3)	duree de cycle (s)
1	4	1.03	97	46/124	0	61.4	8.7	197.7	0.208	680
2	5	1.03	97	46/124	0	65.2	12.9	287	0.236	680
3	6	1.03	97	46/124	0	67.2	17.05	374	0.258	680
4	7	1.03	97	46/124	0	68.3	20.8	451	0.277	680
5	8	1.03	97	46/124	0	69.25	24.6	527	0.293	680
6	9	1.03	97	46/124	0	69.65	28.11	596	0.307	680
7	10	1.03	97	46/124	0	69.9	31.44	661	0.318	680
8	11	1.03	97	46/124	0	70.2	34.5	716	0.326	680
9	12	1.03	97	46/124	0	70.3	37.5	773	0.336	680
5	8	1.03	97	46/124	0	69.25	24.6	527	0.293	680
10	8	0.5	97	46/124	0	74.4	32.9	701	0.307	680
11	8	0.4	97	46/124	0	76.6	36.9	785	0.317	680
12	8	0.1	97	46/124	0	84.9	57.4	1218	0.437	680
13	8	0.5	97	46/140	0	74.11	29.9	641	0.307	744
14	8	0.5	97	46/100	0	73.9	37.03	789	0.309	584
15	8	0.5	97	46/80	0	72.214	40	854	0.311	504
16	8	0.5	97	46/124	2.5	75.22	0.307	590	0.307	680
17	8	0.5	97	46/124	5	75.22	30.5	650	0.308	680
18	8	0.5	97	46/125	7.5	75.02	0.312	860	0.312	680
19	8	0.5	97	46/126	0	77	27	566	0.307	720
21	8	0.5	97	46/124	0	74.4	32.9	701	0.307	680
22	8	0.5	97	40/100	0	73.5	37.7	804	0.31	560
23	8	0.5	97	35/90	0	71.9	39.8	850	0.311	500
24	8	0.5	97	50/135	0	74.6	30.6	652	0.307	740
25	8	0.5	97	50/124	0	74.7	32.5	694	0.307	696
26	8	0.5	97	56/124	0	75	31.89	680	0.307	720
27	8	0.5	97	40/124	0	74.03	33.5	714	0.308	656
28	8	0.5	97	36/124	0	73.8	33.9	724	0.308	640
29	8	0.5	98	46/124	0	72.77	30.9	660	0.309	680
30	8	0.5	96	46/124	0	75.7	34.88	744	0.307	680
31	8	0.5	98.5	46/124	0	72.2	30.6	640	0.308	680
Cycle VPSA_CH4 (4 colonnes. 10 étapes . 2 équilibrages)										
32	8	0.5	97	46_126	0	77	27	566	0.307	720
Cycle VPSA_CH4 (5 colonnes. 15 étapes . 3 équilibrages)										
33	8	0.5	97	--	0	80	22.343	971	0.48	725

Tableau 3. 6 :Impact des variables opératoires

9.3.1. Pression d'adsorption

La première variable considérée est la pression d'adsorption, les autres variables étant fixées. La totalité des paramètres opératoires et des critères de performance obtenus sont regroupés dans le Tableau 3.7

P ads(bara)	Pureté en méthane	Taux de récupération méthane (%)	Productivité (Nm ³ /h/m ³)	Débit (Nm ³ /h)	Energie spécifique (kWh/Nm ³)
4	97	61,4	8,7	197,7	0,208
5	97	65,2	12,9	287	0,236
6	97	67,2	17,05	374	0,258
7	97	68,3	20,8	451	0,277
8	97	69,25	24,6	527	0,293
9	97	69,65	28,11	596	0,307
10	97	69,9	31,44	661	0,318
11	97	70,2	34,5	716	0,326
12	97	70,3	37,5	773	0,336

Tableau 3. 7 : Impact de la pression d'adsorption (en vert : pression d'adsorption retenue)

La figure 3.12 présente l'évolution du taux de récupération du méthane et de l'énergie spécifique de production de biométhane en fonction de la pression d'adsorption,

Le taux de récupération du méthane varie sur la plage de 61% à 71% avec l'augmentation de la pression d'adsorption, ce qui est insuffisant vis-à-vis ce qui déjà existe. Au-delà de 8 bara, l'augmentation relative du méthane taux de récupération du méthane devient de plus en plus faible tandis que l'énergie spécifique de production de méthane continue de s'accroître régulièrement.

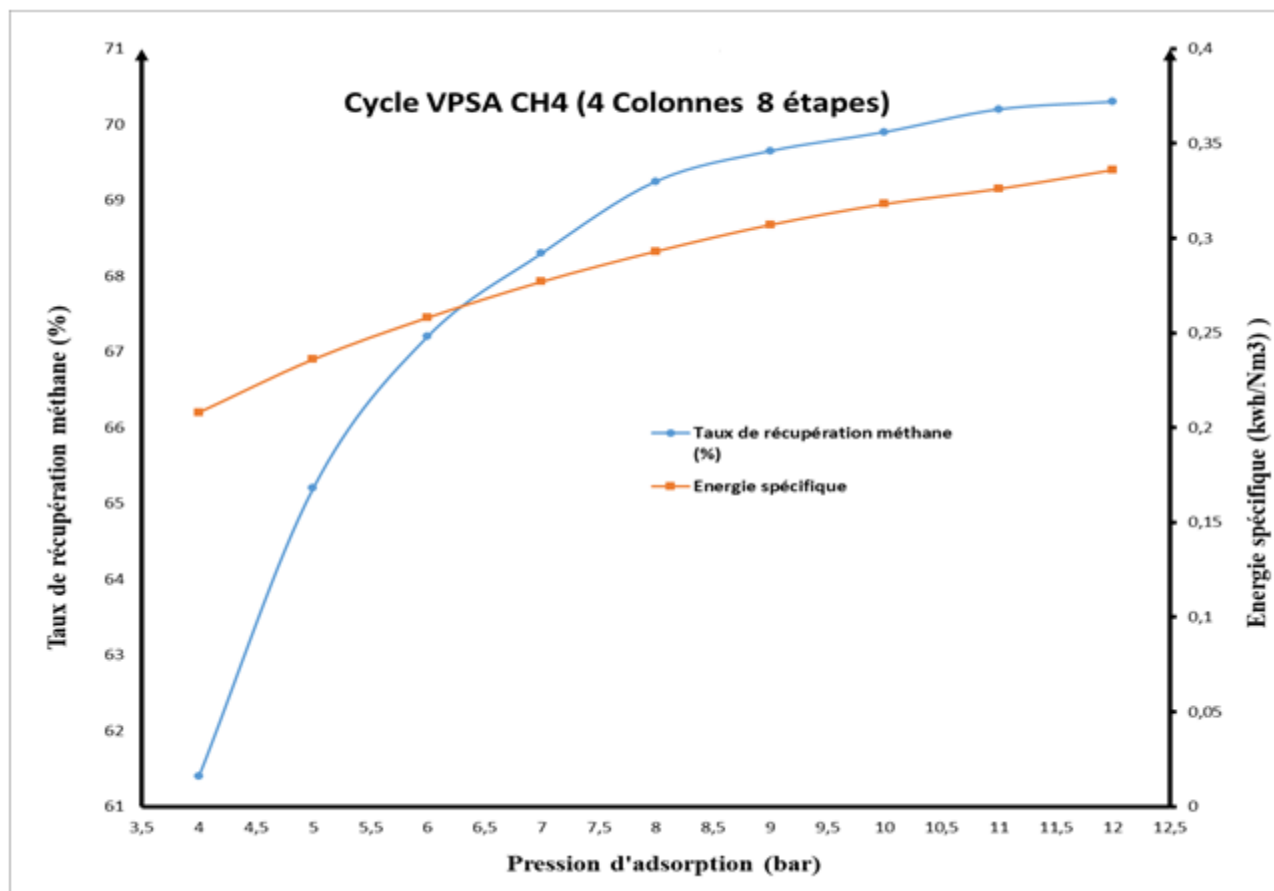


Figure 3. 12 : Impact de la pression d'adsorption sur l'énergie spécifique et le méthane taux de récupération du méthane

Désormais c'est un niveau de pression de 8 bara qui sera conservé pour la suite de l'optimisation.

9.3.2. Pression de désorption

La seconde variable prise en compte est la pression de désorption. Le Tableau 3.8 résume les conditions testées et les performances obtenues.

Pdes (bara)	Pureté en méthane	Taux de récupération méthane (%)	Productivité (Nm ³ /h/m ³)	Debit (Nm ³ /h)	Energie spécifique (kWh/Nm ³)
1,0	97	69,25	24,6	527	0,293
0,5	97	74,4	32,9	701	0,307
0,4	97	76,6	36,9	785	0,317
0,1	97	84,9	57,4	1218	0,437

Tableau 3. 8 : Impact de la pression de désorption (en vert : valeur retenue)

L'impact de la pression de désorption sur les performances principales du cycle est présenté en Figure 3.

13.

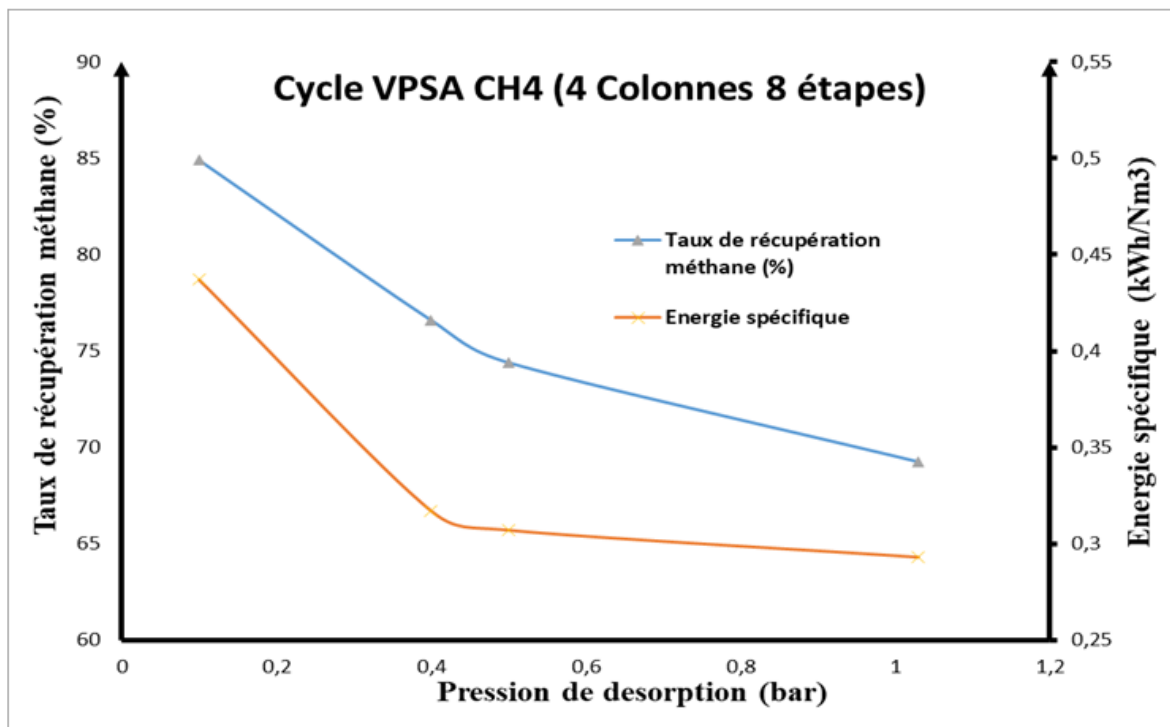


Figure 3. 13: Evolution taux de récupération du méthane et de l'énergie spécifique selon la pression de désorption, pour une pression d'adsorption fixée à 8 bara

Les simulations précédentes ont été réalisées pour une désorption à 1 bara. Une diminution de la pression de désorption accroît le taux de récupération de méthane. Cela s'accompagne aussi d'un accroissement de l'énergie spécifique de production de biométhane. Cet accroissement est faible entre 1 bara et 0,5 bara, puis s'accélère en dessous de 0,5 bara. C'est donc une pression de désorption de 0,5 bara qui est choisie. La consommation énergétique est alors de 0,3 kWh/Nm³, ce qui est une valeur usuelle industrielle.

La Figure 3. 14 présente le profil de pression ainsi que les fractions molaires en CO₂ et en méthane en bas de la colonne. La pression d'adsorption reste constante à 8 bara tout au long des étapes d'adsorption ADS2 et ADS2 (Consigne de simulation). La pression chute de 4 bara durant l'étape d'équilibrage en pressurant la troisième colonne de 0,5 bara à 4 bara. En ouvrant la vanne V3, la colonne entame la régénération et la pression continue à diminuer pour atteindre la pression atmosphérique à la fin de BD1.

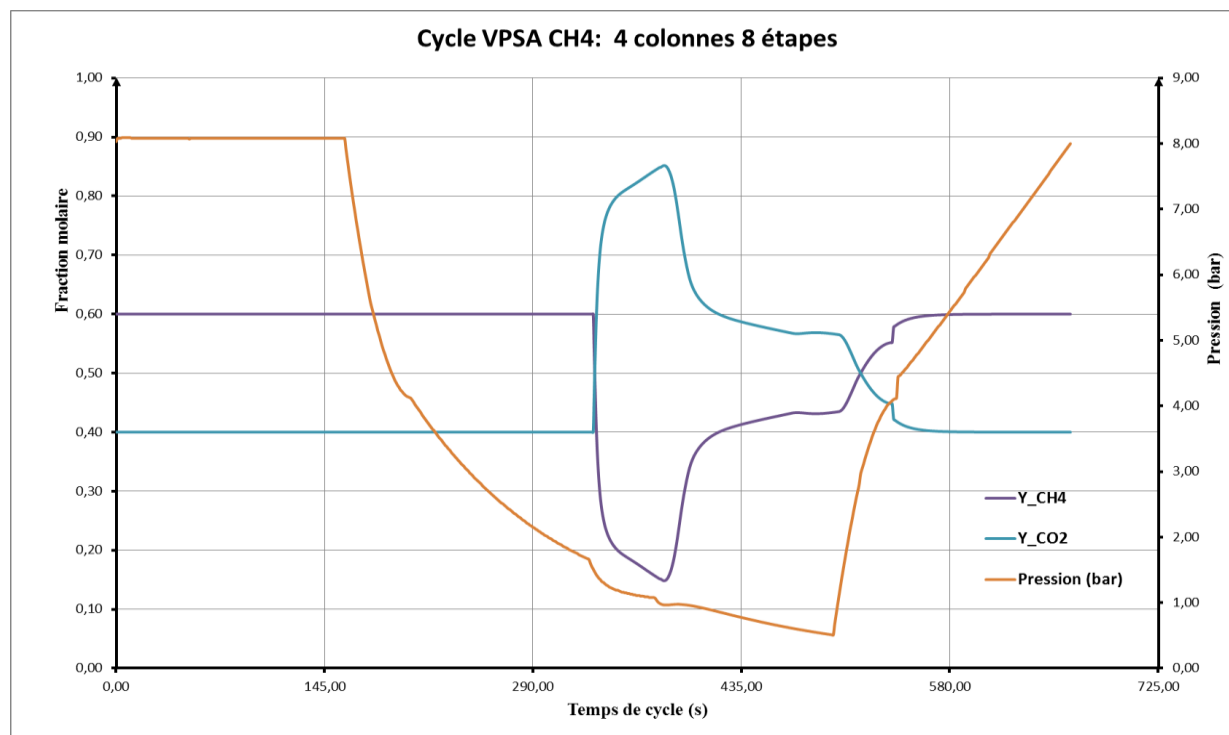


Figure 3. 14 : Evolution en bas de la colonne au cours d'un cycle de la pression (orangé), de la fraction molaire de méthane (mauve) et du dioxyde de carbone (bleu).

La fraction molaire de méthane en bas de la colonne reste constante durant les quatre premières étapes. En ouvrant la vanne v2 (cf Figure 3. 14) la fraction de méthane chute de 60% à 15% à la fin de l'étape BD1. En revanche durant l'étape de BD2 la fraction de méthane en bas de la colonne s'accroît jusqu'au 0,42 ce que signifie qu'à la fin de purge BD2, 42% de gaz de purge est du méthane ce qui explique le taux de récupération faible de ce procédé.

La Figure 3.15 présente l'évolution de la température dans différentes positions axiales de la colonne. On remarque que les variations de température sont significatives. C'est en bas de colonne ($z = 0,5\text{m}$) que l'amplitude de la température est la plus marquée (25 K) en raison de la quantité de dioxyde de carbone adsorbé. Cette amplitude de variation diminue pour des positions de plus en plus élevées dans la colonne car l'adsorption est moins intense en raison d'un gaz de plus en plus enrichi en méthane.

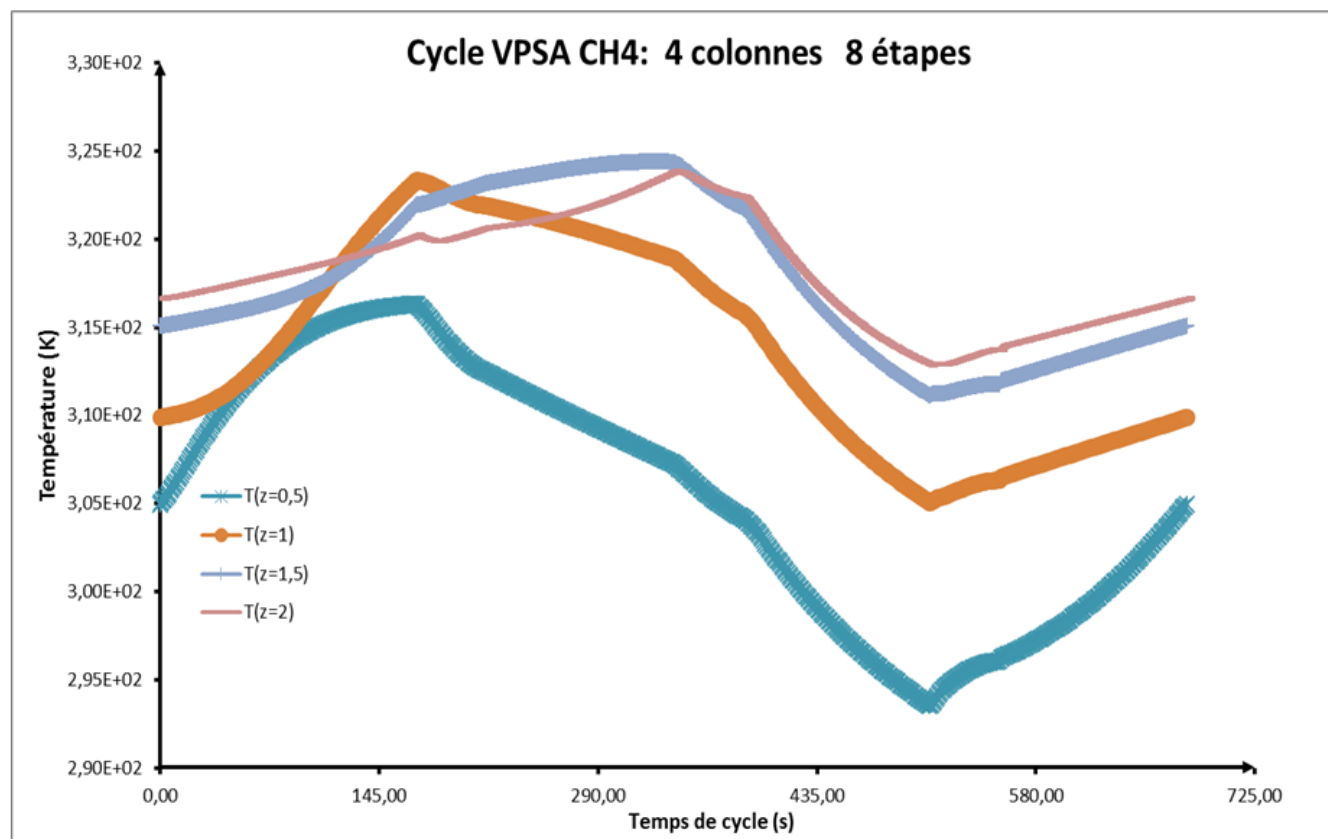


Figure 3. 15 : Profil de la température à différentes hauteurs dans la colonne

Les quantités de CH_4 et de CO_2 adsorbées à la fin de chaque étape sont présentées dans les Figures 3.16 et 3.17 respectivement.

Le profil croissant du méthane adsorbé avec la position axiale dans la colonne reflète la composition du mélange gazeux le long de la colonne. L'adsorption du méthane s'accroît avec l'enrichissement en méthane du gaz. Les quantités adsorbées de méthane à la fin de chaque étape sont similaires sur toute la hauteur de la colonne. Ce profil inattendu signifie qu'une fois l'état d'équilibre cyclique est atteint, le méthane déjà adsorbé ne se désorbe pas pendant la phase de purge. Cela s'explique par le fait que le niveau de pression de désorption et/ou la durée de l'étape de purge sont insuffisants pour complètement régénérer l'adsorbant.

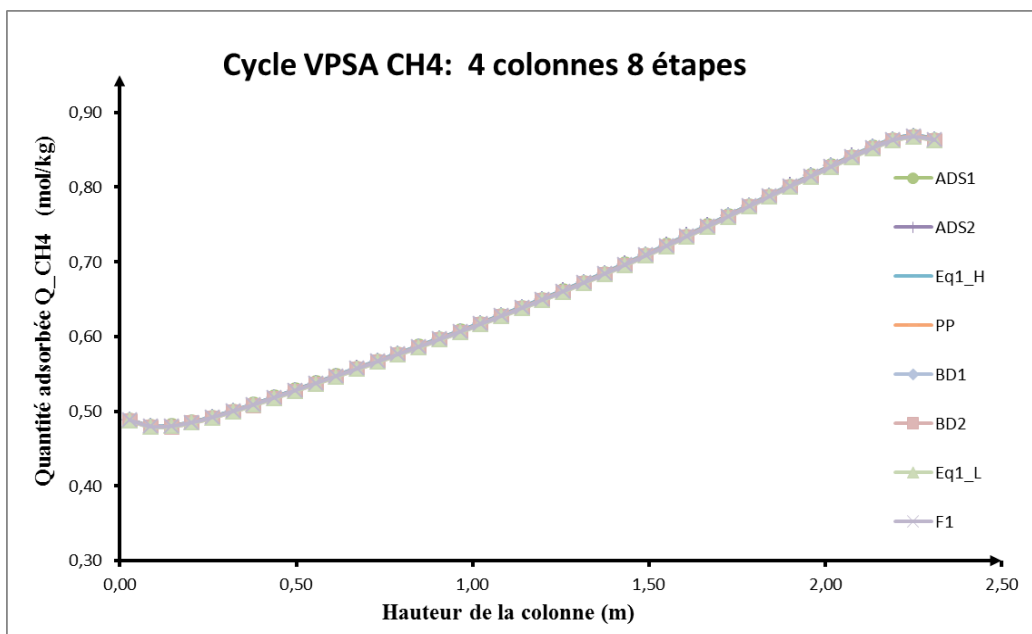


Figure 3. 16 Quantité de méthane adsorbée (mole/kg d'adsorbant) selon la position dans la colonne à la fin de chaque étape de cycle

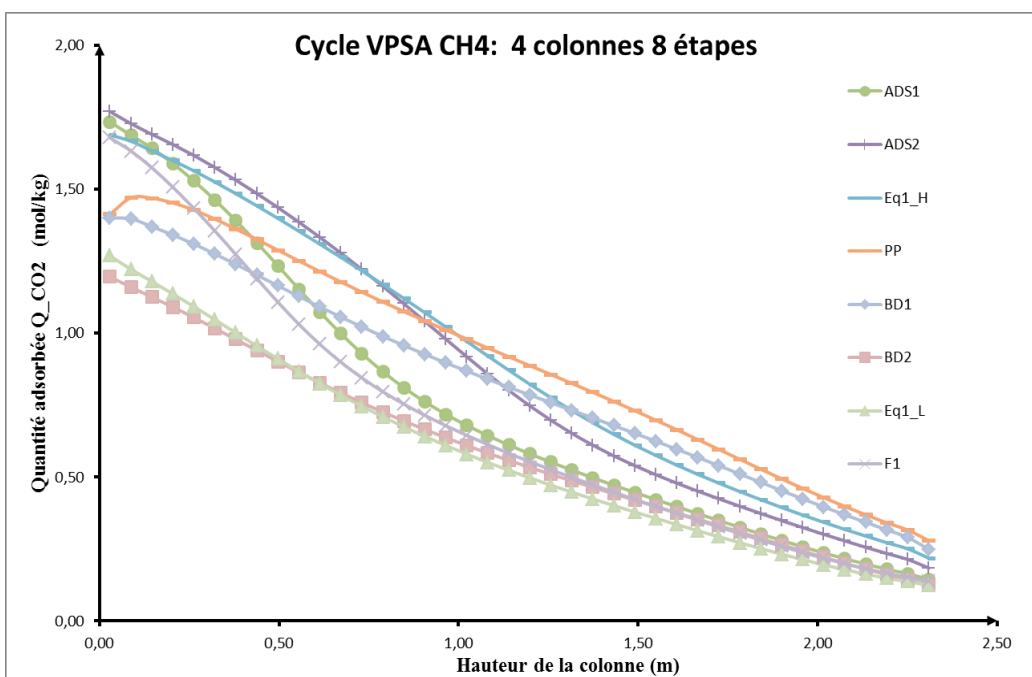


Figure 3. 17: Quantité de dioxyde de carbone adsorbée (mole/kg d'adsorbant) selon la position dans la colonne à la fin de chaque étape de cycle

De même que pour le méthane, la quantité de dioxyde de carbone adsorbée en fin d'étape reflète aussi la composition du gaz (cf. Figure 3. 17). La quantité adsorbée diminue au fur et à mesure que le gaz s'appauvrit en dioxyde de carbone avec l'accroissement de la position dans la colonne. La quantité maximale adsorbée de dioxyde de carbone est de l'ordre de 1,8 mol/kg en fin de la phase d'adsorption (ADS2). Il est important de signaler également que la quantité de dioxyde de carbone adsorbé en haut de la colonne est non nulle (égale 0,3 mol/kg). Cette fois ci il y a des écarts d'adsorption de dioxyde de carbone d'une étape à une autre. Ceci démontre que les cinétiques d'adsorption et de désorption de ce composé est plus rapide que pour le méthane.

9.3.3. Effet de la pureté de gaz sur la productivité

A ce stade de l'optimisation, nous avons voulu évaluer l'impact de la pureté du biométhane produit sur le critère de productivité. La plage de pureté considérée s'étend de 96% à 98.5% (cf. Tableau 3.9).

Une augmentation de la pureté décroît le taux de récupération de biométhane ainsi que la productivité. Notons que la valeur de 98.5% correspond à la pureté nécessaire pour liquéfier le biométhane en vue de son stockage, nécessaire lors d'un usage comme carburant de véhicules. Accroître la pureté se traduit par une baisse significative de productivité (-14% en relatif) et une perte de 3,5% de méthane récupéré.

P ads (bara)	P des (bara)	Pureté en méthane	durée BD1&BD2 (s)	Taux de récupération méthane (%)	Productivité (Nm ³ /h/m ³)	Débit (Nm ³ /h)	Énergie spécifique (kWh/Nm ³)	Durée de cycle (s)
8	0,5	98,5	46/124	72,21	30,6	640	0,308	680
8	0,5	98	46/124	72,77	30,9	660	0,309	680
8	0,5	97	46/124	74,40	32,9	701	0,307	680
8	0,5	96	46/124	75,7	34,9	744	0,307	680

Tableau 3. 9 : Impact de la pureté de biométhane

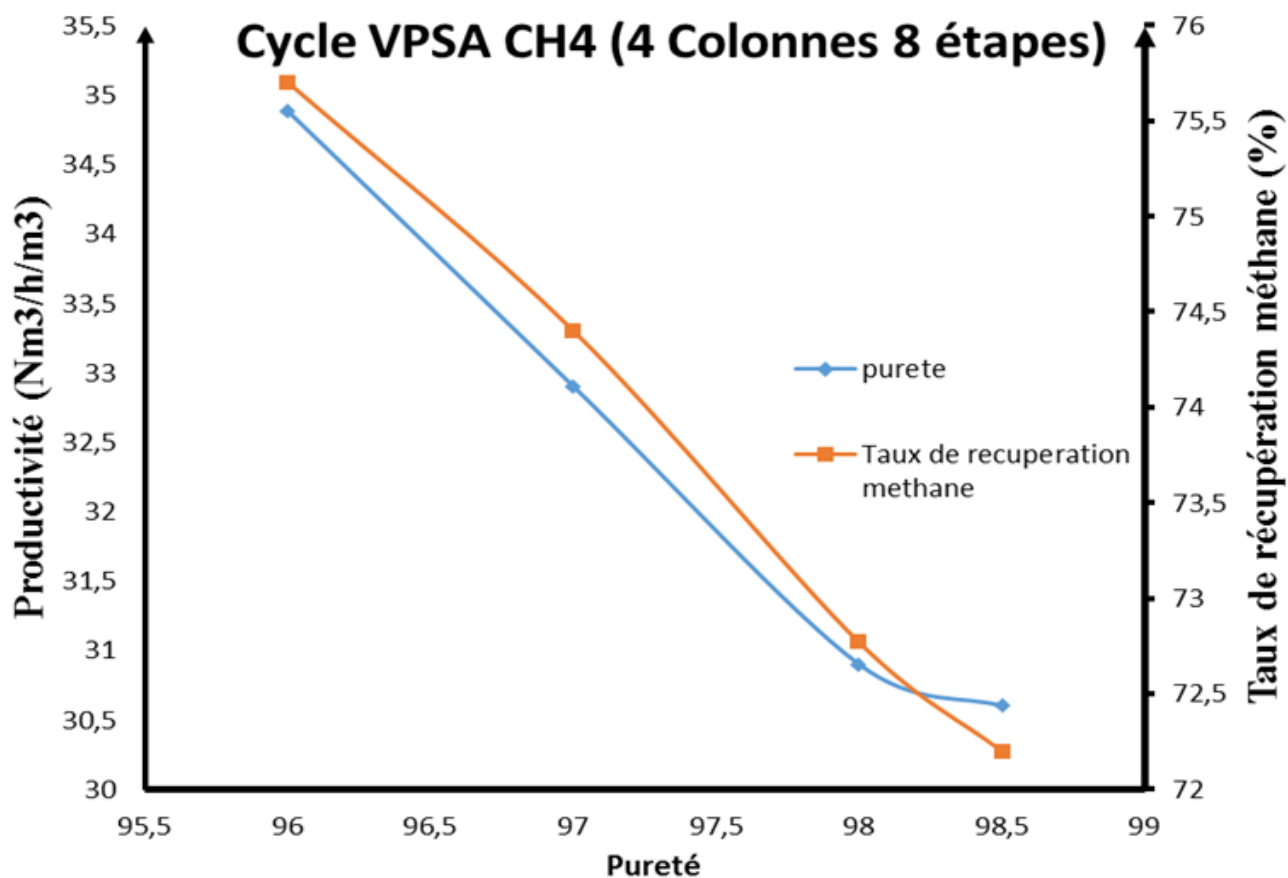


Figure 3. 18 : Impact de la pureté sur la productivité et le taux de récupération du méthane pour un cycle à 4 lits et Pads = 8 bara et Pdes = 0,5 bara

9.3.4. Durée de cycle

Après avoir fixé les pressions d'adsorption et de désorption à 8 bara et 0,5 bara respectivement, le taux de récupération du méthane n'est au mieux que de 74%, ce qui insuffisant dans l'optique d'une production industrielle. Les pertes dans les étapes de purge sont rédhibitoires.

Tout en conservant les quatre lits, la première stratégie consiste à étudier l'effet de la durée des étapes. Le premier test consiste à étudier l'effet de durée des étapes de purge BD1 et BD2. Le Tableau 3.10 résume les conditions choisies ainsi que les performances calculées. Les simulations montrent que le gain de taux de récupération du méthane n'est pas significatif, voire même il y a une perte significative de méthane (2,7%) avec des cycles très courts.

P ads (bara)	P des (bara)	Pureté en méthane	durée BD1&BD2 (s)	Taux de récupération méthane (%)	Productivité (Nm ³ /h/m ³)	Débit (Nm ³ /h)	Énergie spécifique (kWh/Nm ³)	Durée de cycle (s)
8	0,5	97	50/135	74,6	30,6	652	0,307	740
8	0,5	97	46/124	74,4	32,9	701	0,307	680
8	0,5	97	40/100	73,53	37,7	804	0,31	560
8	0,5	97	35/90	71,9	39,8	850	0,311	500

Tableau 3. 10 : Évolution du taux de récupération du méthane en fonction de la durée du cycle

La deuxième approche consiste à réduire la durée de l'étape de purge BD2 (cf. Tableau 3.11). La durée globale du cycle est donc plus courte. Les résultats montrent que le gain de taux de récupération du méthane n'est pas significatif (cf. Tableau 3.11), voire même il y a une perte (2%) avec des cycles très courts.

P ads (bara)	P des (bara)	Pureté en méthane	durée BD1&BD2 (s)	Taux de récupération méthane (%)	Productivité (Nm ³ /h/m ³)	Débit (Nm ³ /h)	Énergie spécifique (kWh/Nm ³)	Durée de cycle (s)
8	0,5	97	46/140	74,11	29,9	641	0,307	744
8	0,5	97	46/124	74,4	32,9	701	0,307	680
8	0,5	97	46/100	73,9	37,03	789	0,309	584
8	0,5	97	46/80	72,214	40	854	0,311	504

Tableau 3. 11: Évolution du taux de récupération du méthane en fonction de la durée du BD2

La durée de l'étape de purge BD1 est alors modifiée (cf. Figure 3. 12). Les résultats montrent que le gain de taux de récupération du méthane n'est pas significatif (cf. Tableau 3.12) de l'ordre de 1%

P ads (bara)	P des (bara)	Pureté en méthane	Durée BD1&BD2 (s)	Taux de récupération méthane (%)	Productivité (Nm ³ /h/m ³)	Débit (Nm ³ /h)	Énergie spécifique (kWh/Nm ³)	Durée de cycle (s)
8	0,5	97	56/124	75	31,89	680	0,307	720
8	0,5	97	50/124	74,7	32,5	694	0,307	696
8	0,5	97	46/124	74,4	32,9	701	0,307	680
8	0,5	97	40/124	74,03	33,5	714	0,308	656
8	0,5	97	36/124	73,8	33,9	724	0,308	640

Tableau 3. 12 :Evolution du taux de récupération du méthane en fonction de la durée du BD1

Avec un cycle à 4 bouteilles et 8 étapes, la performance maximale obtenue permet une récupération de 75% du biométhane pour une énergie spécifique consommée de l'ordre 0,307 kWh/Nm³. Ces performances sont insuffisantes. Nous décidons de modifier le cycle en ajoutant une compression en biométhane.

9.3.5. Cycle avec compression biométhane (4 phases, 8 étapes)

Le principe consiste à rediriger une partie de biométhane produit durant l'étape ADS2 de la colonne 1 et de l'injecter dans la colonne 4 durant la phase de compression F1. Ceci devrait aussi permettre de diminuer l'énergie spécifique. La Figure 3.19 schématise ce nouvel enchainement et le Tableau 3.13 les performances obtenues.

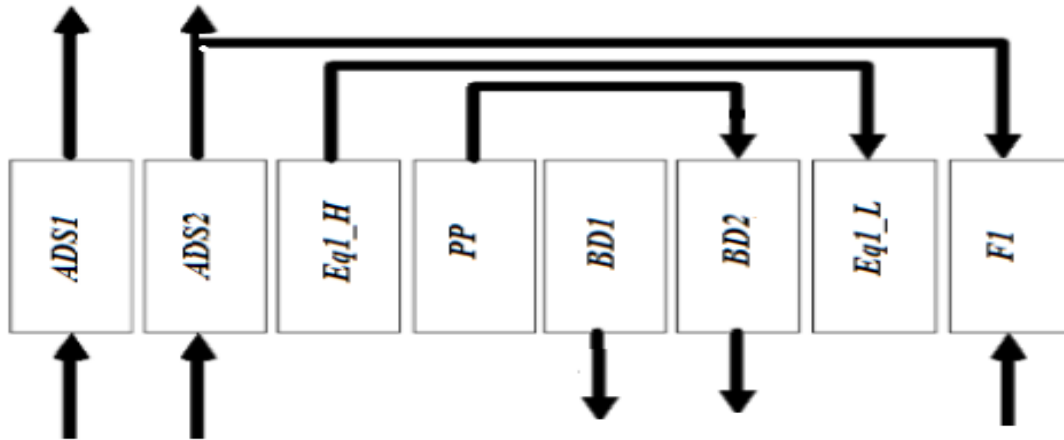


Figure 3. 19: Cycle de référence modifié: recompression biométhane

P_{ads} (bara)	P_{des} (bara)	Recompression (%)	Taux de récupération méthane (%)	Energie (kWh/Nm ³)
8	0,5	2,5	75,22	0,307
8	0,5	5,0	75,22	0,308
8	0,5	7,5	75,02	0,312

Tableau 3. 13: Impact de la recompression biométhane

Les résultats présentés dans le Tableau 3.13 montrent que le gain en taux de récupération du méthane n'est pas significatif. L'énergie spécifique de production de biométhane diminue légèrement (1%).

9.3.6. Ajout d'étapes d'équilibrage

Une troisième stratégie consiste à ajouter un ou deux équilibrages en complément de l'équilibrage déjà présent dans le cycle. Un équilibrage lie une étape d'équilibrage haut à une étape d'équilibrage bas. Rajouter un équilibrage revient à ajouter deux étapes. Ceci entraîne une pression de début de désorption plus faible dans les étapes purge BD1, donc une perte réduite de biométhane. Le passage à deux équilibrages peut se faire en un cycle

de 10 étapes (au lieu de 8 étapes) tout en conservant un système comprenant quatre lits (cf. Tableau 3.14 et Figure 3.20). Ceci est la seconde configuration de cycle testée.

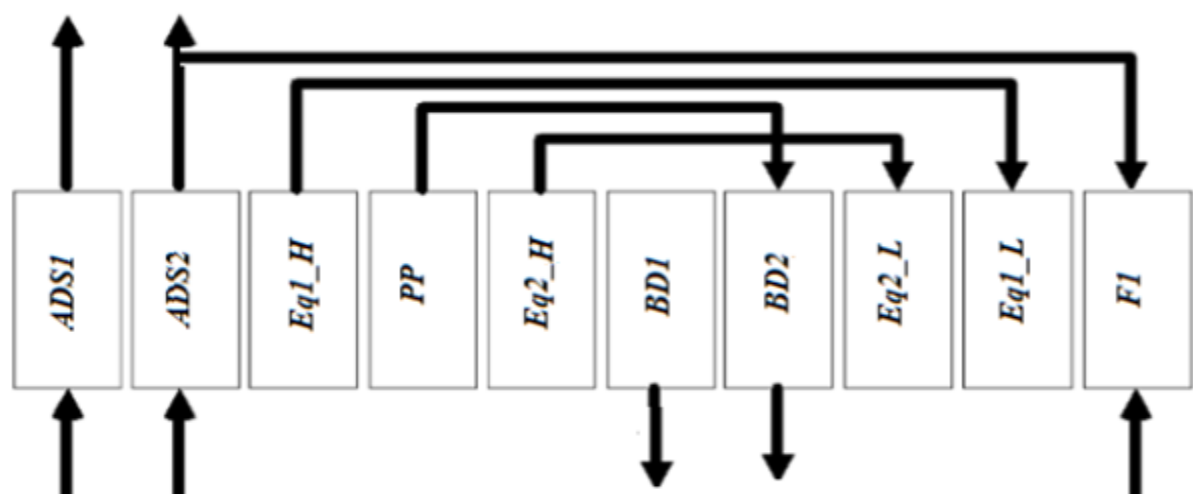


Figure 3. 20 :Cycle de référence modifié: 4 lits-10 étapes

Cycle VPSA_CH4 (4 colonnes 10 étapes)											
colonne 1	ADS1	ADS2	Eq1_H	PP	Eq2_H	BD1	BD2	Eq2_L	Eq1_L	F1	
colonne 2	Eq1_H	PP	Eq2_H	BD1	BD2	Eq2_L	Eq1_L	F1		ADS1	ADS2
colonne 3	BD1	BD2	Eq2_L	Eq1_L	F1		ADS1	ADS2	Eq1_H	PP	Eq2_H
colonne 4	Eq1_L	F1		ADS1	ADS2	Eq1_H	PP	Eq2_H	BD1	BD2	Eq2_L

Tableau 3. 14 : Cycle de référence modifié: 4 lits 10 étapes : séquence des étapes pour chaque colonne

La simulation (cf. Figure 3. 21) montre que l’ajout d’un deuxième équilibrage nous permet de gagner 3% de biométhane récupéré pour une énergie spécifique consommée qui demeure à 0,3 kWh/Nm³.

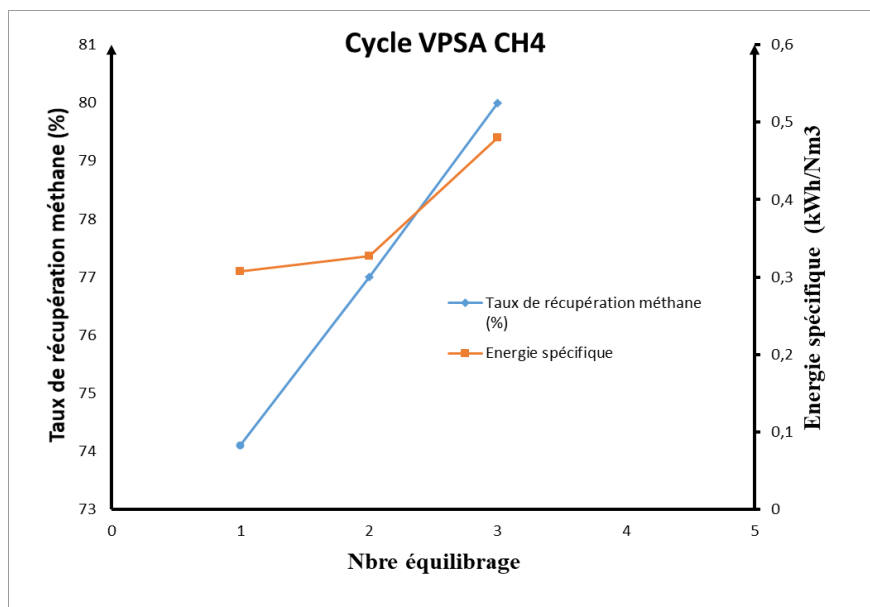


Figure 3. 21: Impact du nombre d'équilibration sur le taux de récupération du méthane

L'avantage du second recyclage peut être observé dans la fraction de méthane en bas de la colonne durant l'étape BD1 et BD2 (cf. Figure 3.22). On peut observer que durant l'étape de vidange (BD1) la quantité de méthane est plus faible (écart de 8% à la fin de BD1). Cet écart devient plus élevé à la fin de BD2 (12%). Cet écart explique bien le gain de 3% en termes de rendement. En effet, la perte en méthane diminue en raison d'une teneur plus faible de méthane en bas de la colonne. Signalons que la quantité de méthane en bas de la colonne pour le cas de cycle à deux équilibrages dépasse pendant quelques instants (au début de l'étape de BD2) celle du cycle avec un seul équilibration 2.

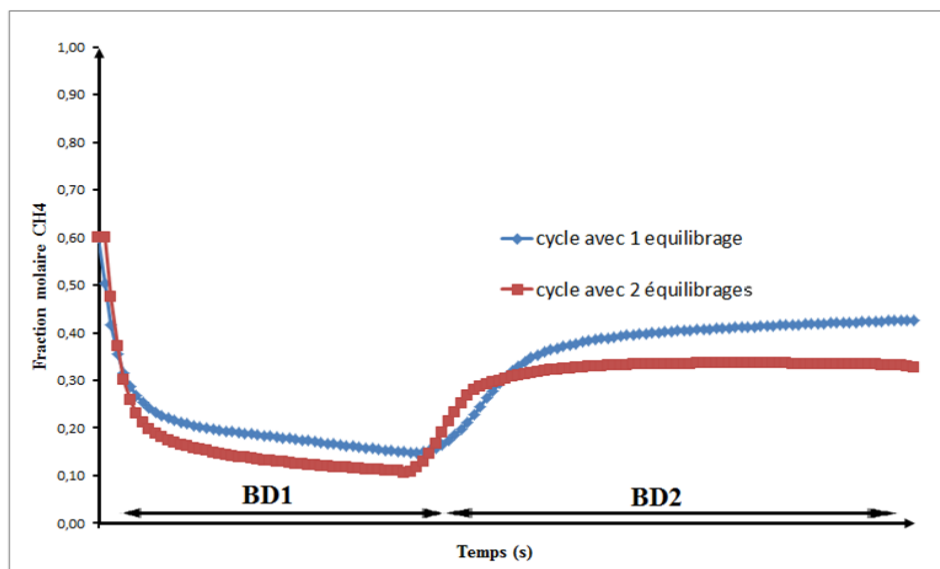


Figure 3. 22 : Fraction de méthane en bas de la colonne durant les étapes de purge (BD1&BD2) pour un et deux équilibrages

Un troisième équilibrage permet de nouveau un gain de 3% de biométhane. En revanche le passage à 3 étapes d'équilibrage entraîne l'ajout d'un lit supplémentaire dans le système PSA (cf. Figure 3.24). Le cycle contient au minimum 12 étapes (troisième configuration de cycle testée). Le taux de récupération de biométhane (80%) demeure insuffisant, et l'énergie spécifique ($0,48 \text{ kWh/Nm}^3$) dépasse nettement l'objectif cible de $0,35 \text{ kWh/Nm}^3$.

Continuer d'ajouter des équilibrages au-delà de 3 n'est pas raisonnable car la mise en œuvre devient plus complexe, le nombre de bouteille s'accroît (la productivité décroît ainsi) et le coût du système sera plus élevé. De plus, c'est le taux de récupération qui est la performance la plus éloignée de la valeur visée., car avons déjà une énergie spécifique consommée proche de ce qui est désiré Nous conservons 3 équilibrages et l'étape suivante consiste à optimiser le cycle avec un autre critère visant l'amélioration significative du taux de récupération du méthane.

10. Mise en place du cycle optimisé avec recyclage

L'analyse du cycle montre que 20 % du méthane est perdu durant les deux étapes de purge avec un cycle composé de trois équilibrages. La perte est plus importante durant l'étape de purge 2. L'idée consiste à minimiser les pertes durant cette étape et donc d'étudier la possibilité de recycler une quantité de gaz de purge. Ce flux riche en CO_2 doit être injecté en fond de colonne afin de remplacer le méthane déjà adsorbé dans les étapes précédentes de production et ainsi maximiser sa récupération.

10.1. Mise en place d'un recyclage de gaz de purge

Plusieurs configurations ont été étudiées dans la littérature (Delgado, J. A. et al 2011) (Reinhold, H. E. et al) (Olajossy, A et al 2003) (Knaebel, K. S 2012). (i) recyclage à flux léger (LR) (ii) recyclage à flux lourd (HR) (iii) recyclage à double flux (LR et HR). La littérature rapporte que le cycle comportant une étape de recyclage HR a tendance à être le plus performant. (Lutfi Erden et al 2018) a repris ces travaux. Il a testé trois variantes du recyclage lourd pour étudier l'impact de recyclage du gaz de purge pour la séparation de méthane et d'azote avec un cycle composé de 4 étapes pour deux colonnes. (cf. Figure 3. 23).

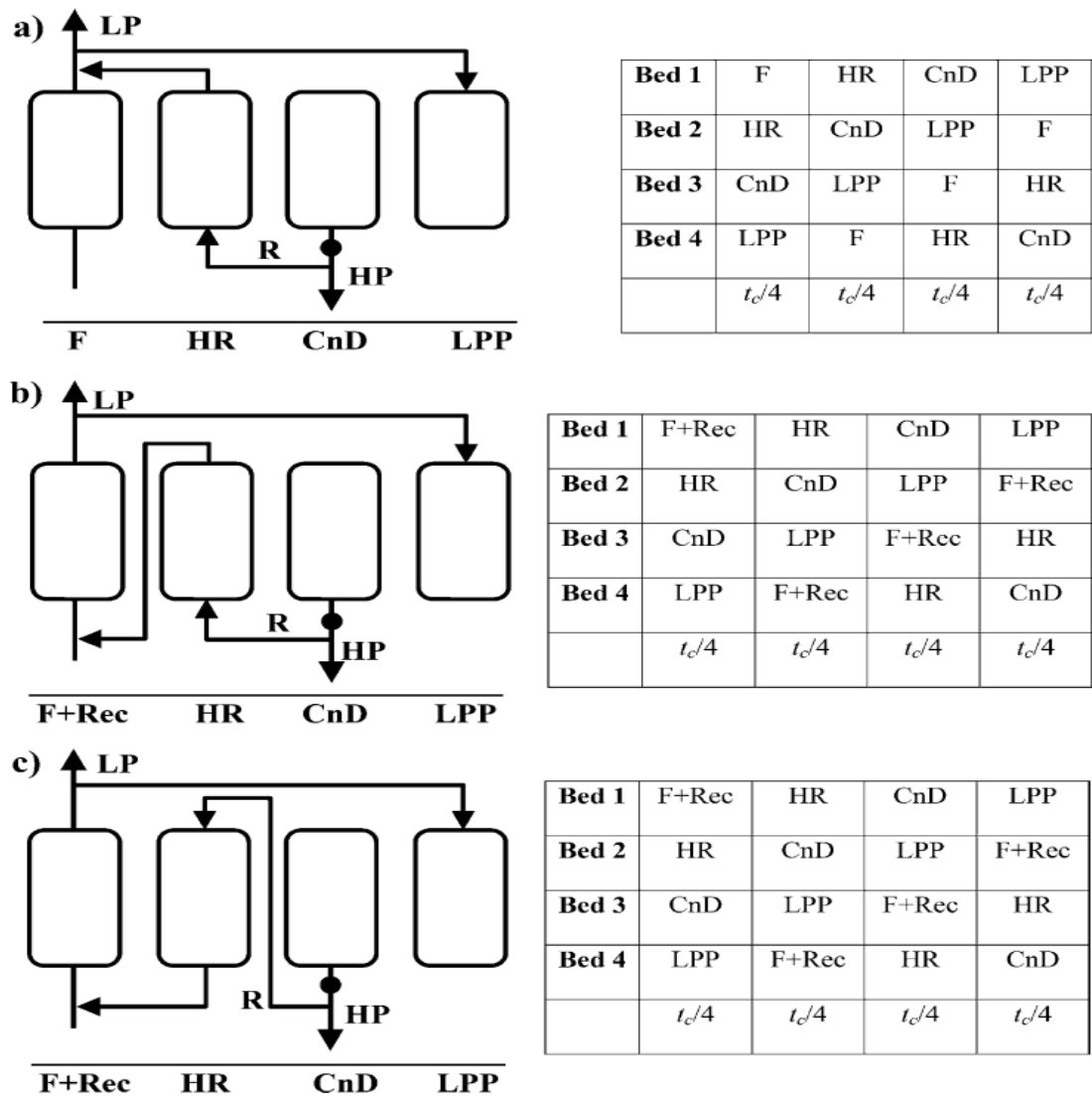


Figure 3. 23 : Cycle avec recyclage a)HEHR b) HEHR- Rec c)LEHR- Rec pour la séparation CH₄/N₂ (Lutfi Erden et al 2018)

Ces trois cycles VPSA comprenaient toutes les étapes suivantes : alimentation (F), reflux (HR), dépressurisation à contre-courant (CnD) et pressurisation (LPP). Ces trois cycles PVSA ne diffèrent que par la manière dont l'étape du reflux lourd (HR) est effectuée. Les simulations ont montré qu'il était effectivement possible de produire du CH₄ à haute pureté et avec un taux de de récupération intéressant dans le cas de la troisième configuration LEHR–Rec.

Dans le cas de la séparation méthane / azote considérée par (Lutfi Erden et al 2018), le produit (méthane) sort en bas de colonne car il est le composé le plus adsorbé. Notre cas est inverse puisque c'est l'impureté (CO₂) qui sort en bas de la colonne. Cette situation élimine la troisième configuration. La seconde configuration présente

une productivité plus faible car le recyclage se fait au travers de deux colonnes. Nous conservons donc la première configuration de (Lutfi Erden et al 2018).

Le cycle de 12 étapes est étendu à 15 étapes en ajoutant :

- Une étape d'adsorption (ADS3-ref) qui reçoit une fraction du gaz de purge,
- Une étape de temps mort (TM) pour maintenir les cinq bouteilles en phase,
- Une étape de pressurisation (F2) afin d'accroître la modularité du cycle.

Notre cycle (quatrième configuration étudiée) est ainsi composé de 5 colonnes. La Figure 3. 24 montre les différentes connexions entre les colonnes (nouvelles étapes et flux associés signalés par la couleur verte) et le Tableau 3.15 l'enchaînement des étapes pour chaque bouteille. Le cycle devant plus complexe, nous détaillons ci-après les 5 phases et les 15 étapes.

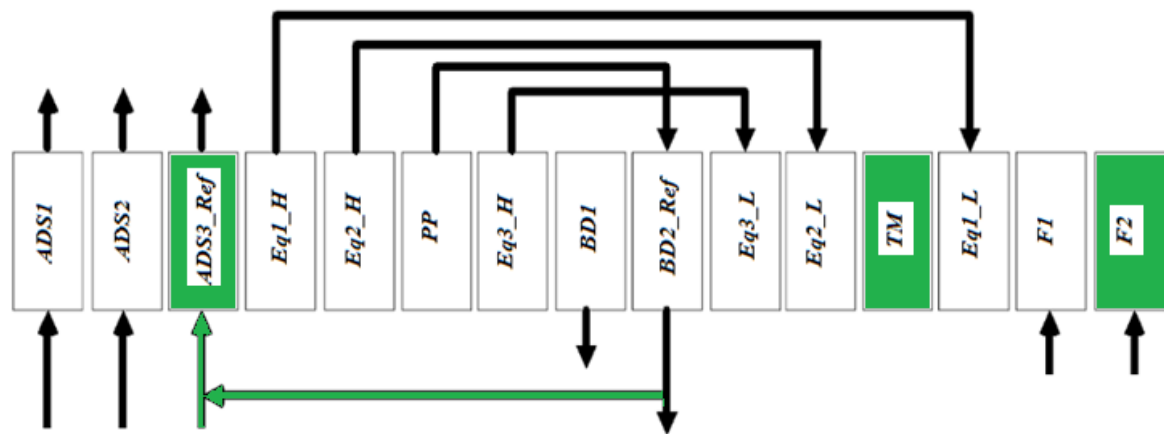


Figure 3. 24:Cycle 3 équilibrages : 5 colonnes et 15 étapes

Cycle VPSA_CH4 (5 colonnes 15 étapes)															
colonne 1	ADS1	ADS2	ADS3_Ref	Eq1_H	Eq2_H	PP	Eq3_H	BD1	BD2_Ref	Eq3_L	Eq2_L	TM	Eq1_L	F1	F2
colonne 2	Eq1_H	Eq2_H	PP	Eq3_H	BD1	BD2_Ref	Eq3_L	Eq2_L	TM	Eq1_L	F1	F2	ADS1	ADS2	ADS3_Ref
colonne 3	Eq3_H	BD1	BD2_Ref	Eq3_L	Eq2_L	TM	Eq1_L	F1	F2	ADS1	ADS2	ADS3_Ref	Eq1_H	Eq2_H	PP
colonne 4	Eq3_L	Eq2_L	TM	Eq1_L	F1	F2	ADS1	ADS2	ADS3_Ref	Eq1_H	Eq2_H	PP	Eq3_H	BD1	BD2_Ref
colonne 5	Eq1_L	F1	F2	ADS1	ADS2	ADS3_Ref	Eq1_H	Eq2_H	PP	Eq3_H	BD1	BD2_Ref	Eq3_L	Eq2_L	TM

Tableau 3. 15 :Nouveau cycle 5 lits 15 étapes: séquence des étapes pour chaque colonne

10.2. Description du cycle

Considérons la colonne 1 pour décrire le cycle (Cf. Figure 3. 24) :

PHASE 1 PRODUCTION comprenant les étapes suivantes :

- Production : ADS 1
- Production : ADS 2
- Production : ADS3_Ref

Ce sont trois étapes d'adsorption. Le temps de cette phase pour un fonctionnement en plein régime est de (160 s).

- Pour les étapes ADS1 et ADS2 : La bouteille Numéro 1 est alimentée avec le gaz à purifier comprimé à 8 bara par le bas, le gaz circule de bas en haut.
- Durant l'étape ADS3_Ref une partie de l'off gaz (riche en dioxyde de carbone) de la bouteille numéro 3 durant l'étape de Blow down 2 (BD2_REF) est réinjectée dans la bouteille numéro 1 pour pressuriser l'adsorbeur et pousser les fronts des impuretés dans la colonne

PHASE 2 : Equilibrage comprenant les étapes suivantes :

- 1^{er} Équilibrage : Eq1_H
- 2^{ème} Équilibrage : Eq2_H
- Dépressurisation Purge-Provide : PP

1^{er} et 2^{ème} Équilibrages :

- La bouteille 1 est fermée en bas et ouverte en haut
- Méthane pur sort par le haut
- La bouteille 1 est connectée aux bouteilles 3 et 4 par le haut.
 - Bouteille 1 est dans l'étape 1^{er} Équilibrage alors que Bouteille 4 est dans l'étape 3^{ème} Recompression
 - Bouteille 1 est dans l'étape 2^{ème} Équilibrage alors que Bouteille 3 est dans l'étape de 2^{ème} Équilibrage bas.

Dépressurisation Purge-Provide :

- Le gaz circule de bas en haut dans la bouteille 1 fermée en bas, ouverte en haut et connectée à la bouteille 2 qui entame son élution.
- La bouteille 2 se dépressurise jusqu'à la pression intermédiaire fixée à 2.7-3 bara en envoyant du gaz encore riche en méthane pur dans la bouteille 2.

PHASE 3 : REGENERATION comprenant les étapes suivantes

- 3^{ème} équilibrage Eq3_H
- Blow down1 : BD1
- Blow down2 reflux : BD2_Ref

3^{ème} Équilibrage :

- La première bouteille est fermée en bas et ouverte en haut, le méthane sortant par le haut de la bouteille 1 est injecté dans la deuxième bouteille.

Blow down 1 :

- Etape à contre-courant. Le gaz circule de haut en bas de la bouteille. On dépressurise la bouteille jusqu'à la pression de régénération en évacuant le gaz par le bas de la bouteille, le haut étant fermé.
- Une partie des impuretés se désorbe et est évacuée vers l'extérieur.

Blow down 2 :

- Le méthane provenant de l'étape Purge-Provide de la bouteille 5 est injecté en haut de la colonne pour pousser les impuretés.
- Le gaz sortant par le bas de la bouteille 3 constitue l'autre partie des impuretés
- Une partie de cet off gas sera pressurisée et réinjecté dans la quatrième colonne durant l'étape d'adsorption 3_reflux (ADS3-Ref) pour pousser le front de méthane vers le haut

PHASE 4 : RECOMPRESSION 1 comprenant les étapes suivantes :

- 1^{ère} Recompression par équilibrage : Eq3_L
- 2^{ème} Recompression par équilibrage : Eq2_L
- Isolation / Temps Mort

1^{ère} et 2^{ème} Recompressions par équilibrage :

- Le méthane arrive dans la bouteille par le haut, le bas étant fermé. Autrement dit, la bouteille reçoit à contre-courant le méthane provenant de la bouteille 5 (en étape de 3^{ème} Équilibrage.) et le méthane provenant de la bouteille 4 (en 2^{ème} équilibrage).

Isolation / Temps Mort :

- La bouteille 1 est isolée. Les vannes sont fermées en bas et en haut.
- La bouteille 1 attend la fin de l'étape ADS3_Ref de la bouteille 2 pour entamer le dernier équilibrage.

PHASE 5 : RECOMPRESSION 2 comprenant les étapes suivantes

- 3^{ème} Recompression par équilibre Eq1_L
- 1^{ère} Recompression par alimentation biogaz : F1
- 2^{ème} Recompression par alimentation biogaz : F2

3^{ème} Recompression par équilibre :

- La bouteille 1 reçoit à contre-courant de méthane provenant de la bouteille 2 durant l'étape de 1^{er} Équilibre. Pendant cet équilibre, le méthane arrive dans la bouteille par le haut, le bas étant fermé.

1^{ère} et 2^{ème} Recompressions par alimentation biogaz :

- La colonne fermée en haut, reçoit en co-courant le biogaz pressurisé à 8 bara.

Désormais il est possible de définir pour chaque étape les conditions aux limites (cf. Tableau 3.16)

	Bottom of the column (z=0)	Top of the column (z=L)
ADS1 & ADS2	$C_i = \frac{y_{feed,i} P}{RT}$	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$
	$T = T_{feed}$	$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$
	$P = 8 \text{ bara}$	$P = (\text{valve cv Reg.})$
ADS3_Ref	$C_i = \frac{\text{Ratio}_{recy} y_{BD2ref,i} P}{RT}$	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$
	$T = T_{feed}$	$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$
	$P = 8 \text{ bara}$	$P = (\text{valve cv Reg.})$
Eq1_H & Eq2_H & Eq3_H & PP	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$
	$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$	$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$
	$\left. \frac{\partial P}{\partial z} \right] = 0$	$P = (\text{valve cv Reg.})$

BD1	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$
	$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$	$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$
	$P = 1.013 \text{ bara}$	$\left. \frac{\partial P}{\partial z} \right] = 0$
BD2-ref	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$	$C_i = \frac{y_{PP,i} P}{RT}$
	$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$	$T = T_{pp}$
	$P = 0.5 \text{ bara}$	$P = (\text{valve cv Reg.})$
TM	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$
	$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$	$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$
	$\left. \frac{\partial P}{\partial z} \right] = 0$	$\left. \frac{\partial P}{\partial z} \right] = 0$
Eq1_H & Eq2_H & Eq3_H	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$	$C_i = \frac{y_{Eq_H,i} P}{RT}$
	$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$	$T = T_{Eq_H}$
	$\left. \frac{\partial P}{\partial z} \right] = 0$	$P = (\text{valve cv Reg.})$
F1&F2	$C_i = \frac{y_{feed,i} P}{RT}$	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$
	$T = T_{feed}$	$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$
	$P = 8 \text{ bara}$	$\left. \frac{\partial P}{\partial z} \right] = 0$

Tableau 3. 16 : Conditions aux limites pour chaque étape du cycle

10.3. Fixation des paramètres de régulation

Pour maintenir la pression d'adsorption à 8 bara, la pression de désorption à 0,5 bara ainsi qu'une perte de charge de 0,005 bar entre les différentes étapes d'équilibrage, les variables de commande sont ajustées par simulation. Les valeurs obtenues pour le cas d'un cycle avec 60% de recyclage sont rapportées dans le Tableau 3.17.

Régulation	Paramètre à contrôler	N. étape	Consigne	Paramètres commandés	Valeur
1	Pression	9	0,5 bara	debit de pompe a vide	500
2	percee	--	3%	debit d'alimentation	599Nm ³ /h
3	Pression	1	8 bara	CV_V3	27.1
4	Pression	2	8 bara	CV_V3	27.3
5	Pression	3	8 bara	CV_V3	15.9
6	perte de charge	4	0,005	CV_V4	10.8
7	perte de charge	7	0,05	CV_V4	12,3
8	Pression	8	1,15	CV_V2	65,6
9	Pression	15	8 bara	CV_V1	27
10	perte de charge	5	0,05	CV_V4	17,8
11	Pression	6	3	CV_V4	3,2

Tableau 3. 17 : Valeur des paramètres de commande du cycle optimisé

L'état stationnaire cyclique est atteint après environ 600 cycles.

10.4. Impact de la quantité recyclée

Une étude paramétrique de l'impact du taux de recyclage du gaz de purge sur la récupération du méthane pour une pureté fixe (97%) est réalisée. La Figure 3. 25 représente l'évolution du taux de récupération de méthane et de la productivité selon le pourcentage recyclé et le Tableau 3.18 regroupe les valeurs de performance.

N° Essais	P _{ads} (bara)	P _{des} (bara)	Durée de cycle (s)	Ratio de recyclage (%)	Pureté méthane (%)	Taux de récupération méthane (%)	Productivité (Nm ³ /h.m ³)	Débit biogaz (Nm ³ /h)	Energie spécifique (kWh/Nm ³)
1	8	0,5	725	0	97	80,0	22,3	971	0,48
2	8	0,5	725	10	97	81,1	21,9	906	0,45
3	8	0,5	725	20	97	83,0	21,5	846	0,42
4	8	0,5	725	30	97	84,8	21,3	790	0,41
5	8	0,5	725	40	97	87,3	21,0	730	0,38
6	8	0,5	725	50	97	89,4	20,6	669	0,36
7	8	0,5	725	60	97	91,5	19,9	599	0,33
8	8	0,5	725	70	97	93,5	18,7	513	0,31
9	8	0,5	725	80	97	95,0	16,0	396	0,28

Tableau 3. 18 : Impact de la fraction recyclée de gaz de purge sur le taux de récupération et sur la productivité

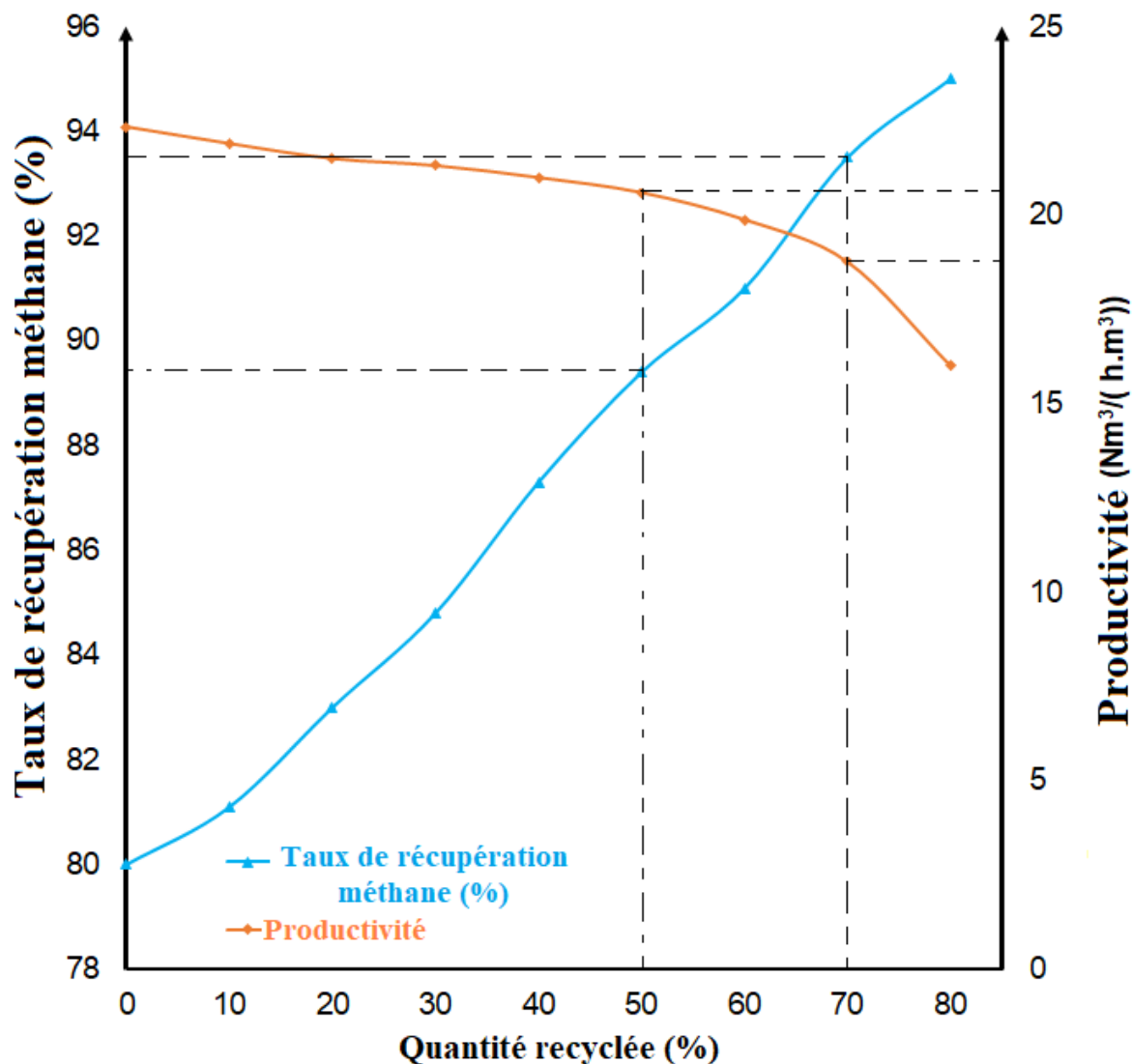


Figure 3. 25 : Impact de la quantité recyclée sur le taux de récupération du méthane et la productivité

Un gain de méthane récupéré de 2 % est obtenu pour chaque fraction de 10% supplémentaire recyclée. Cet accroissement est quasiment linéaire (de 80% à 95%) sur toute la plage de taux de recyclage. Dans le même temps, la consommation d'énergie spécifique décroît. En revanche la productivité du méthane (et le débit de biogaz traité) diminuent car le débit de gaz recyclé se substitue au débit d'alimentation. Les ratios de recyclage optimaux offrant de bons compromis entre la récupération du méthane et la productivité tout en conservant une consommation d'énergie spécifique suffisamment faible (au maximum 0,35 kWh/Nm³) et un débit de biogaz important (au moins 500 Nm³/h) se situent entre 50 et 70 %. Ainsi, la récupération du méthane varie de 89,4 à 93,5% et la productivité du méthane de 20,6 à 18,7 Nm³/(h.m³). Pour ces deux raisons, une valeur de 60% de recycle de gaz de purge est retenue.

Les Figures 3.26 et 3.27 présentent le profil de pression ainsi que les fractions molaires en dioxyde de carbone et en méthane en bas de la colonne respectivement pour les cas sans recyclage et avec 60% de recyclage du gaz de purge.

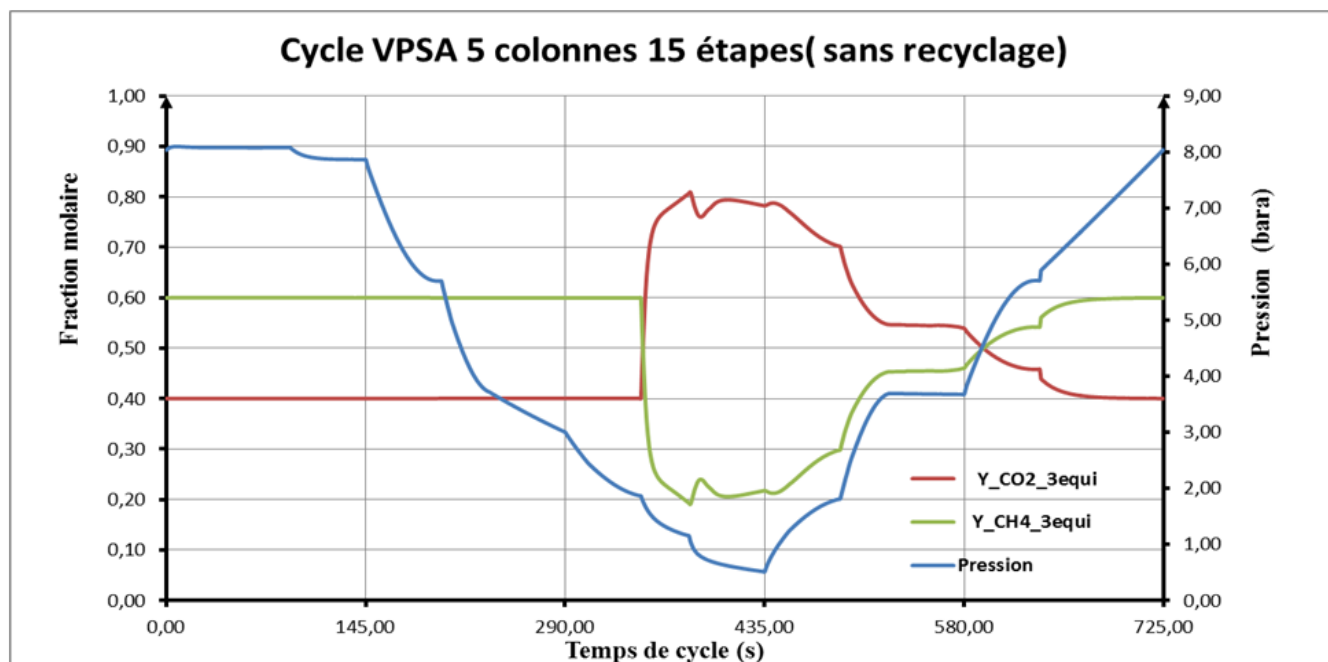


Figure 3. 26 : Evolution en bas de la colonne au cours d'un cycle de la pression (bleu), de la fraction molaire de méthane (vert) et du dioxyde de carbone (rouge).

Comme le montrent ces figures, le profil de pression est le même dans les deux cas, puisque la pression est régulée. La fraction molaire de méthane en bas de la colonne à la fin de l'étape ADS3_Ref diminue de 60% à 20% grâce au recyclage du gaz de purge provenant de l'étape de purge BD2_Ref de la colonne 3.

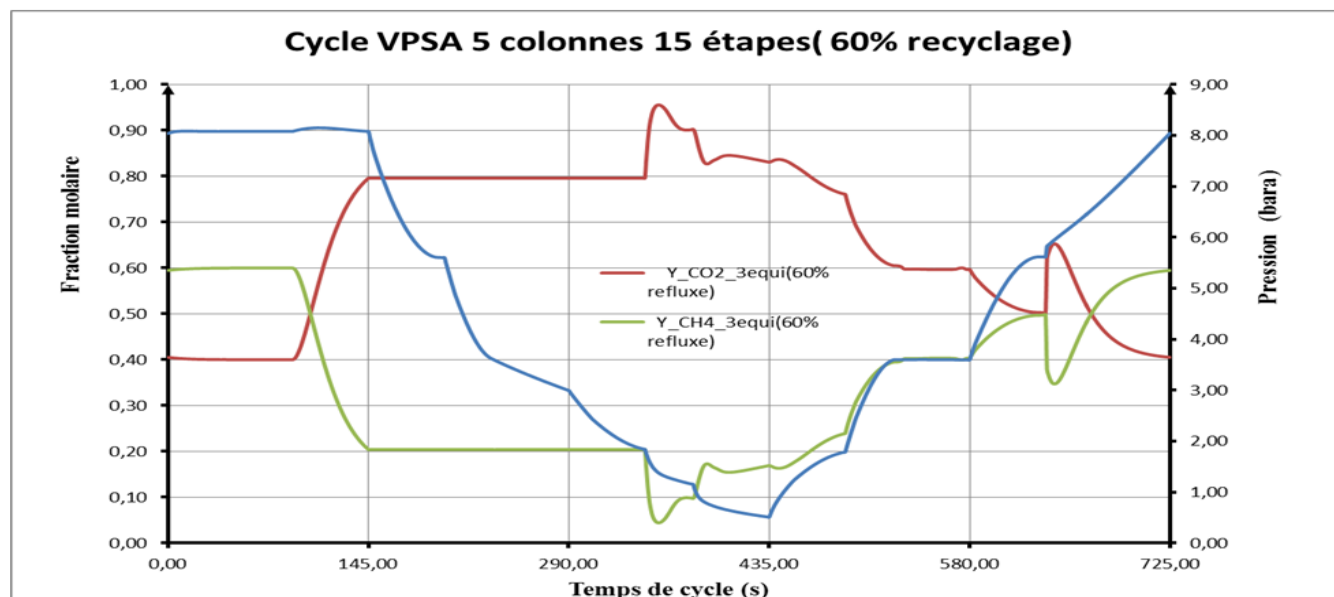


Figure 3. 27 : Evolution au cours d'un cycle de la pression (bleu), de la fraction molaire de méthane (vert) et du dioxyde de carbone (rouge) en bas de la colonne.

Les avantages du recyclage du gaz de purge peuvent être observés sur la Figure 3. 28. Au début de l'étape de purge (BD1), la fraction de méthane en bas de la colonne est inférieure de 40 % lorsque le recyclage est mis en œuvre. Cette différence diminue progressivement jusqu'à 12 % au début de l'étape BD2_Ref. Le méthane contenu dans le gaz sortant de la colonne en BD1 et partiellement en BD2 est perdu. Dans le recyclage, la teneur en méthane dans ces flux gazeux est bien moindre, expliquant ainsi un taux de récupération plus important.

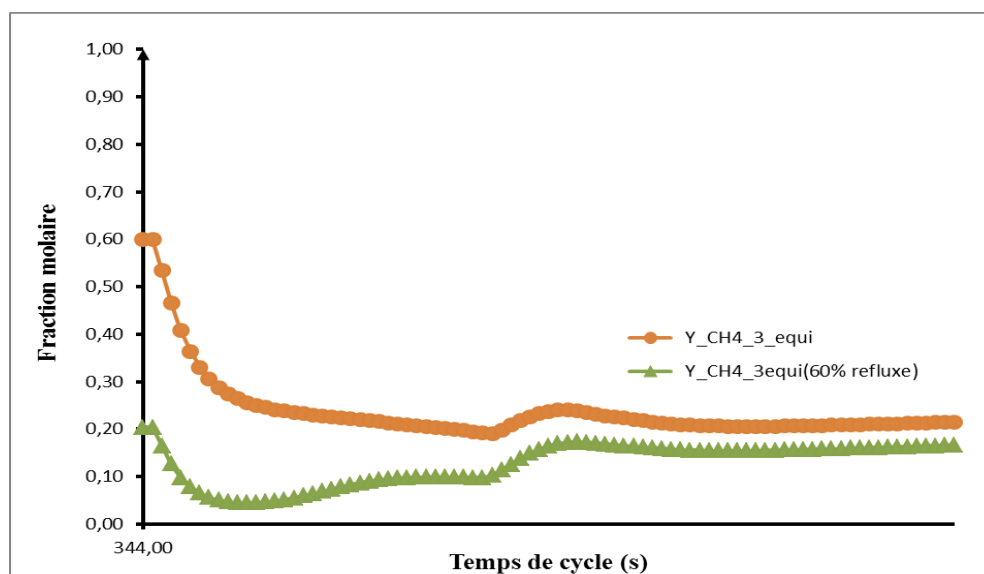


Figure 3. 28 : Fraction de méthane en bas de la colonne durant les étapes de purge (BD1&BD2_Ref)

En recyclant 60 % du gaz de purge (riches en CO_2), le dioxyde de carbone pousse le méthane déjà adsorbé durant les étapes d'adsorption ADS1 et ADS2 d'adsorption vers le haut. La perte totale de méthane se produit au cours de ces deux étapes de purge BD1 et BD2_Ref. C'est pour cela la diminution de la composition en méthane durant ces étapes améliore la récupération du méthane.

Les profils de température à trois positions axiales différentes dans la colonne ($z = 0,5\text{m}$; 1m et 2m) avec et sans recyclage sont présentés dans les figures 3.29a et 3.29b respectivement. Les variations de température sont similaires en haut de la colonne quelle que soit la configuration.

Pendant les étapes d'adsorption, la température a augmenté de 15K par rapport à la valeur initiale, en particulier autour de $z=1\text{ m}$ ($z/l=0,4$), ce qui correspond à la quantité maximale de dioxyde de carbone adsorbée. Comme prévu, la température a diminué pendant les étapes de régénération.

Le niveau de température est plus élevé avec le recyclage, car la quantité de dioxyde de carbone adsorbée est plus importante.

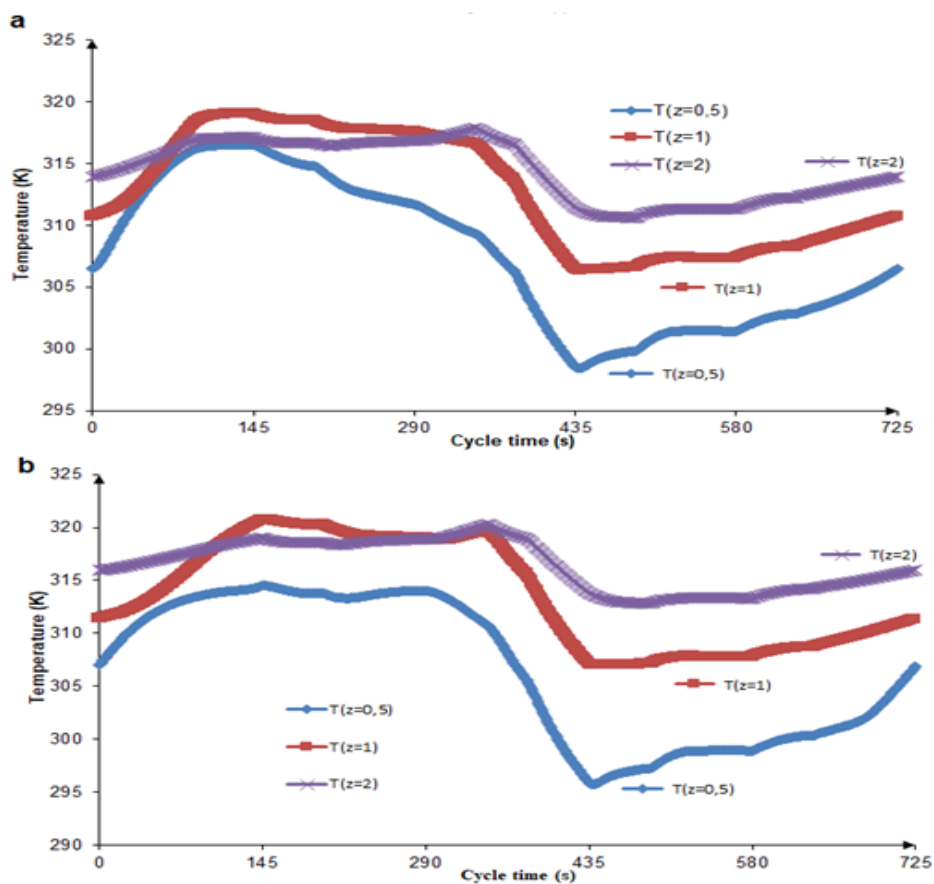


Figure 3. 29: Profil de la température à différentes hauteurs dans la colonne a) sans recyclage b) 60% de recyclage

La Figure 3. 29 présente l'évolution de la température dans différentes positions de la colonne avec et sans recycle. On peut observer que les variations de température sont similaires en haut de colonne quelle que soit la configuration. En revanche, le profil de température en bas de colonne ($z = 0,5\text{m}$) est plus bas en présence de recycle. Cette situation est favorable pour l'adsorption du CO_2 .

La quantité adsorbée de méthane à la fin de chaque étape en fonction de la position axiale avec ou sans recyclage sont présentées respectivement dans les figures 3.30a et 3.30b.

L'augmentation du méthane adsorbé dans l'adsorbant avec la position axiale reflète la composition du gaz dans la colonne qui est de plus en plus pure. Les profils du méthane sont assez similaires pour les deux configurations. La quantité maximale de méthane absorbée est plus élevée avec le recyclage (20,4 Ncc/g au lieu de 19,5 Ncc/g) en tête de colonne. C'est l'inverse en bas de colonne (8,5 Ncc/g au lieu de 11.5 Ncc/g). Ainsi l'évolution de la quantité maximale adsorbée le long de la colonne est plus prononcée en présence du recyclage.

Le résultat assez inattendu est l'absence de variation du méthane adsorbé entre les étapes. Ceci signifie qu'à l'état d'équilibre cyclique, le méthane déjà adsorbé sur le CMS ne se désorbe pas pendant l'étape de régénération. Nous avons pu constater que ce résultat avait déjà été rapporté par (Santos et al. 2011) dans une situation similaire (procédé VPSA avec une pression de désorption de l'ordre de 0.1 bara en utilisant du CMS pour la purification du biogaz). Cependant, la quantité adsorbée est dix fois plus élevée dans notre étude puisque la vitesse d'alimentation est vingt fois plus faible (0,1 cm/s au lieu de 2,3 cm/s).

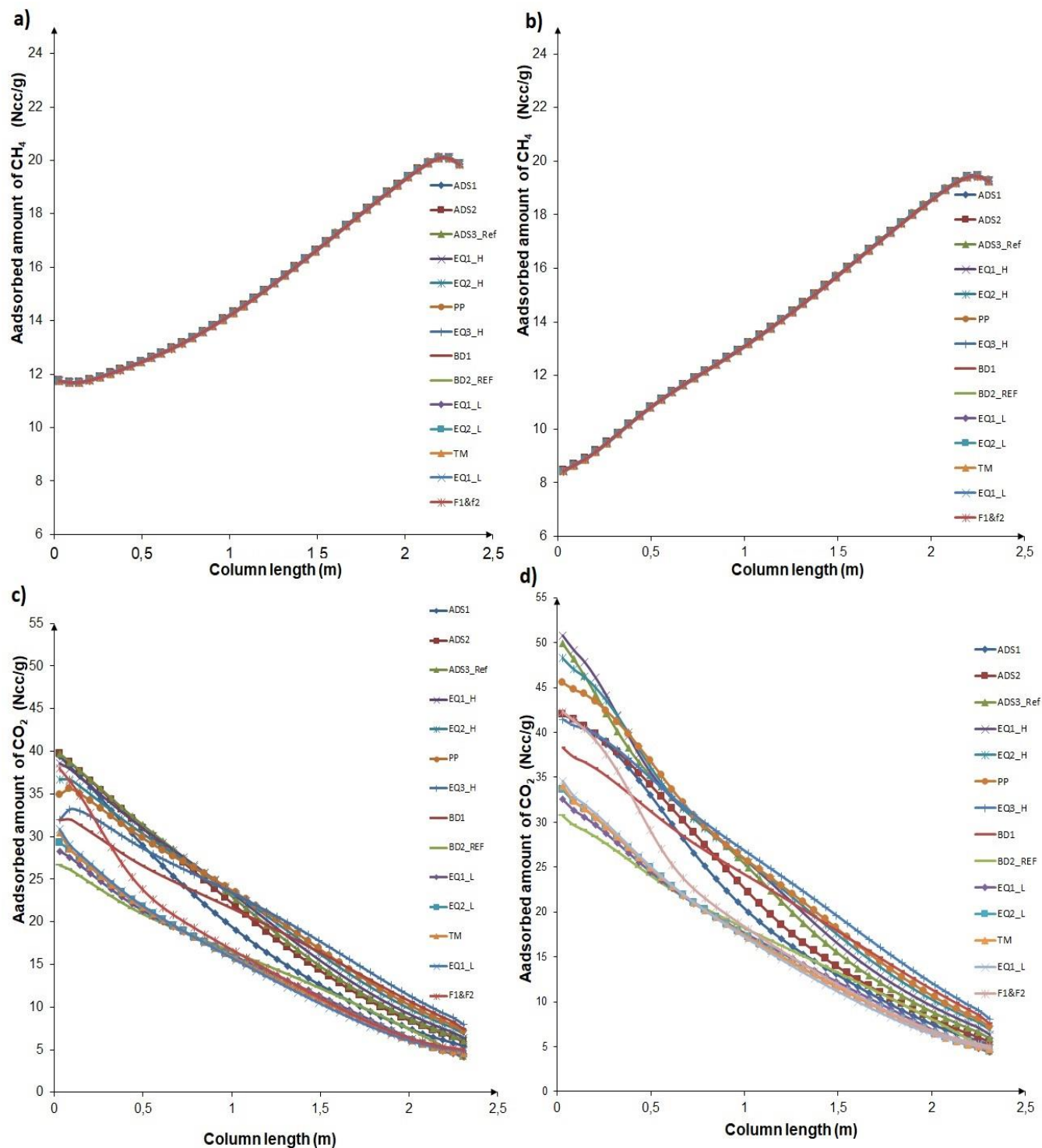


Figure 3.30: Quantité adsorbée de méthane et de dioxyde de carbone à la fin de chaque étape en fonction de la position axiale a) Quantité de CH_4 adsorbée sans recyclage b) Quantité de CH_4 adsorbée avec 60% de recyclage c) Quantité de CO_2 adsorbée sans recyclage d) Quantité de CO_2 adsorbée avec 60% de recyclage

Les figures 3.30.c et 3.30.d montrent la quantité de dioxyde de carbone adsorbée à la fin de chaque étape sans et avec recyclage, respectivement. Il est clair que le profil d'adsorption du CO₂ est inversé avec celui du méthane. Les valeurs les plus élevées de CO₂ adsorbé se trouvent en bas de la colonne. Contrairement au CH₄, les variations de la quantité de CO₂ adsorbé entre les étapes sont importantes, ce qui reflète la plus grande capacité cinétique de ce composant à s'adsorber et à se désorber avec cet adsorbant. On peut également noter que la mise en œuvre du recyclage augmente les variations des quantités adsorbées le long de la colonne et d'une étape à l'autre. C'est au cours de l'étape ADS3-Ref de fin de production dans le cycle que la quantité de CO₂ adsorbée en bas de la colonne est à son maximum. Cette valeur est plus élevée de 12 Ncc/g avec le recyclage ce qui justifie la baisse de quantité de méthane adsorbé en bas de la colonne (cf. Figure 3. 30b). En contrepartie, on remarque qu'à la fin des étapes de purge (BD2_ref) la quantité de CO₂ adsorbée est légèrement plus élevée avec le recyclage (différence de + 2.2 Ncc/g) ce que signifie que le CMS désorbe moins de CO₂. En effet avec la même capacité de désorption il faut un peu plus de durée de purge pour désorber la quantité supplémentaire adsorbée (12 Ncc/g).

Des simulations supplémentaires (Figure 3.31) ont été réalisées en utilisant un niveau de pression de désorption plus faible (0.1bara) pour les étapes BD1 et BD2_ref afin de voir son impact sur le profil de quantité de méthane adsorbé. L'impact de ce paramètre de fonctionnement n'a pas été significatif sur le profil de quantité adsorbé de méthane à la fin de chaque étape, seule la quantité maximale de méthane adsorbé a été diminuée à 17,8 Ncc/g. Cela signifie que même avec une pression de désorption de 0,1 bara la désorption du méthane du CMS n'est pas grandement améliorée. Enfin notons que la diminution de la pression de désorption accroît significativement le taux de récupération de méthane à 97%. Cela s'accompagne aussi d'un accroissement de l'énergie spécifique de production de bio méthane (0,56 kWh/Nm³).

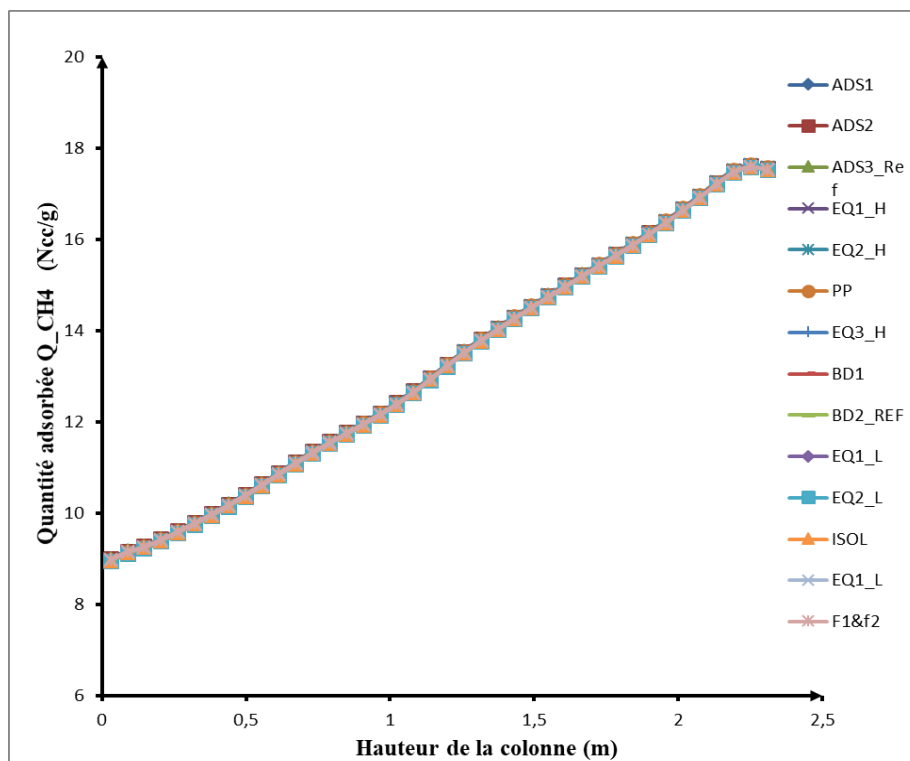


Figure 3. 31: Quantité adsorbée de méthane à la fin de chaque étape en fonction de la position axiale (cycle optimisé mais comprenant une pression de désorption de 0,1 bara au lieu de 0,5 bara)

11. Impact de la composition initiale

A ce stade d'optimisation réalisée sur un mélange modèle CH_4/CO_2 60/40 molaire nous avons voulu évaluer l'impact de la composition du mélange initial sur les performances du cycle optimisé à quinze étapes.

Plusieurs compositions ont été testées. La plage de pourcentage de méthane dans le mélange à purifier s'étend de 40% à 80%, soit +/- 20% autour de la situation retenue pour l'optimisation. Les compositions testées ainsi que les performances obtenues sont reportées dans le Tableau 3.19. La pureté du produit est toujours fixée à 97%. La durée du cycle est maintenue à 725 sec.

Cycle VPSA_CH ₄ (5 colonnes, 15 étapes , 3 équilibrages)								
Num_essai	Composition de biogaz		Pureté	Taux de récupération méthane (%)	Productivité (Nm ³ /h/m ³)	Débit	Énergie spécifique (kWh/Nm ³)	durée de cycle
	%CO ₂	%CH ₄						
1	20	80	97	90,5	34,8	1000	0,406	725
2	30	70	97	90,6	26,2	780	0,39	725
3	40	60	97	91,5	19,88	599	0,33	725
4	50	50	97	91,3	13,7	387	0,31	725
5	60	40	97	88	7,7	175	0,28	725

Tableau 3. 19 : Impact de la composition initiale du biogaz sur les performance du cycle optimisé

Pour un mélange plus riche en méthane que la référence (60%), le taux de récupération est quasiment constant, à un pourcent près. Bien évidemment la productivité est accrue en raison d'une alimentation plus concentrée, ce qui permet d'accroître significativement le débit alimentaire. L'énergie relative dépensée augmente.

Pour un mélange appauvri en méthane, la séparation devient plus difficile. Ceci entraine une baisse significative du taux de récupération, une chute de la productivité et par voie de conséquence du débit à traiter. En corollaire, l'énergie relative dépensée diminue très significativement.

12. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la séparation de biométhane par adsorption en utilisant une approche boîte noire pour optimiser le fonctionnement de procédé PSA. La simulation repose sur un modèle dynamique 1D non isotherme développé en FORTRAN. Les équations aux dérivées partielles (EDP) du système, décrites dans la section 1, ont été discrétisées par la méthode des différences finies. Le sous-programme DLSODE (Double precision Livermore Solver for Ordinary Differential Equation) a été utilisé pour résoudre le système. L'hypothèse de diffusivités microporeuses constantes du méthane et du dioxyde de carbone utilisées pour cette étude de simulation comme première approximation pour l'étude de criblage du cycle devrait être revue à un stade ultérieur avec un modèle plus détaillé.

Pour établir cette optimisation, une série des simulations ont été réalisées tout en gardant les mêmes paramètres de dimension de la colonne (taille, volume d'adsorbant et compositions) et en faisant varier les paramètres opératoires (pression, cycle, étapes). Quatre critères de performance ont été calculés. Le premier critère qui est la pureté du gaz produit a été fixée à 97%, car c'est la teneur minimale d'injection dans le réseau français. Le taux de récupération de biométhane et l'énergie spécifique du cycle sont les deux critères cibles et ont été fixés à 92% minimum et 0,35 kWh/Nm³h maximum respectivement, dans le cas d'une optique de production industrielle. La productivité du cycle a été considérée et discutée dans l'optique d'une faisabilité industrielle.

Quatre configurations de cycle ont été nécessaires pour atteindre l'objectif des performances compatibles pour une opération industrielle. La figure 3.32 présente l'évolution des deux critères cibles de performance. Le rectangle vert hachuré représente des performances souhaitées pour une mise en œuvre industrielle.

La première configuration adoptée a été de débiter par un cycle de référence à 4 colonnes et une étape d'équilibrage, ce qui couramment étudié dans la littérature. La démarche a consisté d'ajuster les variables d'opération progressivement, une à une. Les deux premières variables investiguées ont été les pressions d'adsorption et de désorption. Elles ont été fixées à 8 bara et 0,5 bara respectivement pour maintenir une énergie spécifique de cycle inférieure à 0,3 kWh/Nm³. La modification des durées des étapes du cycle ainsi que la connexion entre les différentes étapes s'est traduit par un très faible gain (+0.8%) sur le taux de récupération. Cette configuration ne permet pas d'aller au-delà d'une récupération de 74.5%, ce qui demeure faible par rapport à d'autres technologies de séparation telle que la séparation membranaire. Une modification de configuration a alors été nécessaire.

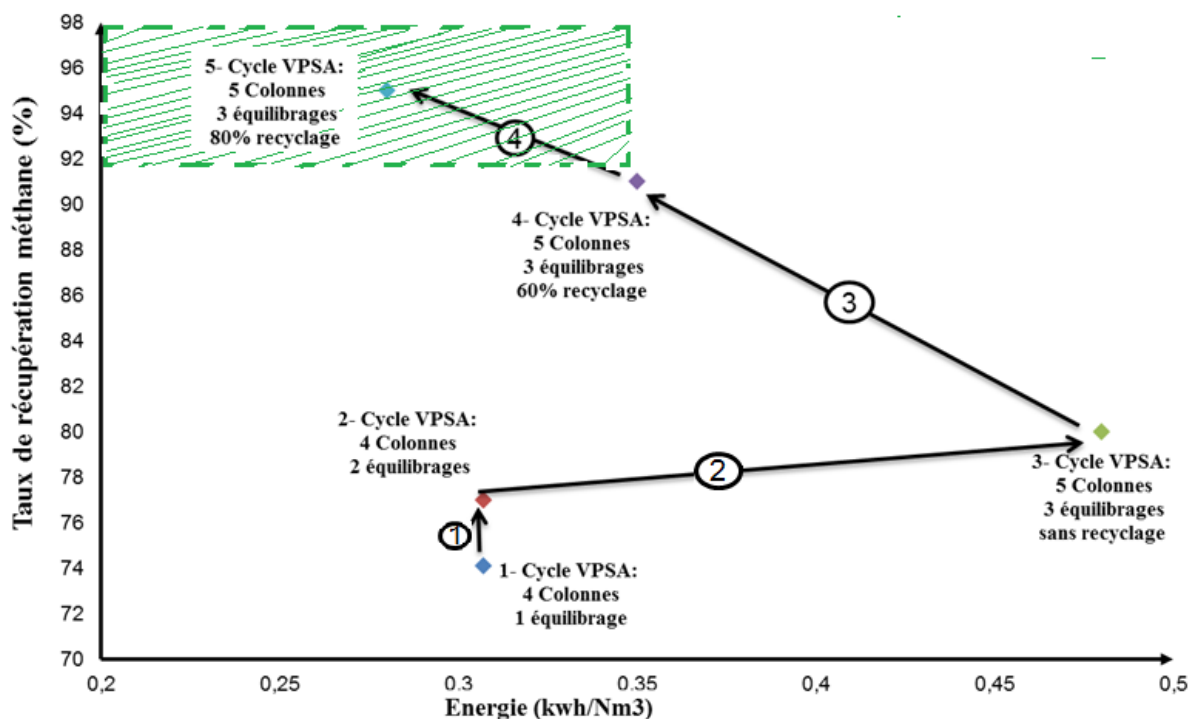


Figure 3. 32: Evolution de performance de cycle VPSA en fonction de la configuration adoptée (zone verte hachurée : performances souhaitées pour une mise en œuvre industrielle)

La stratégie a été d'inclure une seconde étape d'équilibrage à plus basse pression en complément de l'équilibrage déjà présent dans le cycle de référence, afin de limiter la perte de biométhane durant l'étape de purge (chemin ①). Ce passage de 8 à 10 étapes, toujours en conservant quatre colonnes constitue la seconde configuration. Ceci a permis un gain de 2.5% du taux de récupération, tout en maintenant le même niveau d'énergie spécifique. Ce gain demeure insuffisant.

L'ajout d'étapes d'équilibrage supplémentaires (chemin ②) permet d'accroître le taux de récupération, mais cela implique d'ajouter une cinquième colonne dès lors que trois équilibrages sont utilisés. Ajouter des équilibrages successifs permettre d'accroître encore ce taux de récupération, mais au détriment d'une complexité accrue du cycle, d'une baisse de la productivité et d'un surcoût économique et probablement énergétique. Trois équilibrages et cinq colonnes sont raisonnables d'un point de vue technologique, mais les performances de cette troisième configuration sont loin d'être atteintes. Notons que ces modifications se sont traduites par une dégradation significative de l'énergie spécifique qui atteint 0,47 kWh/Nm³.

L'analyse du cycle avec 3 équilibrages a montré que 20 % du méthane perdu survient durant les deux étapes de purge, en particulier la seconde réalisée à plus faible pression. Pour minimiser les pertes durant cette étape, une modification partielle du cycle a été réalisée : une quantité importante de gaz de purge riche en CO_2 est injectée en fond de colonne dans la dernière période de production, pour libérer le méthane adsorbé et assurer ainsi une plus grande saturation en CO_2 de l'adsorbant. Cette modification (chemin ③) a été très profitable puisqu'un gain de 2% de méthane récupéré est obtenu pour chaque fraction de 10% supplémentaire recyclée. Ce recyclage se substitue au débit alimentaire, et cela impacte la productivité du cycle. Le compromis entre un taux de récupération suffisant et une productivité acceptable est atteint pour un recycle de 60% de la seconde purge du cycle. Cette quatrième configuration de cycle optimisé comportant 5 colonnes, 3 équilibres et un recyclage de gaz de purge permet d'atteindre quasiment les performances cibles. Cette configuration permet de traiter des débits de gaz (de l'ordre de $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$) au moins dix fois supérieurs aux débits retenus dans la littérature ces dernières années (Augelletti et al. 2017b; Canevesi et al. 2019; Canevesi et al. 2018b), Ces débits à traiter couplés aux performances obtenues sont suffisants pour envisager de déployer cette technologie dans un contexte industriel

Une courte étude d'impact de la composition du gaz alimentaire démontre que ce cycle demeure robuste pour la production d'un gaz purifié de qualité « Grid » avec des performances raisonnables. Les principales caractéristiques de configuration (5 colonnes, 3 équilibrages, recyclage d'au moins la moitié de la seconde purge) seront à conserver pour des teneurs différentes. Des ajustements mineurs seront à réaliser.

La poursuite d'une optimisation serait de s'orienter vers une étude de stratification d'adsorbants (couches successives) tout en conservant le volume d'adsorbant. La capacité d'adsorption pourrait être accrue au détriment de la productivité. Cela revient à passer d'un régime d'adsorption purement cinétique à un régime combinant la séparation cinétique et la séparation à l'équilibre.

Chapitre 4: Fronts de percée dans une colonne remplie de grains (billes inertes): Étude expérimentale et simulations 3D avec OpenFOAM

1. Introduction

L'évaluation et l'optimisation des performances des procédés de séparation PSA passe nécessairement par une phase d'étude numérique, en raison du nombre important de paramètres influents sur les performances.

Malgré les progrès et l'évolution des outils de simulation des procédés, les procédés de séparation par adsorption sont décrits dans la plupart du temps par des simulateurs 1D « maisons » ou commerciaux tels que Simbad, Prosim Dac, Aspen Adsorption et gProm. Quelques études ont été faites pour simuler en bidimensionnel (2D) numériquement les procédés de séparation par adsorption (Ben-Mansour et al. 2017; Mohamadinejad et al. 2003; Wang et al. 2009)

Les simplifications associées à la modélisation des mécanismes de transfert de masse et d'énergie dans la colonne d'adsorption, appliquées dans ces logiciels, tels que (i) hypothèse d'équilibre thermique entre le gaz et le grain, (ii) négligence d'un profil de concentration et de température dans la direction radiale dans la colonne, et (iii) le nombre des corrélations utilisées dans les simulateurs usuels 1D, décrivant le phénomène de transfert pendant les différentes conditions opératoires, permettent de simuler rapidement la dynamique de l'adsorption en utilisant moins d'équations. Cependant la validité de ces corrélations et de ces hypothèses simplificatrices posent toujours des questions auprès des chercheurs. C'est pour cela qu'il apparaît important de développer un modèle numérique multi-échelle (colonne / grain / cristal), tridimensionnel (3D) pour estimer la limite de ces hypothèses et la précision des corrélations.

La colonne remplie d'extrudés ou billes d'adsorbant de dimension caractéristiques de l'ordre du millimètre est représentée dans les modèles 1D comme un milieu homogène caractérisé par un taux de vide du lit d'adsorbant et un taux de vide des extrudés ou billes composant le lit comme décrit dans le chapitre 1.

L'objectif de ce chapitre est (i) d'établir les bases pour la simulation directe appliquée à l'écoulement et à l'échange de matière dans une colonne remplie de billes d'adsorbant (ii) de mettre en place un outil de simulation numérique pertinent pour apporter des améliorations aux différents corrélations utilisés pour caractériser l'écoulement et les transferts couplés de la masse et chaleur pendant les différentes étapes du procédé de séparation par adsorption par une représentation plus réaliste de la colonne remplie d'adsorbant.

La modélisation s'inscrit dans une logique de cascade d'échelles en lien avec les approches expérimentales ou numériques développées par ailleurs à l'échelle de l'extrudé ou bille d'adsorbant. Dans ces

simulations CFD en présence de particules, la morphologie du lit fixe doit être aussi réaliste que possible, ce qui entraîne des défis supplémentaires. Malgré ces défis, la représentation réaliste de la colonne reste critique pour faire la connexion entre les différentes échelles dans la colonne.

Les méthodes basées sur l'image fournissent des informations plus ou moins directes sur la morphologie du lit. Plusieurs techniques apparues récemment dans la littérature (rayons gamma, imagerie par résonance magnétique (IRM), (Baker et al. 2011; Das et al. 2018; Flaischlen and Wehinger 2019) indiquent que le traitement des images réelles d'un lit d'adsorbant souffre d'une grande dépense de temps et l'équipement spécial requis pour la numérisation. De plus, la transition entre les particules solides et l'espace libre est cartographiée sans frontière claire, ce qui nécessite un algorithme pour définir précisément les limites de la particule. Face à ces difficultés nous avons opté pour la solution où l'empilement de lit rempli de billes d'adsorbant est généré par une approche numérique. La morphologie du lit est donc obtenue par calcul DEM (Discrete Element Modeling) avec le code LMGC90 (Dubois et al. 2011).

Nous avons sélectionné OpenFOAM comme outil pour l'implémentation de cet outil de simulation. Pour faciliter la tâche, la démarche adoptée pour le développement consiste alors d'aller étape par étape. La première étape est de simuler le front de percée dans une colonne remplie des grains non absorbants en utilisant une morphologie numérique. Cette simulation nécessite une première validation expérimentale. La seconde étape est de prendre en compte l'interaction grains-fluide en considérant des grains adsorbants ce qui exige la description détaillée des phénomènes mis en jeu aux différentes échelles. De même une validation expérimentale est nécessaire. Par la suite les résultats de simulation serviront à établir des corrélations exprimant le transfert dans la colonne telle que le coefficient de diffusion-dispersion et les coefficients cinétiques d'adsorption. Ces corrélations seront réinjectées après dans le code 1D.

Dans ce chapitre nous proposons de travailler sur la première étape. La première partie se focalise sur les mesures expérimentales de front de percée et de coefficient de dispersion. La seconde partie présente la mise en place de l'outil 3D sous OpenFoam et discute les résultats numériques au regard des résultats expérimentaux.

2. Étude expérimentale

2.1. Matériels et méthodes

2.1.1. Dispositif expérimental

L'expérience consiste à faire circuler un mélange dioxyde de carbone / Hélium (CO_2/He) à travers un lit de billes inerte (billes de verre non poreuses) disposées dans un cylindre et à observer l'évolution de front de matière dans le lit. Le CO_2 est considéré comme le traceur, tandis que He joue le rôle de gaz porteur.

La Figure 4.1 présente le dispositif opératoire. À l'entrée du système, deux régulateurs de débit permettent de contrôler le débit souhaité du gaz porteur (He) et du traceur (CO₂). Une vanne pointeau de mélange permet d'ajuster la teneur visée en CO₂. Le réglage de débit est effectué une fois pour toute. Ainsi la concentration mesurée est identique pour tous les essais. Un capteur de pression permet de connaître la pression du mélange gazeux en amont de la colonne. La pression est fixée au moyen du débit du mélange gazeux. Un système de vannes 3 voies permet d'envoyer le gaz soit vers la colonne d'adsorption, soit dans un court-circuit.

Les dimensions de la colonne ainsi que les caractéristiques des billes et des gaz figurent dans le tableau 4.1. Des thermocouples ont été placés en amont et en aval de la colonne. La température d'entrée est mesurée au plus proche de l'entrée effective du mélange gazeux dans le lit. Cette information de température est utilisée pour déterminer le débit réel à partir du débit exprimée dans les conditions standards (en Nl/min). Deux prises de pression en amont et en aval de la colonne permettent de connaître la perte de charge apparente dans le système (circuit de tuyaux compris). En sortie de colonne, un analyseur de gaz en continu EasyLine EL3020 de marque ABB associé à un photomètre à infrarouge Uras26 permet de mesurer et d'enregistrer en continu la concentration en CO₂. L'effluent gazeux est ensuite évacué par une hotte d'aspiration.

Caractéristiques du dispositif expérimental	
Nature & forme des particules	Billes de verre (de diamètre d 3 mm ou 9 mm)
Volume(l)	1,198
Diamètre intérieur de colonne D (mm)	5,31
D/d : Diamètre colonne / diamètre bille (bille 9mm/bille mm)	5,9 (pour la bille de diamètre 9 mm) 17,6 (pour la bille de diamètre 3 mm)
Hauteur colonne (cm)	540
H/d Hauteur colonne / diamètre bille	60 (pour la bille de diamètre 9 mm) 180 (pour la bille de diamètre 3 mm)
Gaz vecteur	Helium cadre Alphagaz 2 (CO ₂ = 0.1 ppm)
Gaz analysé	CO ₂
Teneur mesurée en CO ₂ (ppm)	455,2 (±1%)
Teneur visée en CO ₂ (ppm)	450,0 (±1%)

Tableau 4. 1 : Caractéristiques du dispositif expérimental

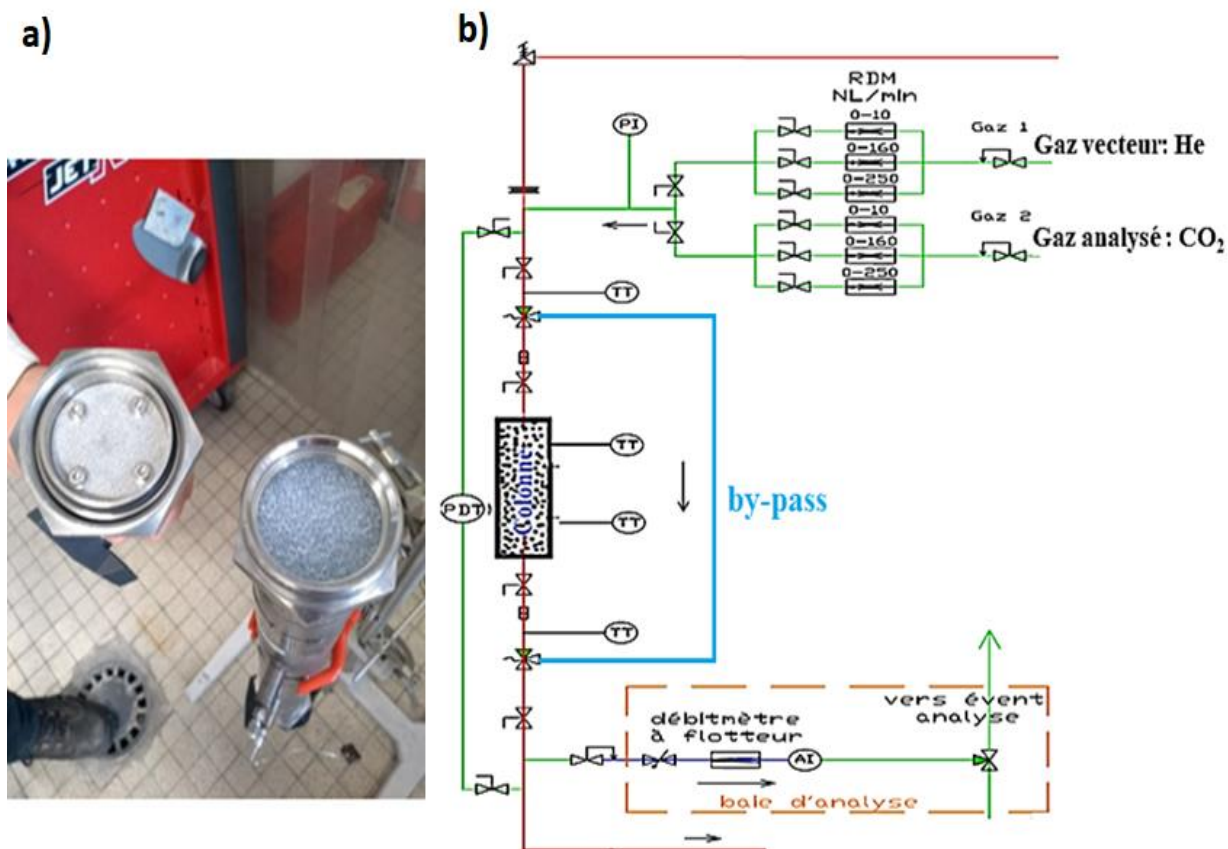


Figure 4. 1 : Dispositif expérimental (a) Photographie de la colonne (b) schéma PID du montage

2.1.2. Protocole de mesure et conditions opératoires

La procédure conduite pour chaque essai de mesure du front de percée est :

1. A l'aide du gaz vecteur, la pression en amont de la colonne est fixée. Le gaz vecteur traverse le lit afin de purger la colonne du traceur. La concentration détectée est égale à zéro.
2. Les vannes trois voies (en amont et en aval de la colonne) sont ouvertes simultanément afin que le gaz vecteur passe dans le by-pass de la colonne. On agit sur la vanne de réglage pour obtenir la concentration visée en traceur dans le mélange gazeux. La concentration à l'analyseur est C_0 . (450 ppm). On s'assure ainsi de la bonne concentration en CO₂ au moyen de l'analyseur situé en aval.
3. Les deux vannes trois voies sont alors basculées et le débit gazeux contenant le mélange He-CO₂ pénètre dans la colonne de manière continue. On applique ainsi un échelon de concentration de CO₂ dans le gaz

alimentant la colonne. L'enregistrement de temps et de la concentration en CO₂ en aval de la colonne est lancé. La concentration mesurée chute car du gaz vecteur contenu dans la colonne est poussé par le mélange gazeux. Il y ensuite une remontée progressive de la concentration au fur et à mesure que le mélange gazeux « perce » la colonne.

Les paramètres opératoires à considérer sont : le diamètre des billes, la pression du gaz dans la colonne. Le tableau 4.2 récapitule les différentes conditions opératoires des expériences menées. Les précisions des appareils de mesures sont fournies entre parenthèses, à côté de la valeur mesurée. Le débit est de 10,558 NL.min⁻¹ pour toutes les expériences et la pression est fixée à une valeur comprise dans la gamme de 5 à 20 bara selon l'expérience. Soulignons que les essais n'ont pas été répétés.

	Diamètre de bille (mm)	Débit gazeux (NL/min)	Pression de percée (bar)	Débit réel (l/min)	Vitesse en fût vide (cm/s)	Nombre de Reynolds Re (-)
Exp_1	3	10,558 (±0,2%)	5 (±0,5%)	2,35	1,74	3,47
Exp_2	3	10,558 (±0,2%)	10 (±0,5%)	1,175	0,87	1,74
Exp_3	3	10,558 (±0,2%)	15 (±0,5%)	0,78	0,58	1,16
Exp_4	3	10,558 (±0,2%)	20 (±0,5%)	0,58	0,43	0,86
Exp_5	9	10,558 (±0,2%)	5 (±0,5%)	2,35	1,74	10,4
Exp_6	9	10,558 (±0,2%)	10 (±0,5%)	1,175	0,87	5,2
Exp_7	9	10,558 (±0,2%)	15 (±0,5%)	0,78	0,58	3,47
Exp_8	9	10,558 (±0,2%)	20 (±0,5%)	0,58	0,43	2,6

Tableau 4. 2: Conditions opératoires des différents essais de mesure de temps de percée.

2.2. Exploitation des résultats expérimentaux

2.2.1. Méthodologie

Comme mentionné dans l'objectif, le but de cette étude expérimentale est de réaliser une estimation réaliste du coefficient de dispersion D_l qui dépend de plusieurs paramètres tels que la distribution de la vitesse, et la porosité du milieu.

Dans notre cas le modèle de dispersion est décrit en faisant le bilan de masse du traceur dans la colonne. C'est une équation du type convection-diffusion:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_l \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.1)$$

Avec D_l le coefficient de dispersion, v la vitesse interstitielle dans les pores.

L'étude de la littérature montre que la solution analytique de la courbe de front de percée la plus fréquemment citée (Eq 4.2), dans le cas d'une réponse à un échelon, est celle rapportée par Groebner et Hofreiter, puis par Ogata et Banks, pour un domaine semi-infini (Mohsen and Baluch 1983). Il est important de signaler que cette solution analytique correspond à un échelon parfait dans milieu idéal. Nous sommes conscients que réaliser un échelon parfait est difficile expérimentalement.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - vt}{2\sqrt{D_l t}} \right) + e^{\left(\frac{vx}{D_l} \right)} \operatorname{erfc} \left(\frac{x + vt}{2\sqrt{D_l t}} \right) \right] \quad (4.2)$$

Avec C la concentration à l'instant t , C_0 la concentration initiale du traceur, D_l le coefficient de dispersion, v est la vitesse interstitielle, x la position dans la colonne et t le temps. Notons que v peut-être approximée par $v = \frac{u}{\varepsilon}$ avec u la vitesse en fut vide et ε la porosité moyenne du lit.

Les conditions limites et initiales considérées pour établir cette équation sont les suivantes :

$$C(0, t) = C_0$$

$$C(L, t) = 0$$

$$C(x, 0) = 0$$

2.2.2. Détermination de la porosité interparticulaire moyenne du lit

La porosité volumique est l'ensemble de volume libre dans une matrice solide. Nous nous basons ici dans le cas d'une matrice (ou lit) constituée d'un ensemble de particules non poreuses. Ainsi, le volume libre est seulement interparticulaire. La porosité moyenne d'un lit granulaire correspond à la fraction volumique de vide. Elle se définit comme le rapport entre le volume libre du lit et le volume total du lit. Elle dépend de la forme des grains, du mode de chargement, du rapport entre le diamètre de la colonne D et le diamètre des grains d , ainsi que de nombreux autres paramètres.

La valeur exacte de la porosité ε peut être déterminée expérimentalement en mesurant la masse volumique apparente ρ_b du lit et en connaissant la masse volumique ρ_s des grains de la phase solide.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} \quad (4.3)$$

Les formules proposées dans la littératures pour le calcul de la porosité en fonction du paramètre géométrique D/d , rapport entre le diamètre de la colonne D et le diamètre des grains d , donnent des différences substantielles, même avec des grains de même forme.

Pour des grains de forme sphérique (Pushnov 2006) a déduit une expression empirique, pour un rapport $D/d < 2.4$

$$\varepsilon = A \left(\frac{D}{d} \right)^m e^{n \left(\frac{D}{d} \right)} \quad (4.4)$$

Avec $A = 12.6$; $m = 6.1$; $n = -3.6$

En se basant sur des tests expérimentaux et des données de la littérature, (Pushnov 2006) a proposé en 2006 une deuxième corrélation plus généraliste pour calculer la porosité théorique, cette corrélation est valable pour des rapport $D/d > 2$ et un hauteur $h/d \gg 20$.

$$\varepsilon = \frac{A}{\left(\frac{D}{d} \right)^n} + B \quad (4.5)$$

Où A , B et n sont des constantes dépendant de la forme des grains (cf. valeurs en tableau 4.3).

Forme des grains	Coefficients		
	A	B	n
Sphérique	1.0	0,375	2
Cylindrique	0,9198	0,3414	2
Irrégulière	1,5	0,35	1
Anneaux de Raschig	0,349	0,5293	1

Tableau 4. 3 : Valeurs des coefficients à utiliser dans la formule 4.5 de calcul de porosité (Pushnov, 2006)

A. S. (Pushnov 2006) montre que l'écart moyen de porosité entre les valeurs expérimentales et calculées est de l'ordre de $\pm 5,3\%$ pour les grains sphériques, $\pm 12,9\%$ pour les cylindres.

Pratiquement, pour cette étude, les billes ont été pesées à la fin des expériences et le volume du lit est connu par les dimensions de la colonne. Il est alors aisé de calculer la masse volumique apparente du lit. La masse volumique des billes a été elle aussi estimée par une pesée de cinq billes. La porosité expérimentale est ainsi calculée à l'aide de la formule (4.3).

Le tableau 4.4 regroupe les résultats de mesure de la porosité et les valeurs théoriques issues de la formule (4.5). Les écarts relatifs pour les billes de 3mm et de 9 mm sont de 4.2 % et 3.0% respectivement.

	Billes 3 mm	Billes 9 mm
D/d : Diamètre colonne / diamètre bille	17,7	5,9
Porosité du lit (corrélation 4.5)	0,370	0,400
Porosité du lit (expérimental)	0,355	0,388

Tableau 4. 4 : Calculs et mesures de porosité

2.2.3. Estimation des paramètres

2.2.3.1. Méthodes d'estimation

La bonne estimation des paramètres de transfert de matière est cruciale pour la simulation et l'optimisation des procédés. Deux méthodes ont été rapportées dans la littérature, (i) méthodes des moments, (ii) méthodes de modèles.

Simple à mettre en œuvre, la méthode des moments est la méthode la plus utilisée pour la détermination des coefficients de diffusion axiale et les diffusivités effectives dans les pores à partir d'une expérience. Elle consiste à analyser la concentration à la sortie de colonne, en fonction du temps, suite à l'impulsion (ou échelon) de concentration à l'entrée du lit. Cette technique est particulièrement applicable pour les cas où l'adsorption est négligeable ou lorsque l'isotherme d'adsorption est linéaire. Les moments théoriques (des moments statistiques) sont définis à partir d'une distribution quelconque. Les deux premiers moments sont alors utilisés pour déterminer le temps de rétention ainsi que les paramètres de transfert de masse. Le temps de rétention peut être déterminé à partir du premier moment. Les paramètres de transfert de masse peuvent être obtenus à partir du deuxième moment (Cremasco et al. 2001; Ruthven 1984b; Schneider and Smith 1968; Suzuki and Smith 1971). Cette technique a été utilisée pour les mélanges gazeux (Kumar et al. 1982) et a ensuite été appliquée aux mélanges liquides (Miyabe and Suzuki 1992).

En chromatographie, on dispose généralement de signaux qui sont la concentration en fonction du temps à la sortie de la colonne $C(t)$. Pour une réponse type échelon, le moment d'ordre n autour de l'origine, est défini par l'équation 4.6 (Kolitcheff 2017)

$$\mu_n = \int_0^{\infty} t^{n-1} \left(1 - \frac{C(t)}{C_0} \right) dt \quad (4.6)$$

Avec $C(t)$ concentration en sortie de colonne et C_0 Concentration dans la charge.

(Fahim and Wakao 1982) ont étudié des techniques d'estimation des paramètres de transfert (méthode des moments, méthode des moments pondérés, analyse de Fourier) à partir de mesures des signaux d'entrée et de réponse d'un traceur à travers un lit granulé. (Fahim and Wakao 1982) ont indiqué que le problème de la méthode des moments réside dans la surpondération de la queue et de front du signal dans l'évaluation des moments. Ils ont proposé alors des autres méthodes telles que la méthode des moments pondérés et l'analyse de Fourier pour surmonter ce problème.

L'estimation des paramètres est très délicate car elle est liée à la fois au mesure expérimentales et à la description des modèle théoriques associés. Afin de mesurer correctement ces paramètres il faut tenir compte des volumes morts (volume hors porosité du lit) puisqu'ils contribuent aux moments totaux. La mesure du volume mort peut être faite en faisant l'expérience tout en remplaçant la colonne par un volume négligeable (un conduit fin-tubes capillaires). Ainsi, le volume mort est déterminé directement à partir du premier moment.

Dans le cas où l'adsorption n'est pas linéaire, la méthode de modèle est la plus utilisés, car elle est basée sur la comparaison entre la sortie du modèle et la sortie mesurée. Cette technique consiste définir et minimiser un critère qui est une distance d'état comme dans les moindres carrés. Ceci permet d'obtenir les paramètres optimaux et ainsi avoir un comportement du modèle le plus proche possible de celui du système réel (Kolitcheff 2017). La figure 4.2 montre une représentation schématique de la méthode de modèle.

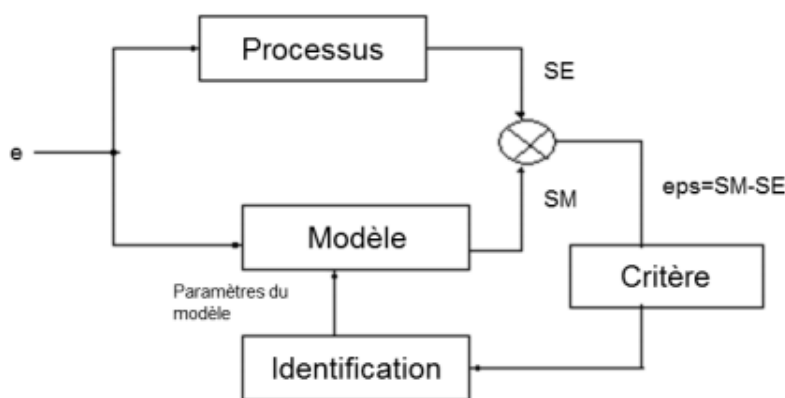


Figure 4. 2 : Représentation schématique de la méthode de modèle (Kolitcheff 2017)

2.2.3.2. Quantification du volume mort

Dans son sens le plus large, le volume mort noté V_m peut être défini comme le volume de phase mobile contenu dans le système à l'extérieur du lit de particules. Dans notre cas, c'est la somme (i) volume entre la vanne d'injection et l'entrée de la colonne (ii) volume entre la sortie de colonne et l'analyseur (iii) le volume du chambre de mesure de l'analyseur. Il ne dépend que de la géométrie de système et du remplissage de la colonne.

La détermination du volume mort V_m est très délicate. La littérature scientifique et les différents auteurs qui ont traité ce sujet, s'accordent sur le fait qu'elles peuvent conduire à des valeurs très différentes (C. Delaurent et al. 2005).

La détermination de V_m consiste à faire la différence du volume total occupé par le gaz dans le système au volume gazeux contenu dans le lit de particules.

Pour éviter les erreurs liées à la détermination du temps de décalage (t_0) on suppose que le volume total occupé par le gaz est le volume de phase mobile qui passe à travers la colonne pour aller d'une extrémité de système à l'autre. Il est égal au débit d'écoulement multiplié par le temps de passage Δt à travers la colonne. Δt est mesuré entre, $t_1 \left(\frac{C}{C_0} = 0.5 \right)$ lors de la descente et $t_2 \left(\frac{C}{C_0} = 0.5 \right)$ lors de la remontée, comme le montre la figure 4.3.

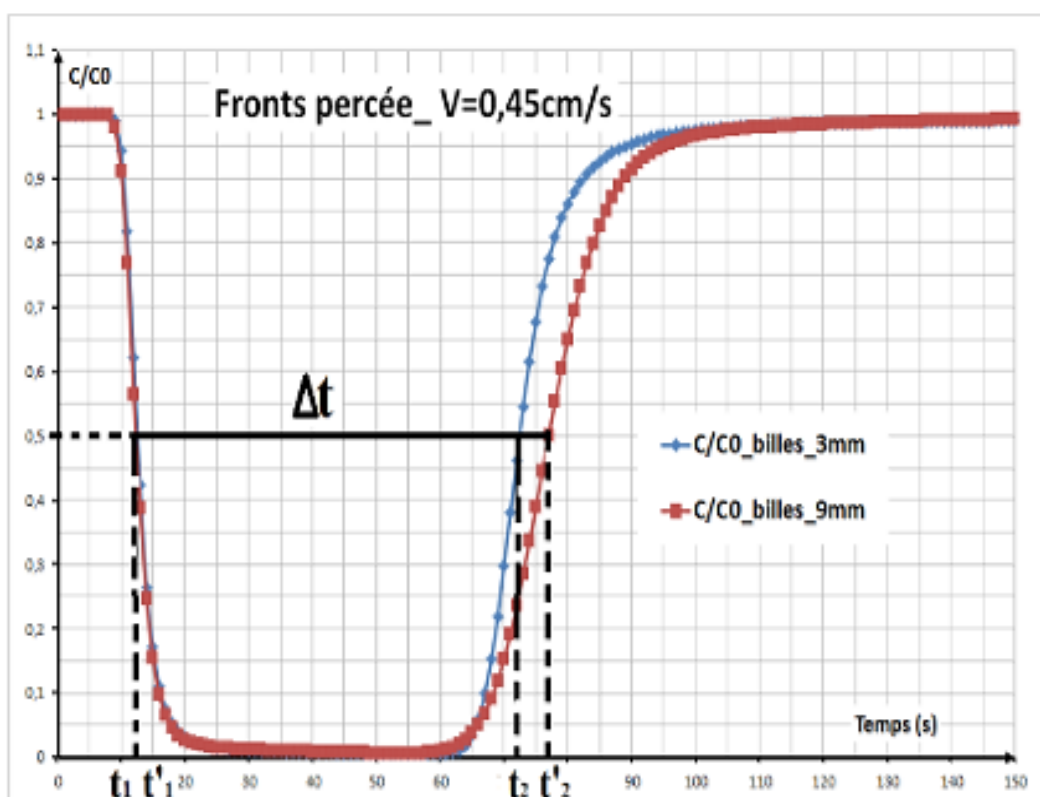


Figure 4. 3 : Détermination du temps correspondant au volume total de gaz pour les essais 4 et 8

Le tableau 4.5 regroupe les valeurs des volumes totaux de gaz, volume de gaz dans le lit et de volume mort selon le débit réel appliqué.

	Numéro d'essai	Q(L/min)	Volume gaz (l)	Volume_gaz_colonne (l) ($\varepsilon \cdot V_t$)	Volume mort (l)
Lit de billes de 3 mm	Exp_1	2,35	0,58	0,44	0,139
	Exp_2	1,175	0,58	0,44	0,141
	Exp_3	0,78	0,6	0,44	0,16
	Exp_4	0,58	0,56	0,44	0,135
Lit de billes de 9mm	Exp_5	2,35	0,63	0,49	0,142
	Exp_6	1,175	0,63	0,49	0,140
	Exp_7	0,78	0,63	0,49	0,140
	Exp_8	0,58	0,625	0,49	0,136

Tableau 4. 5 : Détermination des différents Volumes pour plusieurs conditions expérimentales de débit réel

On vérifie que les volumes estimés sont constants pour chaque lit de billes. Les estimations des volumes morts sont reproductibles à 5% près, sauf pour la mesure à 0,78 L/min pour un lit de billes de 3 mm (écart relatif de 17%).

Le volume des tubes en amont et en aval de la colonne (entre la vanne d'injection et l'entrée de la colonne, et entre la sortie de la colonne et l'analyseur) (Figure 4.4) a été calculé et est rapporté dans le tableau 4.6.

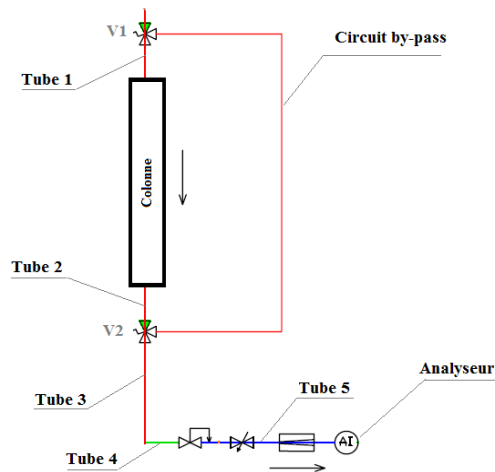


Figure 4. 4 : Dispositif expérimental : Tubes de connexion

Tube	Longueur (cm)	Diamètre (cm)	Volume (ml)
1	10	1	7,88
2	10	1	7,88
3	25	1	19,70
4	50	0,4	6,30
5	200	0,2	6,30
Volume total (ml)		48,06	

Tableau 4. 6 : Volumes des tubes

Nous n'avons pas pu déterminer le volume de chambre d'analyseur ainsi nous n'avons pas pu comparer le volume mort estimé à partir de courbe de percée avec le volume calculé directement.

On choisit de retenir les valeurs de 0,140 l pour la suite de l'étude. Les volumes sont bien indépendants des lits de billes et des débits gazeux.

2.2.3.3. Détermination du temps de décalage t_0

Le temps de décalage est égal à la somme du temps de parcours du volume mort et du temps nécessaire pour atteindre la concentration $C/C_0 = 0,5$ utilisée au préalable pour déterminer le volume total de gaz. La figure 4.5 permet de visualiser ce temps de décalage. Le temps de décalage a été déterminé pour chaque vitesse de gaz. Il est regroupé dans le tableau 4.6.

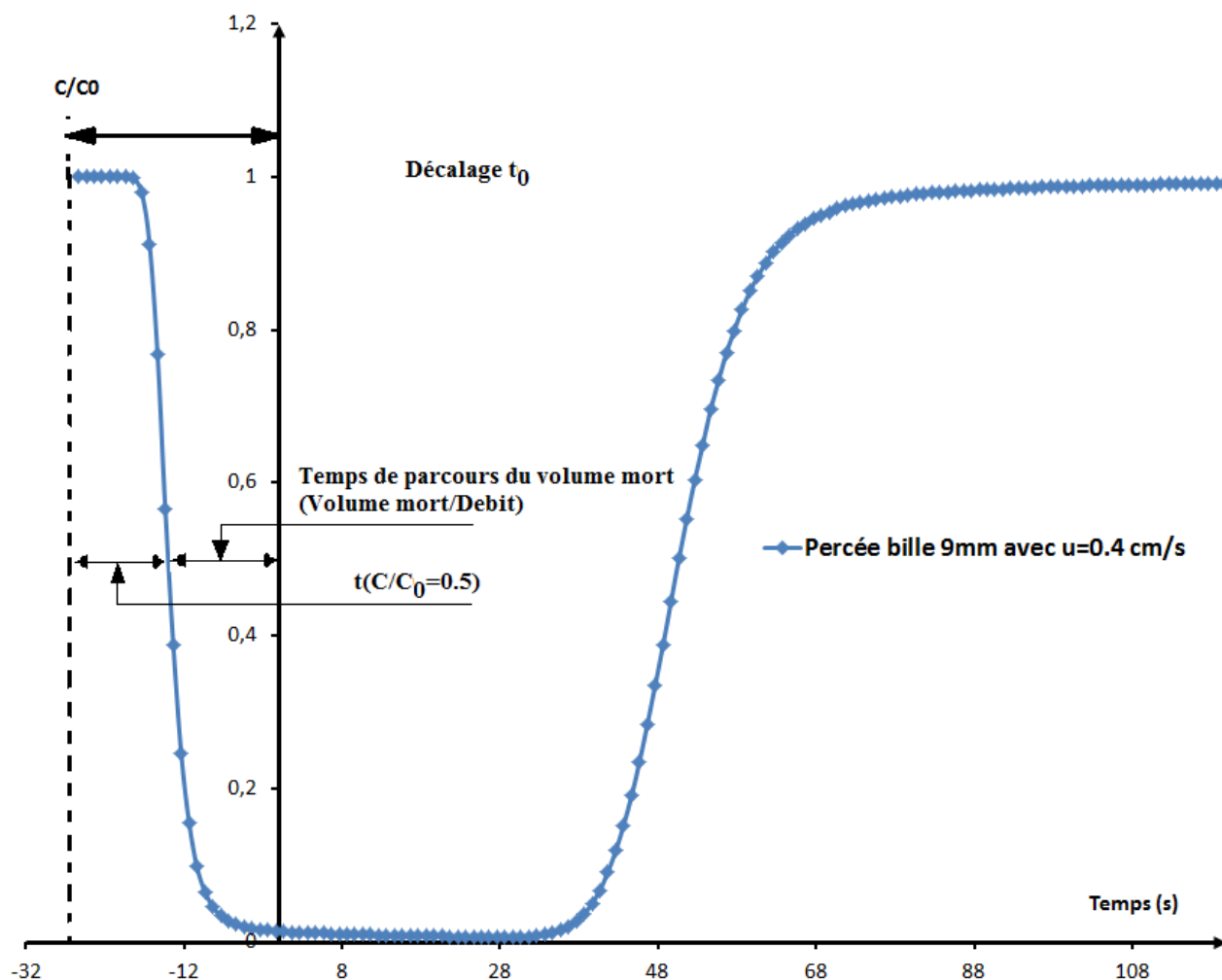


Figure 4. 5 : Détermination du temps de décalage t_0 pour l'essai numéro 8

Q(L/min)	Temps de décalage (s)
2,35	9,5
1,175	18,2
0,78	22,0
0,58	25,5

Tableau 4. 7 : Temps de décalage selon le débit réel de gaz

2.2.3.4. Détermination du coefficient de dispersion

Lors de l'écoulement du mélange binaire gazeux au travers du lit constitué de particules inertes et non-poreuses, la concentration en traceur va s'homogénéiser progressivement selon l'axe longitudinal de la colonne. Le transport de masse résulte de la diffusion du traceur dans le gaz et de la convection créée par l'écoulement du gaz.

Selon les caractéristique de l'écoulement on distingue 3 régimes pour lesquels, (i) la dispersion est dominée par la diffusion moléculaire (valeur faible de u ; régime de diffusion) (ii) la dispersion est due principalement aux effets d'écoulement préférentiel de mélange (valeur élevée de u ; régime de dispersion), (iii) la diffusion moléculaire et la dispersion due à l'écoulement préférentiel contribuent chacune de manière significative (valeur intermédiaire de u ; régime de diffusion-dispersion appelé régime de transition).

Classiquement, il est possible de classer ces différents régimes au moyen du nombre de Peclet Pe . C'est un nombre adimensionnel qui caractérise le rapport entre le transfert de masse par convection et le transfert de masse par diffusion. Pour un écoulement axial, le nombre de Peclet axial s'exprime par la relation suivante :

$$Pe = \frac{L_C \cdot u}{D_l} \quad (4.6)$$

Avec L_C la longueur caractéristique locale du milieu poreux (ici le diamètre des grains), u la vitesse en fut vide et D_l coefficient de dispersion axiale.

Lorsque le transfert de masse est purement diffusif, le nombre de Péclet est inférieur à 10^{-1} . Pour des valeurs supérieures, c'est le régime de transition qui prévaut. Pour des valeurs au-delà de 10, c'est le régime de convection qui est dominant.

Le coefficient de dispersion axiale D_l est introduit dans les équations de bilan de masse pour prendre compte des tendances de mélange sous les effets de la diffusion moléculaire d'une part et de mélange turbulent d'autre part. C'est le paramètre adaptable du modèle et qui a la même dimension qu'une diffusivité moléculaire.

(Edwards and Richardson 1970) ont étudié la dispersion qui se produit dans la zone de transition entre les deux régimes extrêmes en se basant sur des résultats expérimentaux. (Ruthven 1984b) a proposé une corrélation linéaire pour calculer le coefficient de dispersion en régime de transition :

$$D_{l,theo} = 0.7 D_m + 0.5 v d_p \quad (4.7)$$

Avec D_m est la diffusivité moléculaire, v est la vitesse interstitielle et d_p est le diamètre de particule. La diffusivité moléculaire du CO_2 dans He est de l'ordre de $5,24 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ à 20 C. Notons que cette corrélation est

proposée pour des particules sphériques.

Connaissant la position du capteur de mesure, il est possible de calculer au cours du temps l'évolution du ratio C/C_0 , pour une valeur fixée du coefficient de dispersion. Le coefficient de dispersion expérimental DI_{exp} est obtenu en ajustant la courbe analytique à la courbe mesurée. La valeur DI_{theo} est utilisée pour débiter l'ajustement.

Le tableau 4.8 regroupe pour chaque essai les valeurs des coefficients de dispersion axiale théorique et expérimentale. Les nombres de Re et Pe_m sont aussi fournis.

Billes	Numéro d'essai	Vitesse en Fût vide (cm/s)	Vitesse		DI_{theo} (m ² /s)	DI_{exp} (m ² /s)	DI_{exp}/DI_{theo} (-)	Re (-)	Pe (-)
			interstitielle (cm/s)						
3 mm	Exp_1	1,74	4,90		$1,04 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$	1,49	3,47	0,34
	Exp_2	0,87	2,45		$6,74 \cdot 10^{-5}$	$1,13 \cdot 10^{-4}$	1,74	1,74	0,23
	Exp_3	0,58	1,63		$5,85 \cdot 10^{-5}$	$8,43 \cdot 10^{-5}$	1,44	1,16	0,19
	Exp_4	0,43	1,22		$5,32 \cdot 10^{-5}$	$3,94 \cdot 10^{-5}$	0,74	0,86	0,33
9 mm	Exp_5	1,74	4,48		$2,26 \cdot 10^{-4}$	$3,65 \cdot 10^{-4}$	1,62	10,40	0,43
	Exp_6	0,87	2,24		$1,25 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$	0,9	5,20	0,70
	Exp_7	0,58	1,49		$1,00 \cdot 10^{-4}$	$9,11 \cdot 10^{-5}$	0,91	3,47	0,58
	Exp_8	0,43	1,12		$8,56 \cdot 10^{-5}$	$5,98 \cdot 10^{-5}$	0,69	2,60	0,66

Tableau 4. 8 : Caractéristique d'écoulement- coefficient dispersion théorique et expérimentaux

Au regard des valeurs du nombre de Péclet et du rapport DI_{exp}/DI_{theo} , c'est un régime de transition qui prévaut pour la totalité des essais. Le transfert convectif est plus présent à forte vitesse et pour des billes de 9 mm. Ceci est corroboré par les valeurs du nombre de Pe_m . De plus, pour des très faibles vitesses et tailles de particule, le coefficient de dispersion est inférieur à la diffusivité moléculaire en raison de la tortuosité du lit

La figure 4.6a présente les fronts de percée mesurés et calculés pour deux conditions de vitesse en fût vide pour un lit de billes de 9 mm. La figure 4.5b compare les fronts de percées pour les deux lits de billes, dans des conditions de vitesse en fût vide identique.

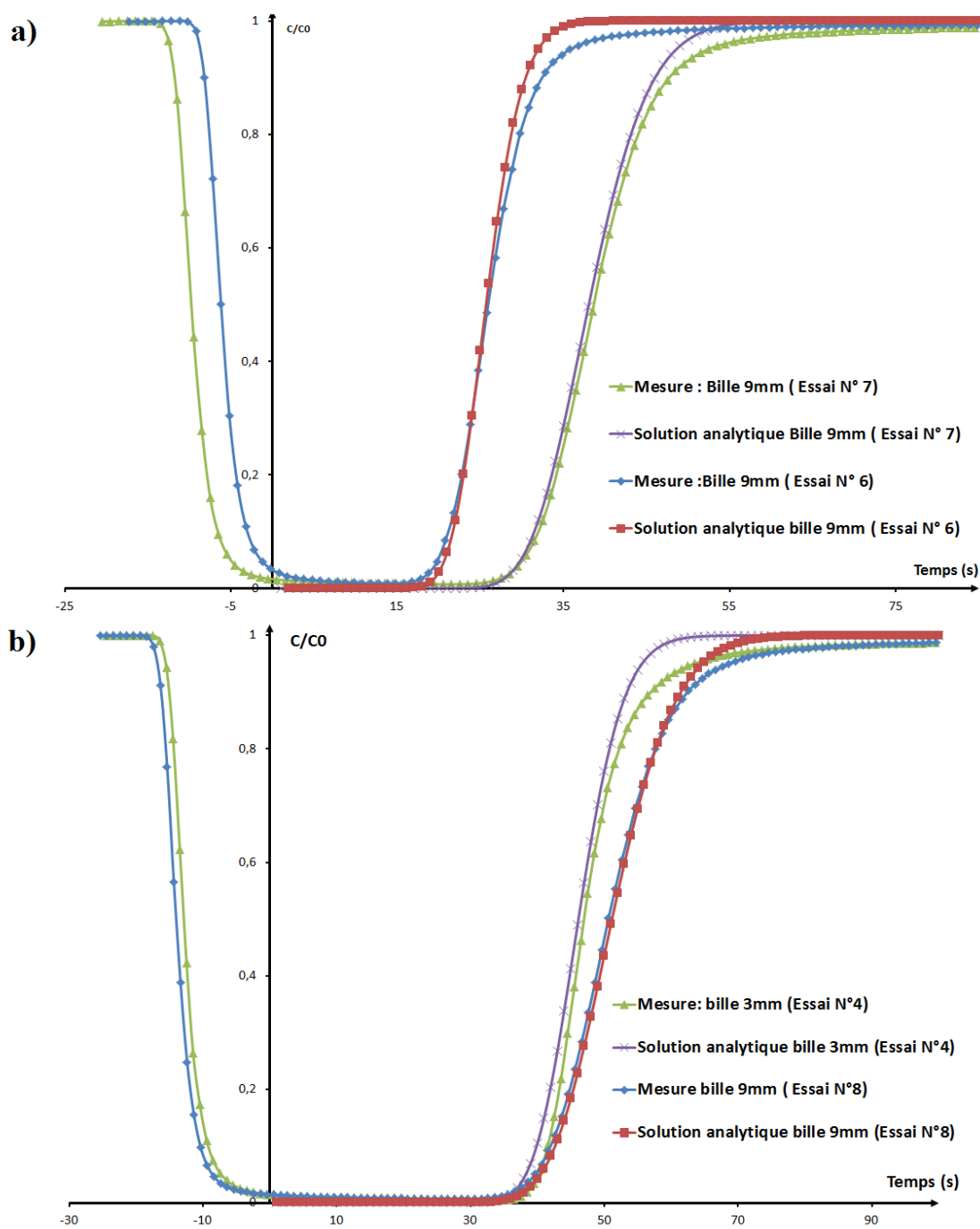


Figure 4. 6 : Comparaison du front de percée expérimental et analytique: a) pour des billes de 9 mm (conditions des essais 7 et 6) b) pour des billes de 3mm et 9mm (conditions des essais 4 et 8).

L'ajustement du coefficient D_{lexp} a été réalisé pour en considérant les points expérimentaux se situant entre $t_1 = 0$ et $t_2 \left(\frac{C}{C_0} = 0.5 \right)$. La montée rapide du front de percée est bien prise en compte. Ceci se fait au détriment des points qui se situent au-delà de $C/C_0 = 0,8$. Cet écart d'ajustement de la dernière partie du profil de percée se retrouve pour toutes les conditions opératoires testées, avec un retard du profil expérimental sur le profil théorique.

La solution analytique (équation 4.2) ne permet pas de représenter la totalité du profil. Ceci peut être due à un effet de rétention à la sortie de la colonne 'Long tailing effect'. En effet, la présence de zone de recirculation, soit à l'extrémité de la colonne lors de changement de section, soit dans la chambre de mesure de l'analyseur, pourrait engendrer ce type de problème. Pour des faibles valeurs du nombre de Reynolds, la longueur de la zone de recirculation croît assez linéairement avec la vitesse du gaz ce qui est confirmé dans notre cas par la durée nécessaire pour que la solution analytique s'ajuste avec la solution expérimentale (30s pour l'essai N°6 et 20s pour l'essai N° 7). La présence des zones mortes dans la colonne, qui se traduit par une hétérogénéité des vitesses d'écoulement entre les grains, n'est possiblement pas négligeable. L'examen d'une courbe de percée mesurée sur une colonne vide (cf. Figure 4.7) montre la présence de paliers de saturation (bruit / retard), ceci confirme l'hypothèse de présence de zone de recirculation dans la colonne. Une autre explication possible repose sur un temps de réponse ainsi que la précision de l'analyseur qui pourraient aussi engendrer un retard d'ajustement (le temps de réponse de l'analyseur à 90% est 2.5 s) .

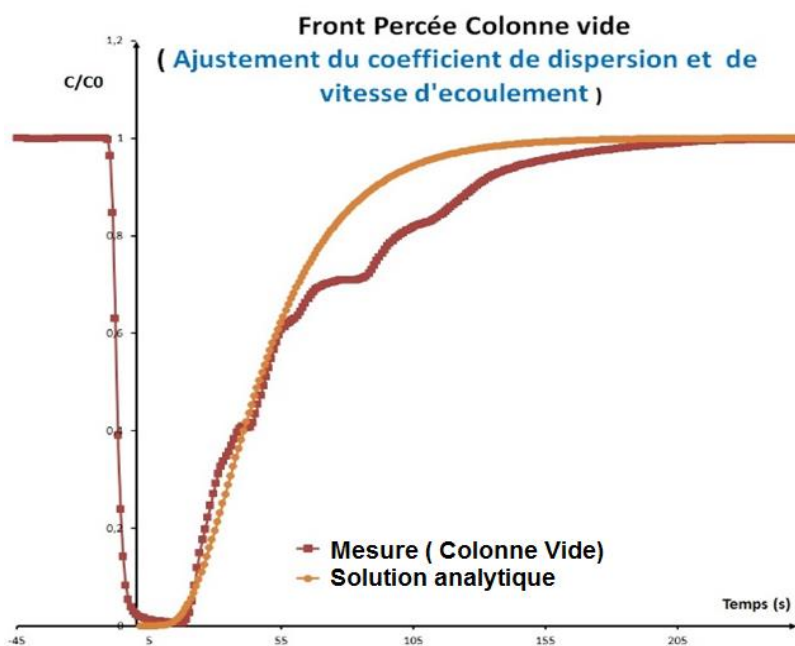


Figure 4. 7: Front de percée pour une colonne vide. Mesure et solution analytique ajustée.

2.2.3.5. Détermination du temps de percée

Il est possible de calculer un temps de percée théorique. Il peut alors être estimé par l'équation (4.8) :

$$t_{percée_{theorique}} = \frac{l}{v} = \frac{L \cdot \tau}{v} \quad (4.8)$$

Avec L la longueur de la colonne, l est la longueur de parcours, v est la vitesse interstitielle dans la colonne et τ la tortuosité de la colonne.

(E. E. Petersen 1958) a développé une corrélation pour déterminer la tortuosité d'un lit rempli de billes (équation 4.9)

$$\tau_{theorique} = \frac{3 - \varepsilon}{2} \quad (4.9)$$

Les auteurs proposent de considérer que le temps de percée expérimental est le temps t tel que $\left(\frac{C}{C_0} = 0,95\right)$. Ce temps est alors relevé pour chaque expérience réalisée.

Les temps de percée expérimentale et théorique sont rapportés dans le tableau 4.9.

	Numéro d'essai	Vitesse en fut vide (cm/s)	Tortuosité (-)	longueur de parcours (m)	Temps de percée théorique (s)	Temps de percée expérimentale	écart relatif(%)
3 mm	Exp_1	1,74	1,315	0,71	15,5	17,0	-9%
	Exp_2	0,87	1,315	0,71	32,9	31,0	6%
	Exp_3	0,58	1,315	0,71	45,4	51,0	-11%
	Exp_4	0,43	1,315	0,71	58,5	63,5	-8%
9mm	Exp_5	1,74	1,3	0,7	16,6	19,2	-14%
	Exp_6	0,87	1,3	0,7	35,2	35,8	-2%
	Exp_7	0,58	1,3	0,7	48,5	52,5	-8%
	Exp_8	0,43	1,3	0,7	65,4	69,8	-6%

Tableau 4. 9 : Temps de percée

La percée est plus rapide pour une vitesse en fût vide plus grande. La percée est aussi plus rapide lorsque la taille des billes diminue car la vitesse interstitielle est plus importante. Ceci est due à la différence de porosité entre le deux lits de billes. L'écart relatif entre les temps théoriques et expérimentaux est d'au plus d'une dizaine de pourcent. L'allongement du parcours et l'accroissement de la tortuosité en raison d'un diamètre plus faible de bille sont largement compensés par l'augmentation de la vitesse interstitielle. C'est bien elle qui influe le plus.

3. Simulation 3D avec OpenFOAM

3.1.Introduction (Méthodologie et approche proposée)

La mécanique des fluides numérique permet de prendre en compte l'impact des écoulements des fluides sur le transfert de masse et de chaleur dans les procédés. L'utilisation de simulations numériques pour analyser les procédés, y compris l'écoulement des fluides, le transfert de masse et le transfert de chaleur, est connue sous le nom de mécanique des fluides numérique ou CFD (Fletcher 1998). La CFD permet une description spatiale complète en mode monodimensionnel (1D), bidimensionnel (2D) ou tridimensionnel (3D), ce qui permet à l'utilisateur d'avoir une idée détaillée des phénomènes. Bien que la CFD présente de nombreux avantages, elle ne peut être utilisée sans une bonne connaissance des phénomènes. Ainsi il est nécessaire de valider les résultats numériques pour quelques conditions au moyen de mesures expérimentales.

La CFD peut être utilisée en préalable d'une campagne d'essais pour sa préparation, et a posteriori pour optimiser des conditions opératoires et ainsi parfaire des designs de technologie.

L'objectif est de mettre en place la simulation numérique 3D d'un écoulement gazeux dans un lit poreux. Une des méthodes de validation consiste à comparer le temps de percée théorique à celui mesuré expérimentalement pour un système de même volume, contenant des grains identiques.

Puisque la colonne est remplie des billes inertes non poreuses (absence de réaction et d'adsorption dans le grain), l'hydrodynamique et le transport de concentration (un scalaire passif) sont alors découplés. Un schéma de résolution en deux étapes est adopté. La première étape consiste à calculer le profil de l'écoulement à l'intérieur de la colonne en résolvant les équations de Navier-Stokes en régime permanent. Le champ spatial de vitesses ainsi obtenue sera utilisé comme entrée pour déterminer l'évolution de concentration du traceur à l'intérieur de la colonne dans une seconde étape.

Pratiquement, à l'aide d'un code de Modélisation d'Eléments Discrets (DEM), un empilement semblable à celle de la colonne remplie des billes a été généré. Ensuite des outils CFD open source appartenant à la bibliothèque OpenFOAM ont été utilisés pour mailler la géométrie (snappyHexMesh), calculer le mouvement de

fluide (SimpleFoam) à l'intérieur de la colonne et finalement déterminer l'évolution de concentration au cours de temps (scalarTransportFoam). À l'aide des résultats numériques, le temps de percée a été calculé et comparé aux résultats expérimentaux.

3.2.Génération de l'empilement de billes

Les réacteurs à lit fixe sont fréquemment utilisés dans les procédés de séparation comme les procédés de séparation par adsorption VPSA. C'est pour cela que la morphologie du lit fixe doit être aussi réaliste que possible pour le calcul CFD ce qui entraîne des défis supplémentaires.

Il existe deux voies principales pour générer une morphologie d'un lit de particules (Das et al. 2018) (i) expérimentalement par nano ou micro-tomographie d'un lit réel (ii) numériquement par simulation moléculaire (Monte-Carlo) ou par la méthode des éléments discrets (DEM).

Les méthodes expérimentales basées sur le scan d'un lit réel fournissent des informations directes sur la morphologie. Ces méthodes consistent à utiliser des techniques de tomographie rayon X, tomographie rayon gamma ou d'imagerie par résonance magnétique (IRM) pour obtenir des images bidimensionnelles constituées de points d'image (pixels). Ces images peuvent être regroupées pour avoir des coupes tridimensionnelles du lit, au moyen de voxels (Baker et al. 2011; Richard et al. 2003; Seidler et al. 2000; Wang et al. 2001). Ces images doivent être après converties en une description de surface du lit de particules avec un programme de traitement d'images. L'inconvénient de cette technique réside dans la perte de temps et la nécessité des équipements spéciaux pour scanner. De plus, la transition entre les particules solides et l'espace libre est cartographiée sans limite claire, ce qui nécessite un algorithme pour définir précisément les limites de la particule (Flaischlen and Wehinger 2019; Hofmann et al. 2016)

Deux approches numériques pour reproduire la distribution spatiale à l'intérieur du lit existent.

La première approche repose que une méthode aléatoire qui utilisent les simulations de Monte Carlo, où les particules (sphères, cylindres..) sont disposées de manière aléatoire dans un réacteur (Caulkin et al. 2007). La particule est maintenue à une position si un certain nombre des critères de stabilité sont respectés, sinon, elle est supprimée. Ce processus est répété jusqu'à ce que la hauteur de lit fixé soit atteinte. Alors que la porosité du lit est reproduite de manière satisfaisante par les algorithmes de Monte Carlo, (Caulkin et al. 2008a; Caulkin et al. 2008b) ont montré que l'orientation locale des particules n'était pas en accord avec les expériences correspondantes.

La deuxième méthode est la méthode des éléments discrets (DEM). C'est la méthode la plus utilisée pour générer des structures de lit fixe. Cette technique est généralement utilisée pour simuler la dynamique de l'écoulement d'un matériau granulaire, où le mouvement des particules est déterminé en appliquant la deuxième loi de Newton. Chaque particule subit une force de contact lorsqu'elle entre en collision avec d'autres particules ou une paroi et une force corporelle due à la gravité. La détection du contact et le calcul des forces pour les particules sphériques sont simples. Seuls les emplacements du centre de masse des particules sont nécessaires. Cependant, pour les particules non sphériques, il faut également tenir compte de l'orientation des particules, ce qui complexifie grandement la détection des contacts et le calcul des forces. Pour des particules de rapport d'aspect élevé, il devient très difficile de réaliser un empilement numérique par DEM, car un petit mouvement angulaire provoque une déformation linéaire plus importante (Das et al. 2018).

L'avantage de la technique DEM par rapport à la méthode de Monte Carlo est qu'elle décrit plus précisément le processus physique de remplissage. L'un des inconvénients du DEM est le temps calcul très élevé surtout pour les particules non sphériques, car il faut déterminer les forces de contact pour chaque particule générée. De plus, les forces de contact sont modélisées sur la base d'une sphère, de sorte que la représentation des pastilles non sphériques donne des pastilles composites (Marigo and Stitt 2015). (Kodam et al. 2010a; Kodam et al. 2010b) ont développé un algorithme sophistiqué de détection de contact pour les particules cylindriques. Plusieurs codes DEM sont disponibles pour générer numériquement la morphologie de lit tels que les codes LMGC90 (Dubois et al. 2011) et LIGGGHTS (Kloss and Goniva 2011).

Pour notre cas, nous avons décidé d'utiliser LMGC90 pour générer l'empilement. Afin de reproduire les conditions expérimentales, présentée en section 1.2, 1800 billes sphériques de diamètre 9 mm, ont été versées dans un tube de 5,4 cm de diamètre et de 53 cm de hauteur. Les paramètres physiques requis pour ce calcul sont nombreux, à savoir le coefficient de frottement verre-verre, le coefficient de frottement verre sur acier, la densité du verre et l'accélération due à la gravité. Les valeurs de ces paramètres sont reportées dans le tableau 4.10 :

Paramètres physiques	Valeur
Coefficient de frottement verre-verre	1,0
Coefficient de frottement verre sur acier	1,0
La densité du verre	2233 kg m^{-3}
L'accélération due à la gravité	$9,81 \text{ ms}^{-2}$

Tableau 4. 10 : Paramètres de calcul LMCG90

Les calculs nécessitent environ 4 heures. Une fois terminés, il est facile d'extraire la morphologie (cf. Fig. 4.8). Il est important de signaler que la morphologie est exportée en format stéréo lithographique (STL) qui est le format adapté pour le logiciel OpenFoam.



Figure 4. 8 : Empilement des billes de verre

3.3.Introduction à OpenFOAM

Il existe deux types de codes CFD, « closed source » et « open source ». Les codes « open source » deviennent de plus en plus intéressants, car (i) aucune redevance n'est nécessaire pour les utiliser puisque le code source est disponible, (ii) ils fournissent la possibilité d'introduire de nouvelles fonctionnalités dans le logiciel tels

que la mise en œuvre de nouveaux modèles, algorithmes, solveurs (iii) une communauté d'utilisateurs se créent et les ajouts apportés par un utilisateur peut être utilisés par les autres utilisateurs.

OpenFOAM (Open Field Operation And Manipulation) est un code « open source » dédié au calcul CFD par la méthode des Volumes Finis. Ce code sans interface graphique a été écrit en langage de programmation C++. Il est orienté objet. Il permet aux développeurs de modifier autant qu'ils le souhaitent le code pour l'adapter à un problème particulier. Cela donne la possibilité aux scientifiques de résoudre de nombreux problèmes physiques.

Comme tout autre code de calcul CFD, OpenFoam est décomposé principalement en trois parties, le prétraitement, le noyau et le post-traitement. La partie prétraitement contient principalement les outils de maillage (blockMesh ou snappyHexMesh). Le noyau du code contient tous les algorithmes de résolution. Le post-traitement-processing est principalement composé du logiciel Paraview.

Tous les codes OpenFOAM sont structurés de la même façon (cf. Figure 4.9). Ils se divisent en au moins 3 répertoires/dossiers (Moukalled et al. 2016; OpenFOAM v5 User Guide 2017). Le dossier "0" où on décrit les conditions limites et les conditions initiales qui sont fixées par l'utilisateur. Un répertoire "system" composé de trois fichiers principaux qui sont utilisés pour paramétrer l'application. Le fichier «controlDict» contient des informations générales sur le temps de début et la fin de la simulation, le pas de temps de résolution, l'intervalle de temps où les résultats de la simulation sont sauvegardés et écrits dans un fichier de sortie, et le paramètre pour le type de la sortie des données.

Le fichier « fvSchemes » est le fichier dans lequel l'utilisateur définit les schémas de discrétisation pour les termes dérivés, divergences, laplacien, interpolation, etc. au moment de l'exécution de la solution. Le fichier «fvSolution» contient les paramètres des solveurs d'équations : les tolérances, l'algorithme et les critères de convergence qui sont utilisés pour simuler le cas étudié.

Un répertoire "constant" contient un fichier utilisé pour spécifier les propriétés physiques telles que les propriétés de transport et les « RASproperties » pour la modélisation de la turbulence. Il existe également un sous-répertoire « polyMesh » qui contient des informations complètes sur le maillage.

Les répertoires "time directories" contiennent les champs spatiaux de vitesse et de pression calculés par OpenFOAM pour chaque pas de temps. Les noms de chaque répertoire temporel sont basés sur la valeur de l'intervalle d'enregistrement que l'utilisateur définit dans le répertoire controlDict.

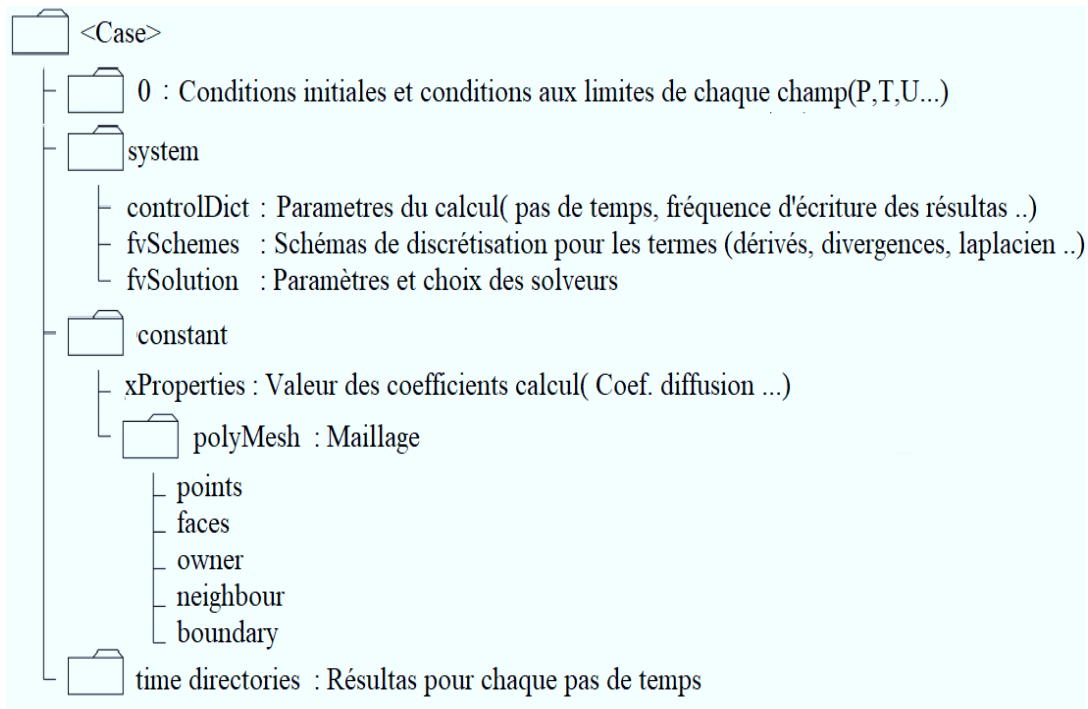


Figure 4. 9 : structure du code OpenFOAM(OpenFOAM v5 User Guide 2017)

3.4. Choix et configuration de solveur openFOAM

Deux solveurs OpenFOAM ont été sélectionnés pour simuler le front de percée : Le solveur « simpleFoam » pour calculer le champ de vitesse et le champ de pression à l'intérieur de la colonne puis le solveur « scalarTransportFoam » pour déterminer l'évolution de concentration du traceur au cours de temps.

3.4.1. SimpleFoam

Le solveur « simpleFoam » est utilisé pour résoudre les équations de Navier-Stokes en régime permanent pour un écoulement isotherme d'un fluide newtonien incompressible dans la géométrie du lit tassé (OpenFOAM v5 User Guide 2017).

Il repose sur (i) l'équation de conservation de la masse (eq. 4.10) et (ii) l'équation conservation de la quantité de mouvement (eq. 4.11).

$$\nabla \cdot U = 0 \quad (4.10)$$

$$\nabla \cdot (U \cdot U) = -\nabla p + \nabla \cdot \sigma \quad (4.11)$$

où $\mathbf{U}$ représente le champ de vitesse, p correspond à la pression cinématique, σ est le tenseur de contrainte visqueuse défini comme $\sigma = \nu \nabla \cdot \mathbf{U}$ et ν est la viscosité cinématique du fluide. Les propriétés du fluide simulé ont été établies pour correspondre à notre mélange.

« SimpleFoam » est généralement utilisé pour l'écoulement turbulent en régime permanent mais il est possible de l'utiliser également pour l'écoulement laminaire en régime permanent. C'est le modèle turbulent « RASMode : Reynolds-Averaged Stress (RAS) » qui a été retenu.

.

3.4.2. ScalarTransportFoam

Le « ScalarTransportFoam » est un solveur de base d'OpenFOAM. Il est utilisé pour résoudre l'équation de transport pour un scalaire passif, équation convection-diffusion sans terme source. Le champ de vitesse stationnaire doit être spécifié par l'utilisateur. Il repose sur l'équation suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (UC) - \nabla^2 (D_m C) = 0 \quad (4.12)$$

Où C est le scalaire transporté, U représente le champ de vitesse, D_m est le coefficient de diffusion moléculaire.

L'inconvénient de ce solveur est qu'il n'existe pas de solution pour coupler l'écoulement et le transport.

3.4.3. Conditions initiales et conditions aux limites

Le système d'équations décrit dans chaque solveur (Equation 4.10, 4.11 et 4.12) doit être complété par les conditions initiales et les conditions aux limites appropriées, des différents champs. Comme indiqué précédemment dans la section 2.3, les fichiers à éditer sont situés dans le répertoire "0" du programme. Les conditions initiales définissent l'état initial de la géométrie et les conditions limites définissent ce qui se passe aux limites du domaine présentés dans la figure 4.10.

Les conditions initiales du champ de pression et du champ de vitesse sont définies dans « simpleFoam ». Pour « ScalarTransportFoam », le champ de concentration, scalaire passif, est le seul à être défini, alors que le champ de vitesse U ainsi que le débit volumétrique ϕ sont celles obtenus à la dernière itération du « SimpleFoam ».

Pour tous les solveurs incompressibles proposés dans OpenFOAM, la pression est exprimée comme une pression cinématique en m^2/s^2 , qui correspond au ratio de la pression par la densité de mélange.

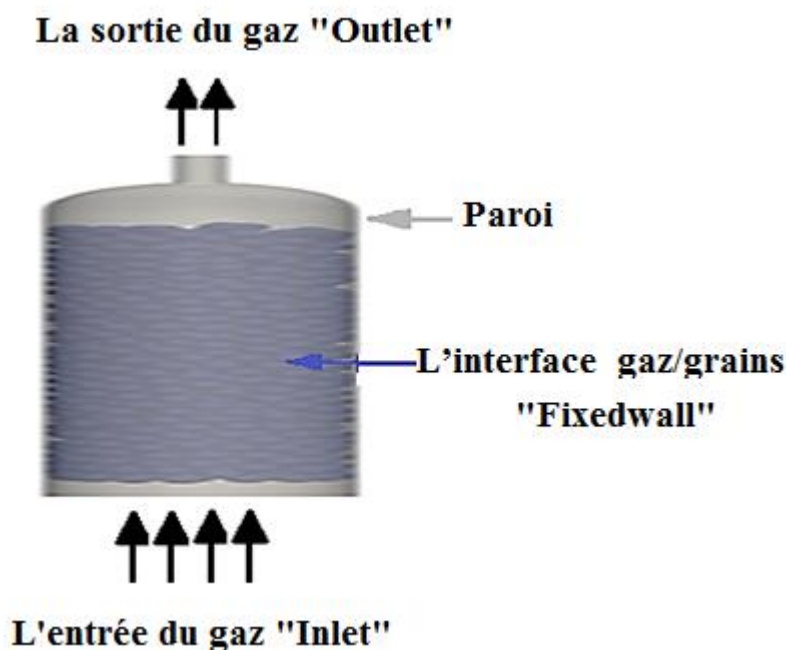


Figure 4. 10 : Limites du domaine

La pression initiale à l'intérieur de la colonne est constante. À l'entrée, le débit total est imposé tandis que la pression est calculée automatiquement par le solveur, en raison de la chute de pression dans le milieu. À la sortie, le fluide quitte la colonne librement à la pression initiale. Sur les parois, la condition de non glissement est appliquée au mouvement du fluide, le gradient de pression est nul. À l'interface des grains «Fixedwall» les conditions limites de symétrie sont appliquées.

La concentration initiale à l'intérieur de la colonne est nulle. À l'entrée, la concentration du traceur est imposée, ce qui signifie que tout au long de la simulation, la concentration à l'entrée de la colonne est constante, égale à C_0 . À la sortie ainsi qu'à la paroi et l'interface, le gradient de concentration est nul.

Les conditions aux limites utilisées pour les simulations « SimpleFoam » et « ScalarTransportFoam » sont résumées dans le tableau 4.11:

<i>Condition aux limites</i>	<i>Pression</i>	<i>Vitesse</i>	<i>Concentration</i>
<i>Inlet</i>	$\nabla P \cdot \vec{n} = 0$	$\vec{u} \cdot \vec{n} = \frac{Q}{S}$	$C = C_0$
<i>Outlet</i>	$P = Cst$	$\nabla \vec{u} \cdot \vec{n} = 0$	$\nabla C \cdot \vec{n} = 0$
<i>Parois</i>	$\nabla P \cdot \vec{n} = 0$	$\vec{u} = \vec{0}$	$\nabla C \cdot \vec{n} = 0$
<i>Fixedwall (interface)</i>	$\nabla P \cdot \vec{n} = 0$	$\vec{u} = \vec{0}$	$\nabla C \cdot \vec{n} = 0$

Tableau 4. 11 : Conditions aux limites utilisées pour les simulations « SimpleFoam » et « scalarTransportFoam »

3.4.4. Propriétés physiques

Les propriétés physiques des différents paramètres sont stockées dans le répertoire "control" d'OpenFOAM. Chaque fichier de propriétés physiques a un nom de suffixe "Properties".

Pour le solveur SimpleFoam, deux dictionnaires doivent être définis. Un fichier « transportProperties » dans lequel la viscosité cinématique est stockée. Une valeur de $2 \cdot 10^{-5} m^2 s^{-1}$ a été utilisée pour l'He à la température expérimentale (23°C). Un fichier « RASProperties » qui contient des informations sur les propriétés du modèle d'écoulement « RASModel »

Pour le solveur scalaireTransportFoam, seul le coefficient de diffusion du traceur est stocké dans le fichier « transportProperties ». Une valeur de $5,24 \cdot 10^{-5} m^2 s^{-1}$ a été utilisée pour notre cas.

3.4.5. Contrôle, discrétisation et paramétrage des solveurs

Les informations des paramètres de contrôle, de discrétisation et de résolution linéaire sont stockées respectivement dans les fichiers « controlDict », « fvSchemes » et « fvSolution ». Ces trois fichiers sont répertoriés dans le dossier "system".

Dans le fichier « controlDict » le temps de démarrage et d'arrêt de la simulation, le pas de temps pour la solution, et la lecture et l'écriture des données de la solution ont été définis. Le choix d'un schéma de discrétisation en volumes finis pour les termes dans les équations est spécifié dans le fichier « fvSchemes ». Le

choix du solveur, les tolérances de solution et l'algorithme pour chaque champ calculé dans la simulation sont définis dans le fichier « fvSolution ».

Tous les réglages du solveur pour les simulations SimpleFoam et ScalarTransportFoam sont résumés dans le tableau 4.12.

Variable	Solveur	Préconditionneur	Smoother	Tolérance	relTol
Pression (P)	GAMG	-	GaussSeidel	$1 \cdot 10^{-6}$	0,1
Vitesse(V)	PBiCG	DILU	-	$1 \cdot 10^{-6}$	0
Concentration(C)	PBiCG	DILU	-	$1 \cdot 10^{-6}$	0,1

Tableau 4. 12 : Paramètres du solveur SimpleFoam et ScalarTransportFoam

3.4.6. Exécution de la simulation et post traitement

Après avoir défini toutes les informations et données dans les trois répertoires, comme "0", "constant" et "systemes", l'étape suivante consistera à lancer le calcul.

Pour visualiser les résultats de la simulation OpenFOAM dispose d'un outil de post-traitement, appelé « paraFoam ». Il est également utilisé pour visualiser le maillage avant l'exécution afin de vérifier s'il y a des erreurs dans le maillage.

3.4.7. Procédure de réalisation du maillage « SnappyHexMesh »

Avant de résoudre les équations de Navier-Stokes, la première étape consiste à mailler la géométrie interne du lit au format STL obtenue par calcul DEM. Pour ce faire, nous avons utilisé « SnappyHexMesh », l'outil de maillage fourni avec OpenFOAM. Il permet de générer un maillage hexaédrique (tridimensionnel) à partir d'une géométrie au format stéréolithographique (STL). Le « snappyHexMesh » contient trois bibliothèques principales appelées respectivement : (i) "autoRefineDriver" : qui est responsable de la découpe et du raffinement du maillage, (ii) "autoSnapDriver" : qui est responsable de l'accrochage du filet sur la surface d'un objet et (iii) "autoLayerDriver" : qui est responsable de la création des couches limites.

En pratique, un maillage de base avec cellules hexaédriques est créé par l'outil « blockMesh » avant d'exécuter « snappyHexMesh ». Ce dernier génère ensuite un maillage adapté à la morphologie composée de sphères. La procédure de génération d'un maillage ajusté aux particules est illustrée dans figure 4.11. Il est

important de signaler que les surfaces des particules sont traitées comme des frontières solides. Tout d'abord la surface des sphères est superposée sur le maillage de fond (Fig 4.10a). Ensuite, après avoir détecté les cellules qui sont intersectées avec le surface des particules, une division est effectuée autour des surfaces des particules et à l'intérieur de l'espace entre les particules selon le niveau (degré) de raffinement (n_r) (Fig. 4.11b). L'effet du niveau de raffinement (n_r) sera discuté dans la section suivante (2.5.1). Les cellules situées à l'intérieur des particules sont ensuite supprimées du domaine de calcul comme le montre la figure 4.11c. Enfin, les points des cellules sont "cassés" à la surface des particules, comme illustré sur la figure 4.11d. Cette étape permet de s'assurer que les surfaces frontières du maillage sont aussi proches que possible de la géométrie et de créer des couches limites(Pozzobon et al. 2018).

SnappyHexMesh est efficace, probablement l'outil le plus rapide pour générer un maillage structuré complexe. Mais pour le cas des géométries très complexes, il est difficile de générer un maillage de haute qualité, en particulier dans les régions de la couche limite, puisqu'il génère le maillage en découpant les cellules de base à la surface, ce qui nécessite plus de temps de calcul et de mémoire vive.

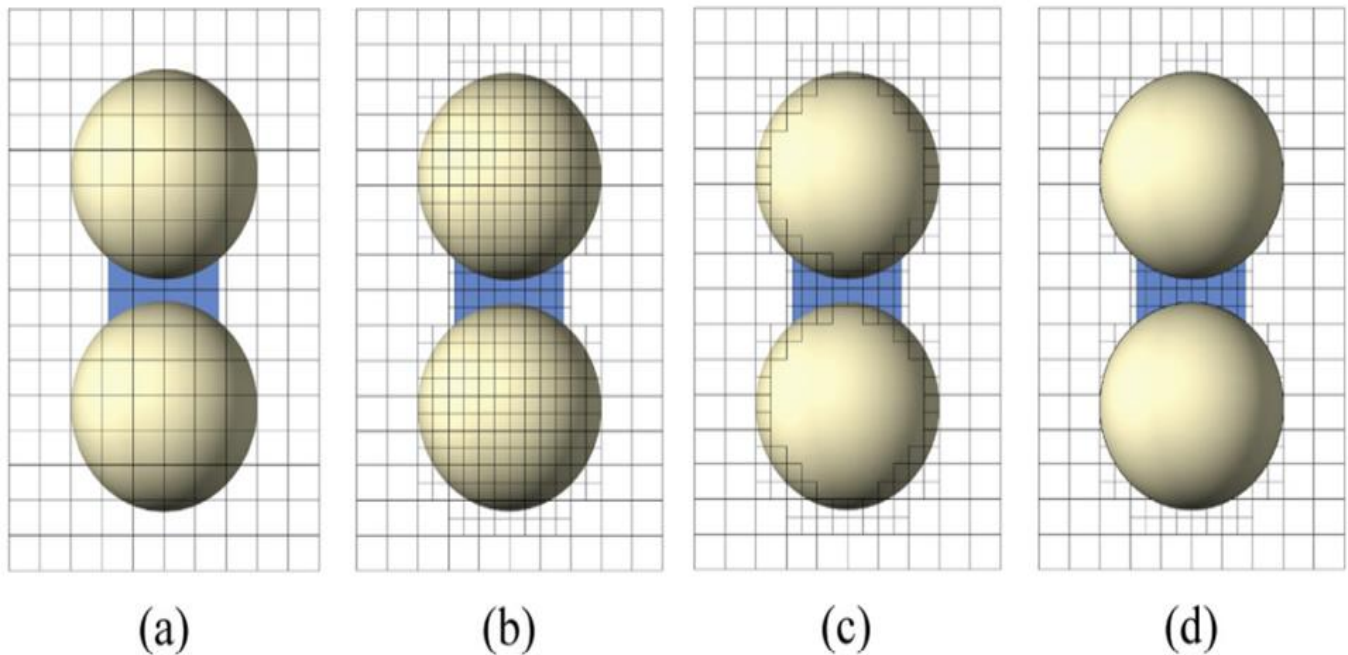


Figure 4. 11 : Processus de maillage snappyHexMesh

3.4.8. Degré de raffinement du maillage

En raison de la complexité de la géométrie, il est important d'évaluer la qualité du maillage. Ceci s'effectue principalement en choisissant le niveau de raffinement (n_r), c'est-à-dire le nombre de divisions consécutives qu'il est nécessaire de réaliser à partir du maillage de base

En effet, un niveau de raffinement assez faible donnerait des résultats dépendant du maillage, tandis qu'un raffinement excessif entraînerait des simulations inutilement intensives nécessitant une mémoire vive (RAM) très élevée. Il est donc crucial de déterminer un niveau de raffinement qui soit un compromis entre précision et durée du calcul. Une étude de sensibilité de maillage a été menée sur un petit volume de lit appelé volume de référence (cube de 3 diamètres de côtés) représenté en Figure 4.12. Le maillage initial dans ce volume de référence a été réalisé avec un pas = $dy = dz = dp/3$ (d_p = diamètre de particule).

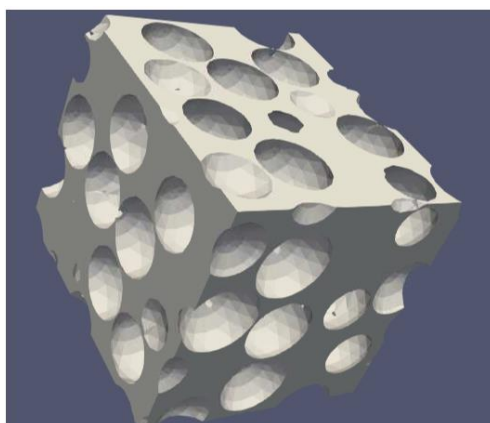


Figure 4. 12: Maillage de la géométrie de référence

Le nombre de divisions consécutives a varié de 4 à 20. Avec une vitesse d'écoulement de 1.7 cm/s et une pression initiale de 5bar, la chute de pression a été calculée pour chaque niveau de raffinement. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 4.13.

Degré de raffinement(n_r)	Perte de charge (Pa)
2	Le solveur diverge
4	Le solveur diverge
6	1,03 (Problème mémoire RAM)
8	1,03 (Problème mémoire RAM)
10	1,03 (Problème mémoire RAM)
12	1,03 (Problème mémoire RAM)
20	1,03 (Problème mémoire RAM)

Tableau 4. 13 : Impact de degré de raffinement pour une vitesse de 1.7cm/s

Les résultats à ce stade montrent qu'à partir de six divisions successives des mailles à l'interface des particules, la perte de charge linéique reste constante. Ce résultat est surprenant car nous nous attendions à une convergence plus progressive avec le degré de raffinement. Une erreur a été détectée lors de l'analyse du fichier de sortie de « snappyHexMesh ». Le nombre maximal de cellules avait été initialement fixé à 32 millions. Il est atteint dès six divisions successives. Par conséquent des degrés de raffinement supérieur à 6 n'ont pas été réalisés pratiquement en raison de cette limitation de mémoire vive. Ainsi la convergence de maillage obtenue est en fait artificielle

Une étude du maillage de la géométrie de référence est rapportée dans le tableau 4.14. Le temps de calcul indiqué pour le maillage du volume de référence est la durée nécessaire pour réaliser le maillage (hors calcul d'écoulement).

Degré de raffinement : (n_r)	Nombre de cellules (-)	RAM (GB)	Temps calcul (h)
6	32 millions	174	6
8	230 millions	400	10
10	>900 millions	512	40

Tableau 4. 14 : Nombre de cellules nécessaire pour le maillage, taille de mémoire vive (RAM) et temps de calcul

Le nombre des cellules est multiplié d'un facteur 8 en passant d'un niveau de raffinement à un autre. Un degré de raffinement de 10 n'a pas pu être obtenu sur le volume de référence en raison de la limite en mémoire vive. C'est un degré de raffinement de 6 qui est conservé afin de pouvoir modéliser l'écoulement dans tout le volume de la colonne. Nous avons néanmoins évalué qualitativement la qualité du calcul de l'écoulement avec le degré de raffinement de 6 du maillage. Pour cela l'effet de la vitesse d'écoulement sur la perte de charge a été étudié et est rapporté dans le tableau 4.15. Le résultat obtenu montre que la perte de charge calculée varie linéairement avec la vitesse d'écoulement pour des vitesses en fût vide inférieure à 1 m/s, et elle s'accroît rapidement au-delà. Ce comportement est en accord avec l'équation d'Ergun (Eq 4.13).

$$\frac{\Delta P}{h} = 151.2 \frac{\mu (1 - \varepsilon)^2}{d^2 \varepsilon^3} u + 1.8 \frac{\rho (1 - \varepsilon)}{d \varepsilon^3} u^2 \quad (4.13)$$

Vitesse en fût vide (m/s)	Perte de charge (Pa/m)	Vitesse interstitielle maximale (m/s)	Nombre de Reynolds Re (-)
0,017	1,0	0,2	11,5
0,17	11,7	1,5	111,5
1,7	378,0	18,0	1115,1

Tableau 4. 15: Impact de vitesse d'écoulement

3.4.9. Topologie du Maillage

Pour éviter une durée rédhibitoire de calcul en raison de la capacité de mémoire vive disponible sur le serveur « Fusion » de calcul intensif, un maillage de fond topologie O (O-grid topology) a été choisi pour mailler la colonne.

Un maillage de fond cartésien nécessite de mailler un volume extérieur à la colonne (coloré en vert dans la figure 4.13). En revanche un maillage de fond topologie « O » évite la génération de cellules de calcul externes à la colonne et permet facilement d'ajuster le maillage de base à la paroi de la colonne. Ce maillage repose sur un maillage carré inscrit dans la colonne (bloc B0). Au-delà quatre blocs B1, B2, B3 et B4 forment le reste de section de la colonne (CF Figures 4.13).

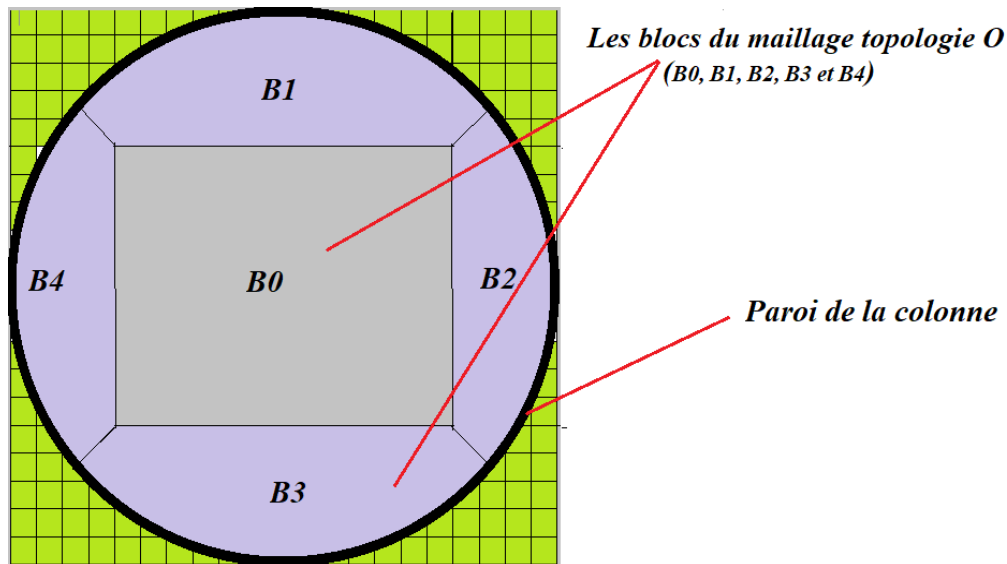


Figure 4. 13 : Topologie O de maillage

La Figure 4.14 montre la colonne après le maillage

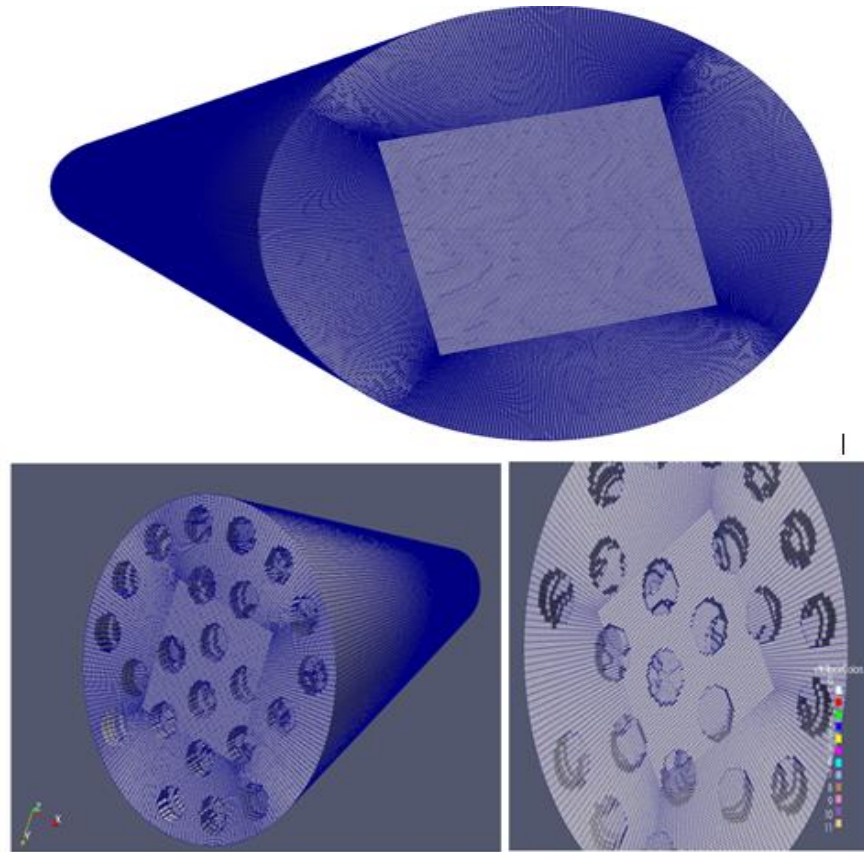


Figure 4. 14 : Maillage de l'ensemble de la colonne (topologie o).

3.5. Résultats

3.5.1. Champ de vitesse

La figure 4.15 montre les lignes de courant colorées par la norme de la vitesse. La durée de calcul de ce champ de vitesse avec un mémoire RAM de 128Gbytes avec 32 processeurs en parallèle a dépassé 14 h.

Les lignes de courant présentent un écoulement assez uniforme. Le profil de vitesse obtenu montre que la vitesse est maximale près de la paroi. La présence d'un chemin préférentiel à côté de la paroi peut être expliquée par des régions (zone) à haute porosité près de celle-ci, Dans ces zones la vitesse interstitielle est de 8 à 10 fois supérieure à la vitesse d'entrée (vitesse fut vide).

Le résultat obtenu est utilisé comme donnée d'entrée pour le calcul de transport de concentration dans la colonne avec le solveur « ScalarTransportFoam ».

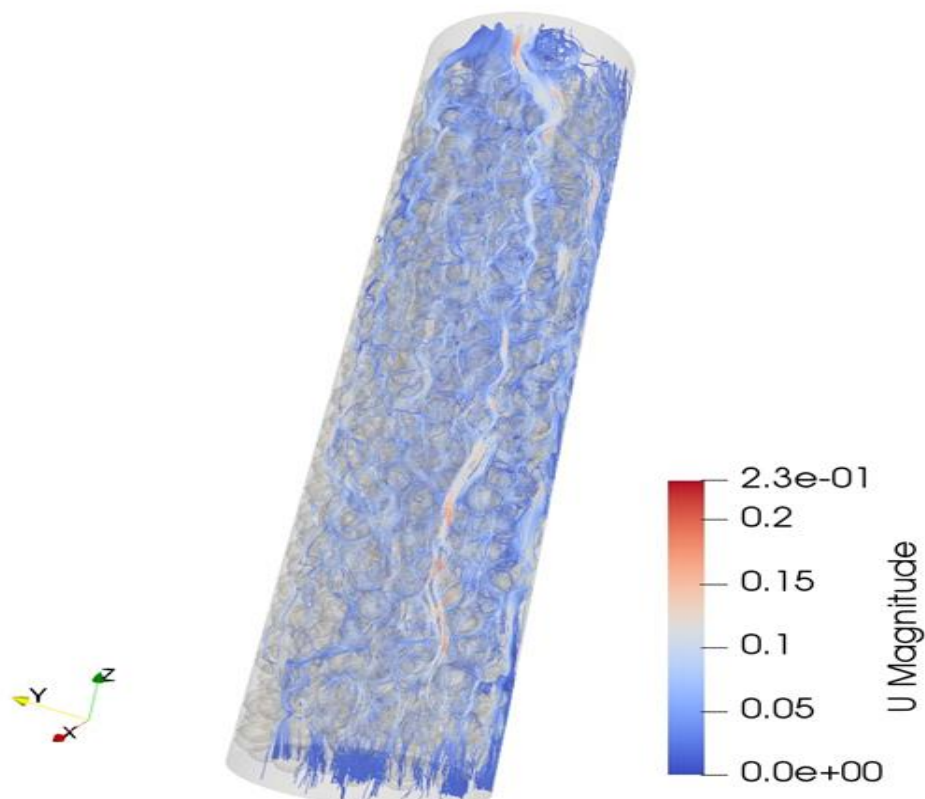


Figure 4. 15: Champ de vitesse à l'intérieur de la colonne (en m/s) (Condition opératoire de l'essai 5)

3.5.2. Champ de concentration

Lors de l'écoulement du mélange à travers le lit de particules inertes et non-poreuses, la concentration en traceur va s'homogénéiser progressivement dans l'axe longitudinal de la colonne. Le transport de masse résulte de la diffusion du traceur dans le gaz ainsi que l'écoulement du gaz.

La figure 4.16 présente un exemple de champ de concentration (conditions de l'essai N°5) du traceur sur toute la hauteur de la colonne à un instant t inférieur au temps de percée. La figure 4.17 est centrée sur des profils en haut du lit de billes à un instant t supérieur au temps de percée.

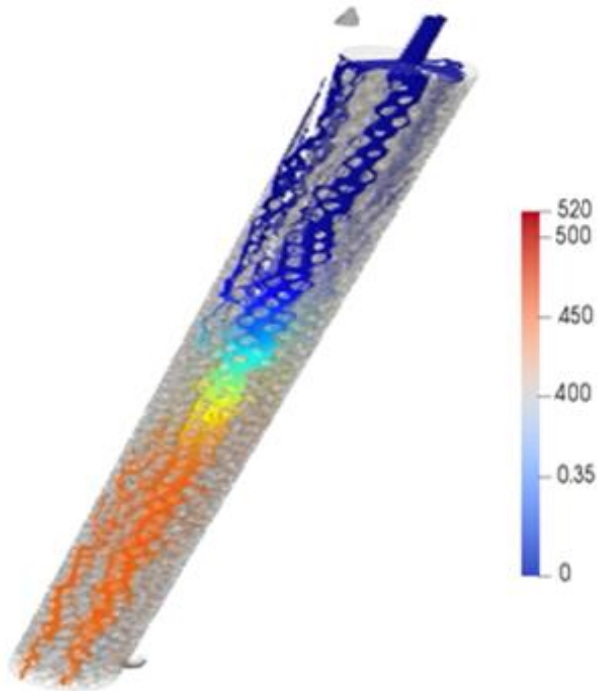


Figure 4. 16 : Champ de concentration à un instant t ($< t_{\text{percée}}$) en ppm (Condition opératoire de l'essai 5)

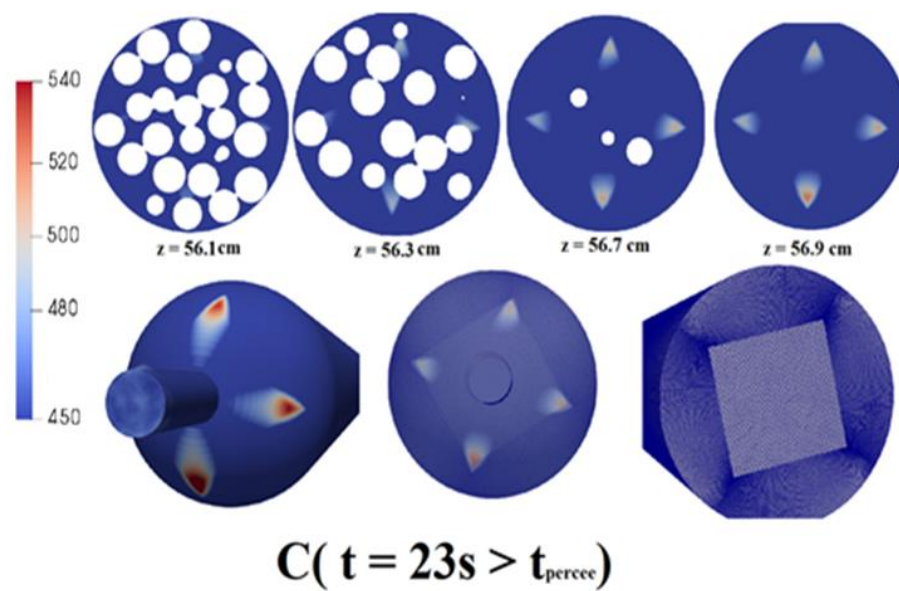


Figure 4. 17 : Profil de concentration en haut de la colonne

Pour $t > t_{percée}$, les résultats montrent que dans des zones de la colonne, la concentration calculée dépasse la concentration initiale C_0 (455 ppm) ce qui signifie que le solveur diverge. Ceci est dû au défaut du maillage (cf. Figure 4.18). En effet pour que les cellules tétraédriques soient de bonne qualité il faut que toutes les normales à la face pointent vers l'extérieur. En revanche, une cellule qui présente de la concavité a une ou plusieurs normales qui pointent vers l'intérieur (vers le centre de gravité de la cellule). C'est une cellule de mauvaise qualité. La présence des mauvaises cellules dans le maillage entraînent un résultat totalement aberrant.

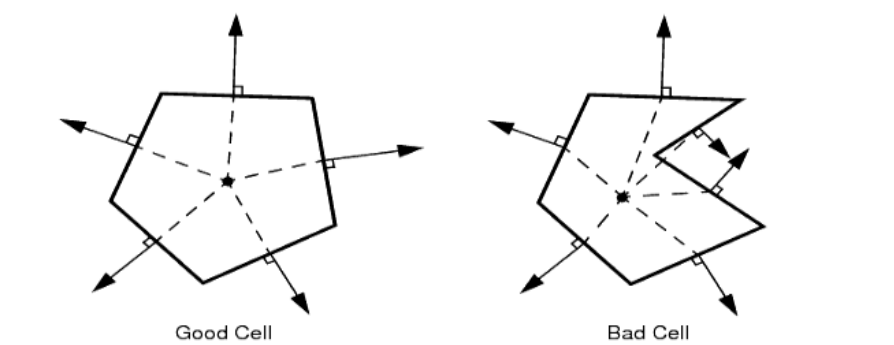


Figure 4. 18 : Représentation des cellules de maillage (GUEROUANI A et al 2017)

Le pourcentage d'erreur $(\frac{C_{max}-C_0}{C_0})$ est défini avec C_{max} est la concentration maximale calculée numériquement et C_0 la concentration expérimentale. Les pourcentages d'erreur obtenus sont rapportés dans le tableau 4.16 pour les différentes vitesses en fut vide considérées. Il est de l'ordre de 10% sur la gamme de vitesse en fût vide testée.

Numéro d'essai	U (cm/s)	$\frac{C_{max} - C_0}{C_0} * 100$
Exp_5	1,7	7%
Exp_6	0,8	10%
Exp_7	0,58	8%
Exp_8	0,43	11%

Tableau 4. 16 : Le pourcentage d'erreur

Avec un pas de temps $\Delta t = 10^{-5} s$ ce qui donne un nombre de Courant CFL= 0,5 (Critères de convergence et de stabilité numériques liant les pas de temps et d'espace avec la vitesse de l'écoulement qui doit être inférieure à 1). Le temps de calcul est de l'ordre de 4 semaines.

3.5.3. Temps de percée

La moyenne de concentration à la sortie de la colonne a été calculée dans le but de tracer l'évolution du profil de concentration et ainsi de déterminer le temps de percée. Les temps de percée obtenus numériquement sont rapportés dans le tableau 4.17. Il est important de rappeler que ce temps sont calculés pour $t (\frac{c}{c_0} = 0.95)$, puisque le temps de percée expérimental est mesurée pour ce même ratio de concentration.

	Numéro d'essai	u (cm/s)	Temps de percée expérimental (s)	Temps de percée OpenFOAM (s)	écart relatif
9mm	Exp_5	1,7	19,2	18,5	3,6 %
	Exp_6	0,8	35,8	36	0,5 %
	Exp_7	0,58	52,5	54	2,9 %
	Exp_8	0,43	69,8	70	0,3 %

Tableau 4. 17 : Temps de percée expérimental et calculé

Malgré la divergence de profil de concentration constatée, le temps de percée ne semble pas pas impacté. Les temps de percée déterminés à partir de résultats OpenFOAM et les temps de percée déterminés expérimentalement sont similaires. On remarque que les valeurs de temps de percée obtenues par simulation dépassent celles mesurées expérimentalement avec un écart relatif de l'ordre de quelques pourcents (tout au plus 3.6%). Comme le montre la figure 4.19, la valeur de la moyenne de concentration du traceur est calculée en sortie de colonne ($z=59.9\text{cm}$) et non juste en sortie du lit. Ceci peut expliquer cet écart.

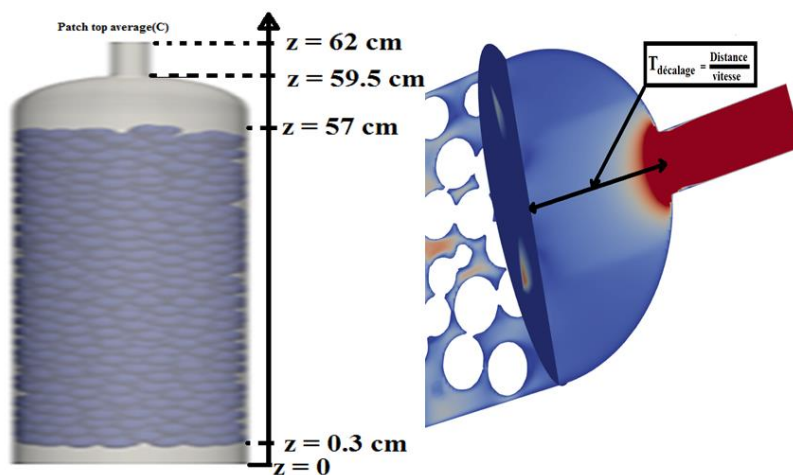


Figure 4. 19 : décalage de temps de percée

3.5.4. Coefficient de dispersion

La concentration moyenne à la sortie de colonne a été calculée avec OpenFOAM pour les différents pas de temps. La courbe de percée simulée a été comparée avec la solution analytique (équation 4.2) utilisée pour une représentation 1D de l'écoulement dans la colonne le long de l'axe longitudinal. Il a été nécessaire d'ajuster le paramètre D_l . La vitesse interstitielle v a également été ajustée en raison de la distance parcourue par la particule dans l'espace poral. La figure 4.20 présente un exemple (Essai N° 7). Les profils analytique et simulé sont en bon accord.

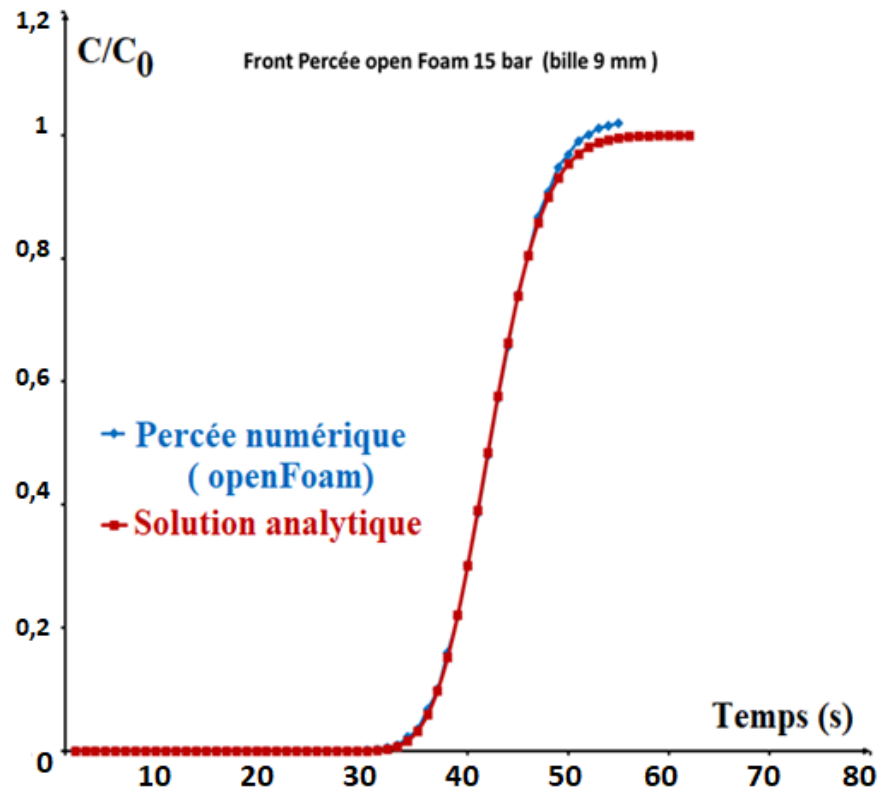


Figure 4. 20 : Ajustement du front de percée obtenu avec OpenFOAM avec la solution analytique.

Les coefficients de dispersion déterminés par calcul OpenFOAM et expérimentaux obtenus avec les vitesses interstitielles moyennes sont rapportés dans le tableau 4.18. On propose aussi le calcul de la porosité cinématique qui est le rapport entre la vitesse en fût vide et la vitesse inertielle

Numéro d'essai	$D_{l_{exp}}$ (m ² /s)	$D_{l_{OpenFoam}}$ (m ² /s)	$\frac{D_{l_{exp}}}{D_{l_{OpenFoam}}}$	$\frac{D_{l_{exp}}}{D_{Theo}}$	$\frac{D_{l_{OpenFoam}}}{D_{Theo}}$	$v_{int} \left(= \frac{u}{\varepsilon} \right)$ cm/s	$v_{int_{openFoam}}$ cm/s	Porosité cinématique $\frac{u}{v_{int_{openFoam}}}$	% écart de vitesse interstitielle
Exp_5	3,65 10 ⁻⁴	2,70 10 ⁻⁴	1,35	1,62	1,19	4,32	4,23	0,399	2%
Exp_6	1,12 10 ⁻⁴	8,29 10 ⁻⁵	1,35	0,90	0,66	2,18	2,16	0,402	1%
Exp_7	9,11 10 ⁻⁵	4,60 10 ⁻⁵	1,98	0,91	0,46	1,45	1,41	0,411	3%
Exp_8	5,90 10 ⁻⁵	3,13 10 ⁻⁵	1,88	0,69	0,37	1,07	1,01	0,430	5%

Tableau 4. 18 : Coefficients de dispersion et vitesse interstitielle déterminés numériquement et par expérience

On observe que les coefficients de dispersion expérimentaux et calculés à partir des simulations sont dans un rapport de 1,3 à 2 pour les différentes conditions de vitesse. En comparant avec le coefficient de dispersion théorique obtenu par la corrélation d' Edwards Richardson, on remarque que les valeurs du coefficient de dispersion expérimental sont plus proches des valeurs théoriques que celles calculées à partir des simulations OpenFOAM. Ceci peut être dû en partie au problème de divergence numérique lié au maillage.

L'écart entre les vitesses interstitielles expérimentales approximées avec la porosité ($v = u/\varepsilon$) et celles ajustées numériquement varie de 1 et 5%. Ceci peut être dû à la différence entre la porosité géométrique ($\varepsilon = 0.388$) et la porosité cinématique. En effet la porosité cinématique est légèrement plus grande ce qui peut justifier la différence entre les deux vitesses.

4. Conclusion

Le procédé PSA implique le transport du mélange gazeux à travers une colonne remplie de grains. Pour modéliser ces phénomènes, il est important d'étudier au préalable le front de percée dans la colonne pour déterminer certains paramètres caractéristiques tels que le temps de percée. Compte tenu de la complexité de la géométrie ainsi que du problème physique, les simulations ont été réalisées au moyen d'un ordinateur haute performance FUSION (Mésocentre de CentraleSupélec et de l'École Normale Supérieure Paris-Saclay).

Dans un premier temps, les fronts de percée expérimentaux ont été mesurés pour différents niveaux de pression à travers une colonne remplie de grains (des billes inertes). Une morphologie semblable à celle de la colonne réelle a été générée à l'aide d'un code DEM. Ensuite des outils CFD open source appartenant à la bibliothèque OpenFOAM ont été utilisés pour mailler la géométrie (snappyHexMesh), calculer le mouvement de fluide (simpleFoam) à l'intérieur de la colonne et finalement déterminer l'évolution de concentration au cours de temps (scalarTransportFoam) en utilisant le champ de vitesse comme donnée d'entrée. En raison de défaut de maillage une divergence de concentration à l'intérieur de la colonne a été remarquée. Néanmoins, le temps de percée obtenu numériquement coïncide avec le temps de percée déterminé expérimentalement.

Conclusion et Perspectives

Le biogaz est une source d'énergie aujourd'hui considérée comme une alternative aux sources classiques. L'épuration du biogaz pour la production du biométhane se base sur des technologies de pointe dans le domaine de la séparation des gaz. Plusieurs procédés commercialisés permettent de produire du biométhane pour faire du biocarburant ou pour l'injecter dans le réseau de gaz naturel.

L'objectif principal de ce travail de thèse était de revisiter le procédé de purification de biométhane en utilisant la technologie de séparation par adsorption et en particulier le mode de modulation en pression PSA. Ceci passe par l'amélioration de l'outil de simulation ce qui permettra de pousser les limites de purification de ce procédé dans le cas de biogaz.

Cette technologie est basée sur l'adsorption sélective (thermodynamique ou cinétique) d'une partie des constituants du mélange de biogaz par des adsorbants ayant des interactions spécifiques avec ces constituants. Une des caractéristiques essentielles de la technologie d'adsorption réside dans son fonctionnement transitoire et généralement cyclique puisque, après une phase d'adsorption, les adsorbants doivent être régénérés partiellement ou complètement pour une prochaine utilisation. Les procédés d'adsorption modulée en pression sont caractérisés par une dynamique rapide oscillatoire, imposée par chaque cycle, mais aussi par une dynamique lente de mise en régime. En effet, après un certain nombre de cycles, le procédé converge vers un régime périodique établi (« Cyclic Steady State» ou C.S.S.). L'état du système au début de deux cycles consécutifs est alors le même. Ce fonctionnement dynamique conduit souvent à une certaine complexité des procédés d'adsorption en termes d'équipements, de contrôle des procédés, du dimensionnement et de l'optimisation des procédés. Les performances de séparation dépendent d'une manière non triviale non seulement des propriétés thermodynamiques reliées au choix des adsorbants utilisés dans le procédé, mais également des propriétés cinétiques et hydrodynamiques. Les performances d'un procédé PSA sont établies une fois le C.S.S. atteint. Ces performances sont fonction de nombreux paramètres du procédé, tels que la dimension des colonnes, la vitesse du fluide, le rapport de pression d'adsorption et de désorption, la proportion de recyclage, etc. ainsi que par les paramètres cinétiques et d'équilibre d'adsorption du système considéré. Les effets de ces différents paramètres étant couplés et donc complexes à visualiser, un dimensionnement optimal du système s'avère impossible par une approche intuitive. Afin d'accélérer le processus de sélection de l'adsorbant et d'optimisation des conditions de

conduite du procédé PSA, la simulation numérique s'impose comme étape préalable. Pour s'assurer de la qualité des prédictions que l'on pourra obtenir via les simulations, il est essentiel de maîtriser les informations thermodynamiques et cinétiques concernant le transfert de masse et de chaleur dans la colonne d'adsorption pour toutes les étapes du cycle.

Nous nous sommes alors intéressés à la modélisation numérique multi-échelle du transfert de masse et chaleur dans la colonne d'adsorption afin de représenter plus fidèlement ses performances et son fonctionnement.

Nous avons ainsi commencé par une étude bibliographique des principaux modèles mathématiques utilisés pour la modélisation du procédé de séparation par adsorption modulé en pression. Il s'agit d'une description détaillée d'équations aux dérivées partielles couplées qui décrivent des bilans de matière, d'énergie et de quantité de mouvement dans la colonne avec les conditions aux limites appropriées. Nous avons décrit dans un premier temps le bilan de matière dans la phase extra-granulaire indépendamment du type et de la forme de l'adsorbant. Puis nous avons détaillé les modèles cinétiques dans les phases intra-granulaires, allant des modèles les plus simples et les plus utilisés (modèle d'équilibre local et modèle LDF) aux modèles plus complexes (modèle de Fick). De plus nous avons également présenté le modèle bi-LDF pour les grains d'adsorbant bi-disperse. Pour le bilan d'énergie nous avons écrit le bilan d'énergie dans chaque phase de la colonne (gaz et solide) et à la paroi. Nous avons ensuite présenté le cas simplifié de l'équilibre thermique où la température du gaz est égale localement à celle de l'adsorbant. Cette hypothèse est communément admise dans la littérature pour faciliter la simulation. Cette étude bibliographique nous a permis alors de construire une base des principaux modèles rencontrés dans la littérature, et de mettre en évidence les limitations de chaque modèle.

La prédiction du comportement de la colonne nécessite également l'étude de l'équilibre gaz-solide qui indique la capacité limite de ce procédé de séparation ainsi que la connaissance des cinétiques d'adsorption de chaque composé. Après une présentation des adsorbants les plus utilisés dans l'industrie et une description des mécanismes de diffusion mis en jeu, les principaux modèles d'isotherme d'adsorption, nécessaires pour la simulation, ont été présentés. En se basant sur la littérature le choix de l'adsorbant s'est porté alors sur un tamis moléculaire de carbone (CMS-3K) permettant d'assurer une grande sélectivité cinétique du CO_2 vis à vis du CH_4 . Des mesures isothermes d'équilibre d'adsorption ont été réalisées ensuite. Un modèle de Langmuir 3 sites a été sélectionné pour ajuster les courbes. Les mesures d'isotherme d'adsorption confirment la faible sélectivité de cet adsorbant CMS-3K pour le CO_2 vis-à-vis du CH_4 , quelle que soit la température investiguée. C'est donc bien une séparation cinétique plutôt que thermodynamique qui doit être retenue. En raison de la structure bi-disperse de CMS 3K nous avons alors choisi le modèle bi-LDF pour la description des cinétiques d'adsorption. Les coefficients de ce modèle bi-LDF ont été estimés par des expressions proposées dans la littérature.

Conclusion et perspectives

Après cette étape de choix d'adsorbant, l'optimisation de procédés PSA est réalisée. Une simulation basée sur une modélisation dynamique non isotherme développée en FORTRAN a été mise en place. Quatre critères de performance ont été pris en compte : la pureté, le taux de récupération, l'énergie spécifique et la productivité de l'unité. La pureté du méthane a été fixée à 97%, en raison de contrainte d'injection dans le réseau français. Le taux de récupération et l'énergie spécifique du cycle sont les deux critères cibles. La productivité du cycle a été considérée dans l'optique d'une faisabilité industrielle. Tout en gardant les mêmes paramètres de dimension de la colonne (taille, volume d'adsorbant) une série de simulations ont été réalisées en faisant varier les paramètres opératoires (pression, cycle, étapes). Nous avons débuté l'étude par le cycle de référence à 4 colonnes, communément proposé dans la littérature, avec une étape d'équilibrage. Plusieurs configurations ont été ensuite étudiées et le cycle a alors évolué au fur et à mesure de l'avancement de l'optimisation. Le cycle final a été optimisé pour obtenir une récupération du CH₄ de 92 % avec une consommation d'énergie spécifique modérée de 0,35 kWh/Nm³, tout en respectant les spécifications de pureté d'injection dans le réseau national. Les performances obtenues ainsi que le débit de biogaz d'alimentation à traiter sont ainsi compatibles avec une exploitation industrielle. Ce cycle est ainsi composé de 5 colonnes et de quinze étapes incluant trois équilibrages et un recyclage de gaz de purge.

Les performances obtenues numériquement apparaissent prometteuses car, en adéquation avec une exploitation industrielle. La poursuite d'une optimisation serait donc de s'orienter vers

- La validation par des tests expérimentaux sur une maquette de laboratoire des résultats d'optimisation obtenus par simulation,
- Le développement d'un protocole numérique pour l'optimisation multiparamétrique du procédé PSA pour la purification biogaz, afin d'accélérer celle-ci ,
- Une étude de configuration multicouche des lits d'adsorbants (couches successives) tout en conservant le volume d'adsorbeur. Cela revient à passer d'un régime d'adsorption purement cinétique à un régime combinant la séparation cinétique et à l'équilibre,
- La définition par simulation moléculaire d'un adsorbant « optimal » pour traiter le biogaz qui combine de bonnes capacités d'adsorption et de sélectivité cinétique.

Le développement d'un modèle numérique multidimensionnel (3D) et multi-échelle (colonne/grain/cristal) permettrait d'estimer les limites des hypothèses et des corrélations utilisées dans les simulateurs usuels. Ces derniers reposent sur des modèles 1D comme un milieu homogène caractérisé par un taux

de vide du lit d'adsorbant et un taux de vide des extrudés ou billes composant le lit. La première étape consiste à simuler l'écoulement du gaz dans un lit d'adsorbant ayant un empilement le plus réaliste possible. La représentation d'un lit constitué de billes inertes a été générée numériquement par calcul DEM, pour une colonne de taille de laboratoire. Une simulation de l'écoulement tridimensionnel d'un traceur dans la colonne développée avec OpenFOAM (logiciel CFD) a été mise en place, permettant de calculer le profil de concentration du traceur en 3D dans le lit. Une étude expérimentale du front de percée a été menée en parallèle avec une colonne de même dimension contenant des billes de mêmes caractéristiques. Les temps de percée et les coefficients de dispersion-diffusion calculés et mesurés sont similaires. En revanche la simulation a présenté quelques divergences de la concentration du traceur localement dans la colonne. Cette divergence est due principalement à des difficultés de maillage.

La poursuite de cette partie s'oriente vers

- Le changement de dimension de la colonne « plus petite » afin de résoudre le problème de divergence numérique,
- La prise en compte des interactions grains-fluide en considérant des grains poreux d'adsorbant,
- L'utilisation d'une morphologie du lit plus réaliste (obtenu par un scan nano-tomographique de la colonne réelle).

Références bibliographiques

- Activated Alumina site web: Activated Alumina -Pingxiang Xingfeng Chemical Packing Co., Ltd. SIT WEB cONSULT2 LE 2020-09-30 03:47:28, <http://www.chemxing.com/en/product/html/?298.html>
- Air liquide R&D: Internal report, (2015)
- atee Club biogaz: Guide Efficacité énergétique des installations de biogaz, <https://atee.fr/document/guide-efficacite-energetique-des-installations-de-biogaz>
- Auerbach, S.M., Carrado, K.A., Dutta, P.K., Carrado, K.A., Dutta, P.K.: Handbook of Zeolite Science and Technology. CRC Press (2003)
- Augelletti, R., Conti, M., Annesini, M.C.: Pressure swing adsorption for biogas upgrading. A new process configuration for the separation of biomethane and carbon dioxide. *Journal of Cleaner Production*. 140, 1390–1398 (2017)(a). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.013>
- Augelletti, R., Conti, M., Annesini, M.C.: Pressure swing adsorption for biogas upgrading. A new process configuration for the separation of biomethane and carbon dioxide. *Journal of Cleaner Production*. 140, 1390–1398 (2017)(b). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.013>
- Augelletti, R., Conti, M., Annesini, M.C.: Pressure swing adsorption for biogas upgrading. A new process configuration for the separation of biomethane and carbon dioxide. *Journal of Cleaner Production*. 140, 1390–1398 (2017)(c). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.013>
- Ayoub, S.: Simulation et optimisation de procédés d'adsorption modulée en pression: formulation et résolution à l'aide de l'optimisation dynamique hybride. 248 (2010)
- Baker, M.J., Young, P.G., Tabor, G.R.: Image based meshing of packed beds of cylinders at low aspect ratios using 3d MRI coupled with computational fluid dynamics. *Computers & Chemical Engineering*. 35, 1969–1977 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2011.03.017>
- Bao, Z., Yu, L., Ren, Q., Lu, X., Deng, S.: Adsorption of CO₂ and CH₄ on a magnesium-based metal organic framework. *J. COLL. & INTERFACE SCI.* 353, 549–556 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.09.065>
- Bastos-Neto, M., Moeller, A., Staudt, R., Böhm, J., Gläser, R.: Dynamic bed measurements of CO adsorption on microporous adsorbents at high pressures for hydrogen purification processes. *Separation and Purification Technology*. 77, 251–260 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.12.015>
- Bauer, F., Persson, T., Hulteberg, C., Tamm, D.: Biogas upgrading – technology overview, comparison and perspectives for the future. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 7, 499–511 (2013). <https://doi.org/10.1002/bbb.1423>
- Ben-Mansour, R., Basha, M., Qasem, N.A.A.: Multicomponent and multi-dimensional modeling and simulation of adsorption-based carbon dioxide separation. *Computers & Chemical Engineering*. 99, 255–270 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.01.040>

Références bibliographiques

- Boulinguez, B., Cloirec, P.L.: Purification de biogaz - Élimination des COV et des siloxanes, <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/energies-renouvelables-42594210/purification-de-biogaz-be8560/>
- Brandani, F., Rouse, A., Brandani, S., Ruthven, D.M.: Adsorption Kinetics and Dynamic Behavior of a Carbon Monolith. *Adsorption*. 10, 99–109 (2004). <https://doi.org/10.1023/B:ADSO.0000039866.37214.6a>
- Broz, J.: Etude comparative des dangers et des risques liés au ... ? ... GAZ NATUREL ET GAZ DE PÉTROLE - [PDF Document], <https://fdocuments.fr/document/etude-comparative-des-dangers-et-des-risques-lies-au-gaz-naturel-et.html>
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319 (1938). <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- C. Delaurent, G. Pagès, S. Alphéra: Détermination des volumes morts et des effets extra-colonne en chromatographie liquide de partage à polarité de phase inversée, <https://docplayer.fr/19192762-Chromatographie-determination-des-volumes-morts-et-des-effets-extra-colonne-en-chromatographie-liquide-de-partage-a-polarite-de-phase-inversee.html>
- C. W. Skarstrom: Method and apparatus for fractionating gas mixtures by adsorption,. U.S. Patent 2, 944, 627, <https://patents.google.com/patent/US2944627A/en>
- Canevesi, R.L.S., Andreassen, K.A., Silva, E.A., Borba, C.E., Grande, C.A.: Evaluation of simplified pressure swing adsorption cycles for bio-methane production. *Adsorption*. 25, 783–793 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00049-x>
- Canevesi, R.L.S., Andreassen, K.A., da Silva, E.A., Borba, C.E., Grande, C.A.: Pressure Swing Adsorption for Biogas Upgrading with Carbon Molecular Sieve. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57, 8057–8067 (2018)(a). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00996>
- Canevesi, R.L.S., Andreassen, K.A., da Silva, E.A., Borba, C.E., Grande, C.A.: Pressure Swing Adsorption for Biogas Upgrading with Carbon Molecular Sieve. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57, 8057–8067 (2018)(b). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00996>
- Caskey, S.R., Wong-Foy, A.G., Matzger, A.J.: Dramatic Tuning of Carbon Dioxide Uptake via Metal Substitution in a Coordination Polymer with Cylindrical Pores. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 10870–10871 (2008). <https://doi.org/10.1021/ja8036096>
- Caulkin, R., Ahmad, A., Fairweather, M., Jia, X., Williams, R.A.: An investigation of sphere packed shell-side columns using a digital packing algorithm. *Computers and Chemical Engineering*. 31, 1715–1724 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2007.03.014>
- Caulkin, R., Jia, X., Fairweather, M., Williams, R.: Lattice approaches to packed column simulations. *Particuology*. 6, 404–411 (2008)(a). <https://doi.org/10.1016/j.partic.2008.07.022>
- Caulkin, R., Jia, X., Xu, C., Fairweather, M., Williams, R.A., Stitt, H., Nijemeisland, M., Aferka, S., Crine, M., Léonard, A., Toye, D., Marchot, P.: Simulations of Structures in Packed Columns and Validation by X-ray Tomography, <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie800033a>
- Cavenati, S., Grande, C., Rodrigues, A.: Separation of CH₄ / CO₂ / N₂ mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas. *Chemical Engineering Science - CHEM ENG SCI.* 61, 3893–3906 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.01.023>

Références bibliographiques

- Cavenati, S., Grande, C.A., Rodrigues, A.E.: Upgrade of Methane from Landfill Gas by Pressure Swing Adsorption. *Energy Fuels*. 19, 2545–2555 (2005). <https://doi.org/10.1021/ef050072h>
- Cen, P., Yang, R.T.: Separation of a Five-Component Gas Mixture by Pressure Swing Adsorption. *Separation Science and Technology*. (2006). <https://doi.org/10.1080/01496398508060701>
- Chahbani, M.H., Tondeur, D.: Mass transfer kinetics in pressure swing adsorption. *Separation and Purification Technology*. 20, 185–196 (2000). [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00108-8](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00108-8)
- Chauveau, R.: Modélisation multiparamètre du phénomène d'adsorption : détermination du temps de percée des cartouches de masques à gaz, <http://www.theses.fr/2014LORR0233>, (2014)
- Chronopoulos, T., Fernandez-Diez, Y., Maroto-Valer, M.M., Ocone, R., Reay, D.A.: Utilisation Of Microwave Energy for CO₂ Desorption in Post-combustion Carbon Capture Using Solid Sorbents. *Energy Procedia*. 63, 2109–2115 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.227>
- Cremasco, M.A., Hritzko, B.J., Xie, Y., Wang, N.H.L.: Parameters estimation for amino acids adsorption in a fixed bed by moment analysis. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 18, 181–194 (2001). <https://doi.org/10.1590/S0104-66322001000200006>
- Crittenden, B., Thomas, W.J.: *Adsorption Technology and Design*. Elsevier (1998)
- CWK site web: site web Consulté le 2020-09-30 03:24:09 <https://www.cwk-bk.de/en/products/molecular-sieves/zeolites/>, <https://www.cwk-bk.de/en/products/molecular-sieves/zeolites/>
- Da Silva, F.A., Silva, J.A., Rodrigues, A.E.: A General Package for the Simulation of Cyclic Adsorption Processes. *Adsorption*. 5, 229–244 (1999). <https://doi.org/10.1023/A:1008974908427>
- Dąbrowski, A.: Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*. 93, 135–224 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
- Das, S., Deen, N.G., Kuipers, J.A.M.: Multiscale modeling of fixed-bed reactors with porous (open-cell foam) non-spherical particles: Hydrodynamics. *Chemical Engineering Journal*. 334, 741–759 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.047>
- Do, D.D.: *Adsorption analysis : equilibria and kinetics /*. Imperial College Press, London : (c1998.)
- Doong, S.-J., Yang, R.T.: Bulk separation of multicomponent gas mixtures by pressure swing adsorption: Pore/surface diffusion and equilibrium models. *AIChE Journal*. 32, 397–410 (1986). <https://doi.org/10.1002/aic.690320306>
- Dubois, F., Jean, M., Renouf, M., Mozul, R., Martin, A., Bagnéris, M.: LMGC90. In: 10e colloque national en calcul des structures. p. Clé USB. , Giens, France (2011)
- E. E. Petersen: Diffusion in a pore of varying cross section, <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.690040322>
- E. Glueckauf, Ji. Coates: Theory of chromatography; the influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation. *J Chem Soc*. 1315–1321 (1947). <https://doi.org/10.1039/jr9470001315>
- Edwards, M., Richardson, J.: The Correlation of Axial Dispersion Data. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 48, 466–467 (1970). <https://doi.org/10.1002/cjce.5450480421>

Références bibliographiques

- Fahim, M.A., Wakao, N.: Parameter estimation from tracer response measurements. *The Chemical Engineering Journal*. 25, 1–8 (1982). [https://doi.org/10.1016/0300-9467\(82\)85016-8](https://doi.org/10.1016/0300-9467(82)85016-8)
- Farooq, S., Hassan, M.M., Ruthven, D.M.: Heat effects in pressure swing adsorption systems. *Chemical Engineering Science*. 43, 1017–1031 (1988). [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(88\)85064-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)85064-4)
- Farooq, S., Qinglin, H., Karimi, I.A.: Identification of Transport Mechanism in Adsorbent Micropores from Column Dynamics. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 1098–1106 (2002). <https://doi.org/10.1021/ie0104621>
- Ferreira, A.F.P., Ribeiro, A.M., Kulaç, S., Rodrigues, A.E.: Methane purification by adsorptive processes on MIL-53(Al). *Chemical Engineering Science*. 124, 79–95 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.06.014>
- Flaischlen, S., Wehinger, G.D.: Synthetic Packed-Bed Generation for CFD Simulations: Blender vs. STAR-CCM+. (2019). <https://doi.org/10.20944/preprints201905.0089.v1>
- Fletcher, C.: *Computational Techniques for Fluid Dynamics 1: Fundamental and General Techniques*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1998)
- FNR, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe: Guide sur le biogaz - De la production à l'utilisation. 247 (2010)
- Foo, K.Y., Hameed, B.H.: Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. 156, 2–10 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Fougerit, V.: Développement d'un procédé innovant d'épuration du biogaz par mise en oeuvre de contacteurs à membranes. 278 (2017)
- Fougerit, V., Pozzobon, V., Pareau, D., Théoleyre, M.-A., Stambouli, M.: Experimental and numerical investigation binary mixture mass transfer in a gas – Liquid membrane contactor. *Journal of Membrane Science*. 572, 1–11 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.042>
- Gholami, M., Talaie, M.R.: Investigation of Simplifying Assumptions in Mathematical Modeling of Natural Gas Dehydration Using Adsorption Process and Introduction of a New Accurate LDF Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 838–846 (2010). <https://doi.org/10.1021/ie901183q>
- Glueckauf, E.: Theory of chromatography. Part 10.—Formulæ for diffusion into spheres and their application to chromatography. *Trans. Faraday Soc.* 51, 1540–1551 (1955). <https://doi.org/10.1039/TF9555101540>
- Grande, C.A.: Biogas Upgrading by Pressure Swing Adsorption. *Biofuel's Engineering Process Technology*. (2011). <https://doi.org/10.5772/18428>
- Grande, C.A., Blom, R.: Utilization of Dual-PSA Technology for Natural Gas Upgrading and Integrated CO₂ Capture. *Energy Procedia*. 26, 2–14 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.06.004>
- Grande, C.A., Ribeiro, R.P.L., Oliveira, E.L.G., Rodrigues, A.E.: Electric swing adsorption as emerging CO₂ capture technique. *Energy Procedia*. 1, 1219–1225 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.160>
- Grande, C.A., Rodrigues, A.E.: Biogas to Fuel by Vacuum Pressure Swing Adsorption I. Behavior of Equilibrium and Kinetic-Based Adsorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 4595–4605 (2007). <https://doi.org/10.1021/ie061341+>
- Greenbank, M., Rosene, M.R.: Process for dehydrating ethanol, <https://patents.google.com/patent/US4465875A/en>, (1984)

- H. Berger, A., Bhowan, A.: Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO₂ from flue gas using temperature swing adsorption. *Energy Procedia*. 4, 562–567 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.089>
- Hamon, L., Garénaux, C., Pre, P.: Kinetic separation of CO₂ and CH₄ on Carbon Molecular Sieves: Study of the internal diffusion and surface resistance of pure gases and binary gas mixtures Introduction and objectives. (2014)
- He, W., Lv, W., Dickerson, J.H.: Gas Diffusion Mechanisms and Models. In: He, W., Lv, W., and Dickerson, J. (eds.) *Gas Transport in Solid Oxide Fuel Cells*. pp. 9–17. Springer International Publishing, Cham (2014)
- Hofmann, S., Bufer, A., Brenner, G., Turek, T.: Pressure drop study on packings of differently shaped particles in milli-structured channels. *Chemical Engineering Science*. 155, 376–385 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.08.011>
- Hu, X., Do, D.D.: Validity of isothermality in adsorption kinetics of gases in bidispersed solids. *AIChE Journal*. 41, 1581–1584 (1995). <https://doi.org/10.1002/aic.690410622>
- Hwang, K.S., Jun, J.H., Lee, W.K.: Fixed-bed adsorption for bulk component system. Non-equilibrium, non-isothermal and non-adiabatic model. *Chemical Engineering Science*. 50, 813–825 (1995). [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)00433-R](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)00433-R)
- Incropera Frank P: Fundamentals of heat and mass transfer / Frank P. Incropera,... David P. Dewitt,... Theodore L. Bergman,... [et al.]. JWiley & Sons, Hoboken (N.J.) (2007)
- Jin, X., Malek, A., Farooq, S.: Production of Argon from an Oxygen–Argon Mixture by Pressure Swing Adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 5775–5787 (2006)(a). <https://doi.org/10.1021/ie060113c>
- Jin, X., Malek, A., Farooq, S.: Production of Argon from an Oxygen–Argon Mixture by Pressure Swing Adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 5775–5787 (2006)(b). <https://doi.org/10.1021/ie060113c>
- Jolimaitre, E., Ragil, K., Tayakout-Fayolle, M., Jallut, C.: Separation of mono- and dibranched hydrocarbons on silicalite. *AIChE Journal*. 48, 1927–1937 (2002). <https://doi.org/10.1002/aic.690480910>
- Kapoor, A., Yang, R.T.: Kinetic separation of methane—carbon dioxide mixture by adsorption on molecular sieve carbon. *Chemical Engineering Science*. 44, 1723–1733 (1989). [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(89\)80014-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(89)80014-4)
- Kärger, J., Ruthven, D.M., Theodorou, D.: Diffusion in Nanoporous Materials, Part II chapter 4: Diffusion Mechanisms. In: *Diffusion in Nanoporous Materials*. pp. 85–110. John Wiley & Sons, Ltd (2012)
- Khalighi, M., Farooq, S., Karimi, I.A.: Nonisothermal Pore Diffusion Model for a Kinetically Controlled Pressure Swing Adsorption Process, <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie3004539>
- Khunpolgrang, J., Yosantea, S., Kongnoo, A., Phalakornkule, C.: Alternative PSA process cycle with combined vacuum regeneration and nitrogen purging for CH₄/CO₂ separation. *Fuel*. 140, 171–177 (2015)(a). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.100>
- Khunpolgrang, J., Yosantea, S., Kongnoo, A., Phalakornkule, C.: Alternative PSA process cycle with combined vacuum regeneration and nitrogen purging for CH₄/CO₂ separation. *Fuel*. 140, 171–177 (2015)(b). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.100>

Références bibliographiques

- Kloss, C., Goniva, C.: LIGGGHTS – Open Source Discrete Element Simulations of Granular Materials Based on Lammmps. In: Supplemental Proceedings. pp. 781–788. John Wiley & Sons, Ltd (2011)
- Kodam, M., Bharadwaj, R., Curtis, J., Hancock, B., Wassgren, C.: Cylindrical object contact detection for use in discrete element method simulations, Part II—Experimental validation. *Chemical Engineering Science*. 65, 5863–5871 (2010)(a). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.08.007>
- Kodam, M., Bharadwaj, R., Curtis, J., Hancock, B., Wassgren, C.: Cylindrical object contact detection for use in discrete element method simulations. Part I – Contact detection algorithms. *Chemical Engineering Science*. 65, 5852–5862 (2010)(b). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.08.006>
- Kolitcheff, S.: Approche multitechnique des phénomènes de diffusion en hydrotraitement de distillats, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01581795>, (2017)
- Kumar, R., Duncan, R.C., Ruthven, D.M.: A chromatographic study of diffusion of single components and binary mixtures of gases in 4A and 5A zeolites. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 60, 493–499 (1982). <https://doi.org/10.1002/cjce.5450600408>
- Kuznik, F.: Energy Storage by Adsorption Technology for Building. In: Wang, R. and Zhai, X. (eds.) *Handbook of Energy Systems in Green Buildings*. pp. 1–27. Springer, Berlin, Heidelberg (2018)
- Laurent, P., Guianvarch, D., Benchimol, S.: Etude Technique, économique et environnementale sur l'injection centralisée de biométhane dans le réseau de gaz. Rapport ADEME, <https://www.ademe.fr/etude-technique-economique-environnementale-linjection-centralisee-biomethane-reseau-gaz>
- Lee, C.-H., Yang, J., Ahn, H.: Effects of carbon-to-zeolite ratio on layered bed H₂ PSA for coke oven gas. *AIChE Journal*. 45, 535–545 (1999). <https://doi.org/10.1002/aic.690450310>
- Leinekugel-le-Cocq, D., Tayakout-Fayolle, M., Le Gorrec, Y., Jallut, C.: A double linear driving force approximation for non-isothermal mass transfer modeling through bi-disperse adsorbents. *Chemical Engineering Science*. 62, 4040–4053 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.04.014>
- Liu, H., Ding, W., Zhou, F., Yang, G., Du, Y.: An overview and outlook on gas adsorption: for the enrichment of low concentration coalbed methane. *Separation Science and Technology*. 55, 1102–1114 (2020). <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1585454>
- Liu, J., Thallapally, P.K., McGrail, B.P., Brown, D.R., Liu, J.: Progress in adsorption-based CO₂ capture by metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* 41, 2308–2322 (2012). <https://doi.org/10.1039/C1CS15221A>
- Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M.: *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Springer Netherlands (2004)
- LU, J.: ETUDE COMPARATIVE SUR LES CHARBONS ACTIFS; ENGREF OIEau - Eaudoc, <https://www.oieau.org/eaudoc/notice/Synth%C3%A8se-Technique-ETUDE-COMPARATIVE-SUR-LES-CHARBONS-ACTIFS-COMPARATIVE-STUDY-ACTIVATED>
- Marigo, M., Stitt, E.H.: Discrete Element Method (DEM) for Industrial Applications: Comments on Calibration and Validation for the Modelling of Cylindrical Pellets. *KONA Powder and Particle Journal*. 32, 236–252 (2015). <https://doi.org/10.14356/kona.2015016>

- McCusker, L.B., Baerlocher, C.: Introduction to Zeolite Science and Practice, Chapter 3 Zeolite structures. In: van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jacobs, P.A., and Jansen, J.C. (eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*. pp. 37–67. Elsevier (2001)
- Mieville, R., Robinson, K.: CARBON MOLECULAR SIEVES AND OTHER POROUS CARBONS Synthesis and Applications, /paper/CARBON-MOLECULAR-SIEVES-AND-OTHER-POROUS-CARBONS-Mieville-Robinson/78352d966b5a398538fdaf435637667fc42096ab
- Miyabe, K., Suzuki, M.: Chromatography of liquid-phase adsorption on octadecylsilyl-silica gel. *AIChE Journal*. 38, 901–910 (1992). <https://doi.org/10.1002/aic.690380611>
- Mohamadinejad, H., Knox, J.C., Smith, J.E.: Experimental and Numerical Investigation of Two-Dimensional CO₂ Adsorption/Desorption in Packed Sorption Beds Under Non-ideal Flows. *Separation Science and Technology*. 38, 3875–3904 (2003). <https://doi.org/10.1081/SS-120024710>
- Mohsen, M.F.N., Baluch, M.H.: An analytical solution of the diffusion- convection equation over a finite domain. *Applied Mathematical Modelling*. 7, 285–287 (1983). [https://doi.org/10.1016/0307-904X\(83\)90084-7](https://doi.org/10.1016/0307-904X(83)90084-7)
- Moukalled, F., Mangani, L., Darwish, M.: *The Finite Volume Method in Computational Fluid Dynamics: An Advanced Introduction with OpenFOAM® and Matlab*. Springer International Publishing, Cham (2016)
- Niesner J., Jecha D., Stehlik P.: Biogas upgrading techniques: state of art review in european region. *Chemical Engineering Transactions*. 35, 517–522 (2013). <https://doi.org/10.3303/CET1335086>
- Nimibofa, A., Newton Ebelegi, A., Donbebe, W.: Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- OpenFOAM v5 User Guide: OpenFOAM v5 User Guide: CFD Direct, Architects of OpenFOAM, <https://cfd.direct/openfoam/user-guide-v5/>
- Oreggioni, G.: Design and simulation of pressure swing adsorption cycles for CO₂ capture, (2015)
- Petit, C., J. Badosz, T.: MOF–graphite oxide nanocomposites: surface characterization and evaluation as adsorbents of ammonia. *Journal of Materials Chemistry*. 19, 6521–6528 (2009). <https://doi.org/10.1039/B908862H>
- Poulleau, J.: Caractérisation des BIOGAZ Bibliographie Mesures sur sites. 82 (2002)
- Pozzobon, V., Colin, J., Perré, P.: Hydrodynamics of a packed bed of non-spherical polydisperse particles: A fully virtual approach validated by experiments. *Chemical Engineering Journal*. 354, 126–136 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.214>
- Pushnov, A.: Calculation of average bed porosity. *Chemical and Petroleum Engineering - CHEM PETROL ENG- ENGL TR*. 42, 14–17 (2006). <https://doi.org/10.1007/s10556-006-0045-x>
- Qin, W., Cao, W., Liu, H., Li, Z., Li, Y.: Metal–organic framework MIL-101 doped with palladium for toluene adsorption and hydrogen storage. *RSC Adv*. 4, 2414–2420 (2013). <https://doi.org/10.1039/C3RA45983G>
- Qinglin, H., Farooq, S., Karimi, I.A.: Binary and Ternary Adsorption Kinetics of Gases in Carbon Molecular Sieves. *Langmuir*. 19, 5722–5734 (2003)(a). <https://doi.org/10.1021/la0270791>
- Qinglin, H., Sundaram, S.M., Farooq, S.: Revisiting Transport of Gases in the Micropores of Carbon Molecular Sieves. *Langmuir*. 19, 393–405 (2003)(b). <https://doi.org/10.1021/la026451+>

Références bibliographiques

- Rasi, S.: Biogas composition and upgrading to biomethane. (2009)
- Rezaei, F., Grahn, M.: Thermal Management of Structured Adsorbents in CO₂ Capture Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 4025–4034 (2012). <https://doi.org/10.1021/ie201057p>
- Rezaei, F., Webley, P.: Structured adsorbents in gas separation processes. *Separation and Purification Technology.* 70, 243–256 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.10.004>
- Richard, P., Philippe, P., Barbe, F., Bourlès, S., Thibault, X., Bideau, D.: Analysis by x-ray microtomography of a granular packing undergoing compaction. *Phys. Rev. E.* 68, 020301 (2003). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.68.020301>
- Ruthven, D.M.: Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons (1984)(a)
- Ruthven, D.M.: Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons (1984)(b)
- Ruthven, D.M.: Diffusion of oxygen and nitrogen in carbon molecular sieve. *Chemical Engineering Science.* 47, 4305–4308 (1992). [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(92\)85108-N](https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)85108-N)
- Ryckebosch, E., Drouillon, M., Vervaeren, H.: Techniques for transformation of biogas to biomethane. *BIOMASS & BIOENERGY.* 35, 1633–1645 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.033>
- Santos, M.S., Grande, C.A., Rodrigues, A.E.: New cycle configuration to enhance performance of kinetic PSA processes. *Chemical Engineering Science.* 66, 1590–1599 (2011)(a). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.12.032>
- Santos, M.S., Grande, C.A., Rodrigues, A.E.: New cycle configuration to enhance performance of kinetic PSA processes. *Chemical Engineering Science.* 66, 1590–1599 (2011)(b). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.12.032>
- Schneider, P., Smith, J.M.: Adsorption rate constants from chromatography. *AIChE Journal.* 14, 762–771 (1968). <https://doi.org/10.1002/aic.690140516>
- Seidler, G.T., Martinez, G., Seeley, L.H., Kim, K.H., Behne, E.A., Zaranek, S., Chapman, B.D., Heald, S.M., Brewe, D.L.: Granule-by-granule reconstruction of a sandpile from x-ray microtomography data. *Phys. Rev. E.* 62, 8175–8181 (2000). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.62.8175>
- Serbezov, A., Sotirchos, S.V.: Mathematical Modeling of Multicomponent Nonisothermal Adsorption in Sorbent Particles Under Pressure Swing Conditions. *Adsorption.* 4, 93–111 (1998). <https://doi.org/10.1023/A:1008819001197>
- Shafeeyan, M.S., Wan Daud, W.M.A., Shamiri, A.: A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. *Chemical Engineering Research and Design.* 92, 961–988 (2014)(a). <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.08.018>
- Shafeeyan, M.S., Wan Daud, W.M.A., Shamiri, A.: A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. *Chemical Engineering Research and Design.* 92, 961–988 (2014)(b). <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.08.018>
- Shen, Y., Shi, W., Zhang, D., Na, P., Fu, B.: The removal and capture of CO₂ from biogas by vacuum pressure swing process using silica gel. *Journal of CO₂ Utilization.* 27, 259–271 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.08.001>

- Shendalman, L.H., Mitchell, J.E.: A study of heatless adsorption in the model system CO₂ in He, I. *Chemical Engineering Science*. 27, 1449–1458 (1972). [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)85031-0](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)85031-0)
- Simmons, J.M., Wu, H., Zhou, W., Yildirim, T.: Carbon capture in metal–organic frameworks—a comparative study. *Energy Environ. Sci.* 4, 2177–2185 (2011). <https://doi.org/10.1039/C0EE00700E>
- Sircar, S.: Publications on Adsorption Science and Technology. *Adsorption*. 6, 359–365 (2000). <https://doi.org/10.1023/A:1026521201309>
- Sircar, S.: Basic Research Needs for Design of Adsorptive Gas Separation Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 5435–5448 (2006). <https://doi.org/10.1021/ie051056a>
- Sun, L.-M., Meunier, F., Brodu, N., Manero, M.-H.: Adsorption - Aspects théoriques, <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-extractions-fluide-fluide-et-fluide-solide-42332210/adsorption-j2730/>
- Sun, L.-M., Thonnellier, J.-Y.: Perméation gazeuse, <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-techniques-separatives-sur-membranes-42331210/permeation-gazeuse-j2810/>
- Suzuki, M., Smith, J.M.: Kinetic studies by chromatography. *Chemical Engineering Science*. 26, 221–235 (1971). [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(71\)80006-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(71)80006-4)
- Tlili, N., Grévillet, G., Latifi, A., Vallières, C.: Electrical Swing Adsorption Using New Mixed Matrix Adsorbents for CO₂ Capture and Recovery: Experiments and Modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 15729–15737 (2012). <https://doi.org/10.1021/ie3016818>
- Wakao, N., Kaguei, S., Funazkri, T.: Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid heat transfer coefficients in packed beds: Correlation of nusselt numbers. *Chemical Engineering Science*. 34, 325–336 (1979). [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(79\)85064-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(79)85064-2)
- Waldron, W.E., Sircar, S.: Parametric Study of a Pressure Swing Adsorption Process. *Adsorption*. 6, 179–188 (2000). <https://doi.org/10.1023/A:1008925703871>
- Wang, Y., Adroher, X.C., Chen, J., Yang, X.G., Miller, T.: Three-dimensional modeling of hydrogen sorption in metal hydride hydrogen storage beds. *J POWER SOURCES*. 194, 997–1006 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.060>
- Wang, Z., Afacan, A., Nandakumar, K., Chuang, K.T.: Porosity distribution in random packed columns by gamma ray tomography. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 40, 209–219 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(00\)00108-2](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(00)00108-2)
- Warren, K.: A techno-economic comparison of biogas upgrading technologies in Europe. (2012)
- Wu, B., Zhang, X., Xu, Y., Bao, D., Zhang, S.: Assessment of the energy consumption of the biogas upgrading process with pressure swing adsorption using novel adsorbents. *Journal of Cleaner Production*. 101, 251–261 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.03.082>
- Yang, L., Ge, X., Wan, C., Yu, F., Li, Y.: Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 40, 1133–1152 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.008>

Références bibliographiques

- Zeng R., Guan Jy.: Progress in pressure swing adsorption models during the recent 30 years. Chin. J. Chem. Eng. 10, 228–235 (2002)
- Zimmermann, L., Furi, E., Burnard, P.: Purification des gaz rares sous ultravide - Méthodes de purification, <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-traitement-des-gaz-42485210/purification-des-gaz-rares-sous-ultravide-j6635/>

Annexe 1

Communication dans un congrès

- Najib Chouikhi, Pluton Pullumbi, François Puel, Patrick Perré. Biomethane purification by adsorption technology: Optimization of operating parameters and adsorbent selection based on PSA process. International Conference on Fundamentals of Adsorption FOA, May 2019, Cairns, Australia. (hal-02536669)

Abstract :

Adsorption separation technology is a widely used technology for the separation and the purification of gases and liquids in a wide range of fields. Processes such as pressure swing adsorption (PSA) present an interesting tool for biogas upgrading. The performance of PSA process is controlled by many parameters such as number of beds, cycle step durations, pressure ratio, recycle rate and most importantly the nature and the characteristics of the adsorbent. The selection of an appropriate adsorbent for bio-methane production from biogas by pressure swing adsorption remains a key element for enhancing the performance of PSA technology. Reported experimental results on bio-methane, upgrade from biogas using PSA, show that the performance is highly dependent on the different used adsorbents. In order to rationalize the process of adsorbent selection for a given biogas feed composition, we have developed an approach based on numerical simulations, at the reactor level, of a PSA process used to upgrade the biogas in bio-methane with CH₄ purity higher than 98%. These simulations were coupled to molecular-based simulation for optimizing the adsorbent that gives the best performance for a given feed composition. We use the optimal adsorbent characteristics for selecting available adsorbents having similar characteristics. In order to validate the selection of the adsorbents, a series of experimental tests ranging from pure component adsorption isotherms to breakthrough adsorption experiments are carried out together with dynamic flow conditions where the selected adsorbents are characterized using CO₂ /CH₄ gas mixtures. The effects of feed flow rate, number of beds, cycle step durations and purge-to-feed ratio are studied. The optimal operating parameters of the process are obtained from simulations. This cycle will be then tested in PSA pilot plants for biogas upgrading purposes.

Article dans une revue

- Najib Chouikhi, Frederico Pereira Brandini, Pluton Pullumbi, Patrick Perré, François Puel. Biomethane production by adsorption technology: New cycle development, adsorbent selection and process optimization. *Adsorption - Journal of the International Adsorption Society*, Springer Verlag, 2020, pp.21-24. [10.1007/s10450-020-00250-3](https://doi.org/10.1007/s10450-020-00250-3). [hal-02936480](https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02936480)



Biomethane production by adsorption technology: new cycle development, adsorbent selection and process optimization

Najib Chouikhi^{1,2} · Federico Brandani² · Pluton Pullumbi² · Patrick Perre^{1,3} · Francois Puel¹

Received: 30 March 2020 / Revised: 12 June 2020 / Accepted: 14 July 2020 / Published online: 17 August 2020
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2020

Abstract

Gas separation by adsorption processes such as pressure swing adsorption (PSA) presents an attractive alternative for upgrading biogas to biomethane. A new vacuum pressure swing adsorption (VPSA) cycle is proposed for a unit designed to purify pre-cleaned biogas (40% CO₂ and 60% CH₄) in industrial conditions (feed flow rate more than 500 Nm³/h and large-volume equipment). The process simulations performed to optimize the VPSA unit consider the kinetic separation of the feed components by using an appropriate carbon molecular sieve (CMS) adsorbent having a high kinetic separation selectivity for CO₂ with respect to CH₄. The designed VPSA unit is composed of five columns that perform three equalization steps. Minimizing methane losses during the regeneration steps necessitates injecting part of the off-gas rich in CO₂ at the bottom of the column during the production step to push the CH₄ forward. The produced biomethane meets the specification (97% CH₄) of grid injection purity. The developed cycle allows a CH₄ recovery of 92% to be obtained with a specific energy consumption of 0.35 kWh/Nm³, thus meeting the initial requirements for industrial exploitation of VPSA technology for biomethane purification from biogas sources.

Keywords Biomethane production · Biogas upgrade · Methane recovery · Vacuum pressure swing adsorption · Carbon molecular sieve · Numerical process simulation

1 Introduction

Biogas is a mixture of several gases produced by the anaerobic digestion or fermentation of organic matter (e.g., manure, sewage sludge, municipal solid waste biodegradable waste, biodegradable feedstock, etc.). It is characterized by its

chemical composition with methane (CH₄) being the main component, making it a very promising source of energy and considered a viable alternative to fossil sources. The composition of biogas varies with the type of organic matter from which it is derived (Poulleau 2002). However, it is predominately composed of (CH₄) and carbon dioxide (CO₂), with relatively small amounts of hydrogen sulfide (H₂S), ammonia (NH₃), hydrogen (H₂), nitrogen (N₂), carbon monoxide (CO), oxygen (O₂), water vapor, and/or siloxanes and volatile organic compounds (VOC) (Rasi et al. 2007; Rasi 2009).

The separation or removal of impurities (H₂S, N₂) and, in particular, the large amount of CO₂, is crucial. Some processes used to remove CO₂ can also remove minor components. However, in some cases, it is necessary to install pre-treatment units for the removal of these components.

Biomethane can be produced by several technologies already on the market such as adsorption separation (PSA, VPSA processes), absorption separation (physical or chemical absorption), membrane separation (MEMS), membrane contactors, and cryogenic separation (Fougerit et al. 2019; Poulleau 2002; Ryckebosch et al. 2011).

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s10450-020-00250-3>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Francois Puel
francois.puel@centralesupelec.fr

¹ LGPM, Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, CentraleSupélec, Université Paris-Saclay, 3 rue Joliot-Curie, 91192 Gif-sur-Yvette, France

² Air Liquide, Chemin de la Porte des Loges, Paris Innovation Campus, 1, 78350 Les Loges en Josas, France

³ LGPM, Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, CentraleSupélec, Centre Européen de Biotechnologie et de Bioéconomie (CEBB), Université Paris-Saclay, SFR Condorcet FR CNRS 3417, 3 rue des Rouges Terres, 51110 Pomacle, France

These commercially available technologies for biomethane purification are competitive, all producing high-quality biomethane that satisfies the grid specifications (methane purity > 97% CH₄). The competition between these technologies is concerning features such as energy consumption, CH₄ purity and loss during processing, and capital/operational expenditures. The choice of the specific process, therefore, depends on the specifications of the unit, such as biogas flow rate and quality, presence of impurities and biomethane use (Warren 2012). Gas separation by adsorption technology is widely used for the separation and the purification of gases in a wide range of fields (Sircar 2002; Voss 2005). Processes such as pressure swing adsorption (PSA) are promising tools for biogas upgrading. The adsorptive separation exploits the selective adsorption (thermodynamic or kinetic) of different gas components through specific interactions between the surface of the adsorbent (porous medium) and the adsorbed molecules.

Gas separation by vacuum pressure swing adsorption (VPSA) technology is characterized by its transient and cyclic operation since, after the adsorption phase, the adsorbents have to be partially or completely regenerated for further cyclic use. VPSA processes are rather complex due to the rapidly oscillating dynamics imposed by each cycle. Yet, after a certain number of cycles, the process converges to an established periodic regime ("cyclic steady state" or CSS): In this regime, the state of the system at the beginning of two consecutive cycles is the same. The performance of the VPSA process must be established once the CSS is reached. However, the performance is controlled by many process parameters, such as cycle schedule, column length, fluid velocity, pressure ratio, recycle rate, and kinetics and equilibrium parameters of the adsorbent-adsorbate system under consideration.

Many published studies (Knaebel 2012; Olajossy et al. 2003; Reinhold et al. 1996; Rocha et al. 2017) present a variety of PSA cycle schedules that incorporate a recycling step. They report the positive impact of different possible recycling varieties on the CH₄ recovery from landfill gas of the (i) light stream recycling (LR), (ii) heavy stream recycling (HR), (iii) double stream recycling (LR and HR). The literature reports that the cycle with one stage of HR recycling tends to be the most efficient. [Erden et al. 2018] have tested and compared three configurations of recycling purge gas for methane and nitrogen separation with a cycle composed of four steps for two columns.

The most advanced evolutions of PSA and VPSA processes applied to biogas purification are presented for comparison in Table 1, which summarizes the main configuration characteristics of PSA processes and their biomethane purification performance, achieved quite recently. The new cycle configuration reported by (Santos et al. 2011) seems promising for biomethane production. However, a clear

Table 1 Review of published PSA cycles developed for the separation of CH₄/CO₂ (Augelletti et al. 2017; Canevesi et al. 2019; Grande and Blom 2012; Khunpolgrang et al. 2015; Santos et al. 2011)

References	PSA / VPSA configuration	Adsorbents	Separation Mechanism	Operating conditions			Performances			
				P _{ads} (bara)	P _{des} (bara)	Feed (Nm ³ /h)	Composition	Purity (%)	Recovery (%)	Spe. Energy (kWh/Nm ³)
Grande and Blom 2012	Two-stage PSA	CMS	Equilibrium & Kinetic	70 (first stage) 5 (second stage)	2 (first stage) 0.5 (second stage)	80–100	10% CO ₂ 90% CH ₄	98	99	–
Augelletti et al. 2017	Two-stage VPSA	Zeolite 5A	Equilibrium	6	0.2	100	40% CO ₂ 60% CH ₄	97	99	0.25
Khunpolgrang et al. 2015	VPSA Combined with nitrogen regeneration	Zeolite 13X	Equilibrium & Kinetic	4	0.08	2–12	40% CO ₂ 60% CH ₄	99	93	0.24
Santos et al. 2011	VPSA	Zeolite 13X/ CMS	Equilibrium & Kinetic	4	0.2	20–30	33% CO ₂ 37% CH ₄	98	88	–
Canevesi et al. 2019	VPSA (With equalization tank)	CMS	Kinetic	5	0.1	0.04	40% CO ₂ 60% CH ₄	97	90	–

limitation relates to the low biogas flow rates under consideration (approximately 30 Nm³/h). [Cavenati et al. 2006] have shown that it is useful to use several layers of adsorbents, especially in terms of CH₄ productivity. The use of several layers can also be used to remove minor components such as water. Nevertheless, the main drawback relates to the insufficiently low level of CH₄ recovery compared to other biogas upgrade technologies such as membrane separation. The use of dual PSA (Augelletti et al. 2017; Grande and Blom 2012) presents an innovative solution for obtaining high-purity CH₄ with high recovery for flowrates less than 100 Nm³/h. However, these performances are reached at an increased cost since the proposed solutions use either a higher adsorption pressure (Grande and Blom 2012) or a lower regeneration pressure (0.1 bara) (Augelletti et al. 2017) leading to an increase of the specific energy.

Thanks to a simulation approach, the present study aims at designing a new cycle configuration for producing biomethane from biogas meeting the specifications for industrial deployment. We have employed published data of adsorption equilibrium and kinetics of a carbon molecular sieve 3 K (Takeda) adsorbent reported in the literature by (Cavenati et al 2005) for performing a rapid study of the impact of the cycle configuration of the VPSA cycle for the kinetic-based separation of CO₂ methane mixture. It also considers realistic constraints for the target separation, such as a methane purity of 97% and a methane recovery of at least 92% with the specific energy consumption lower than 0.35 kWh/m³. In addition, feed flow rates ten times higher than the conditions presented in the literature (see Table 1) are considered. Due to the high target methane purity, a VPSA process is necessary. To reduce the cost of purified biomethane production, particular attention is made to decrease the required specific energy by using desorption pressure levels greater than 0.5 bara. A lower desorption pressure would result in a substantial increase in energy consumption. In order to simplify the numerical modeling part, we assumed as a first step that a constant LDF model for the microporous diffusion resistance would give qualitative indications on the most

impacting parameters of the cycle. The consideration of the dependence of the kinetic selectivity on the concentration variation will be considered in a second stage for completing the study integrating the experimental characterization of the adsorbent and lab-scale bench tests together with new model developments after their validation.

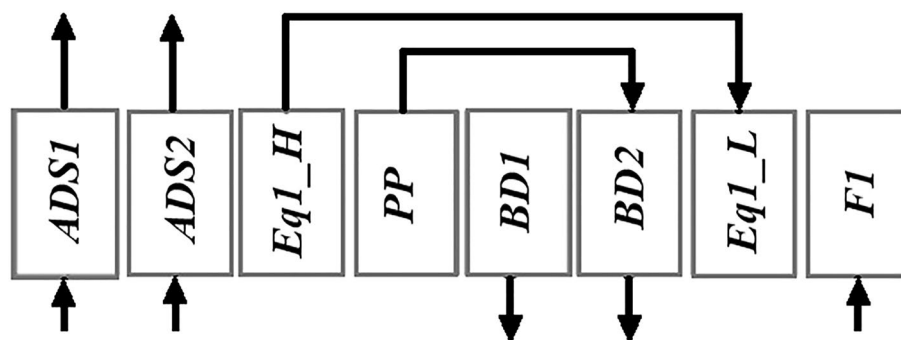
2 Description of the VPSA process

The reference cycle considered in this study is well studied in CO₂ capture and is composed of four columns and an 8-step cycle: two adsorptions, equalization-depressurization, purge provide, blowdown, purge, equalization-pressurization, and feed pressurization (see detailed description in supplementary material). The sequence of the steps of the cycle for a single bed is reported in Fig. 1.

A significant amount of CH₄ is lost during the blow-down steps when the reference cycle is considered. Another equalization step was added to improve CH₄ recovery. Note that adding successive equalization steps would further increase this recovery rate but at the expense of the increasing complexity of the cycle. Three equalization steps were then selected. Consequently, it was necessary to add another column to the VPSA design. Three equalizations with five columns seemed reasonable from a technological point of view, but the target CH₄ recovery indicator remained low compared to the ones obtained by other separation technologies, such as membrane separation. Recycling part of the off-gas, as proposed in the literature, was then adopted as a complement to the three equalizations. However, the recycling configuration was different from the one chosen by (Erden et al. 2018) since, in this study, CH₄ is the light component.

We propose a VPSA unit composed of 5 columns with 15 steps. The novelty lies in the configuration of the cycle, which combines three equalizations and a purge gas recycling. The sequence of the cycle steps for a single bed is shown in Fig. 2.

Fig.1 Reference cycle representation based on single bed sequence of 8 steps. (*ADS1*) Adsorption1, (*ADS2*) Adsorption2, (*Eq1_H*) equalization-depressurization, (*PP*) purge provide, (*BD1*) Blowdown1, (*BD2*) Blowdown2, (*Eq1_L*) equalization-pressurization, (*F1*) Feed.



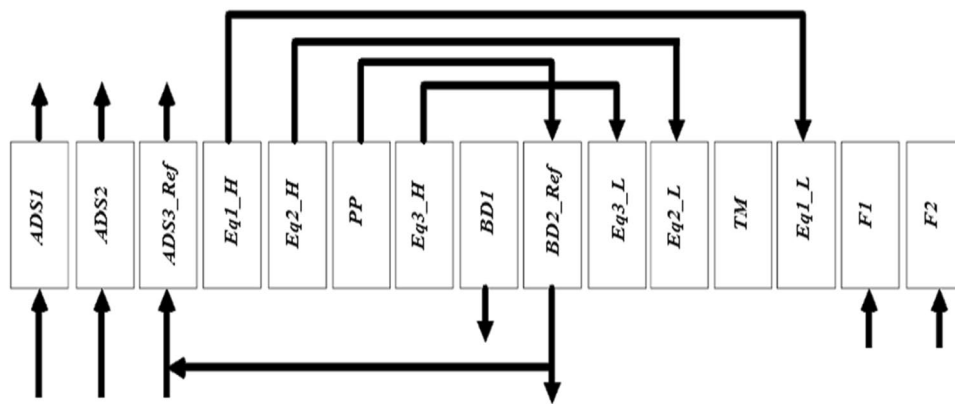


Fig. 2 New cycle representation based on single bed sequence of 15 steps. (ADS1) Adsorption1, (ADS2) Adsorption2, (ADS3_Ref) adsorption 3 reflux, (Eq1_H) equalization-depressurization, (Eq2_H) equalization-depressurization 2, (PP) purge provide, (Eq3_H) equalization-depressurization 3, (BD1) Blowdown, (BD2_Ref, Blowdown

reflux, (Eq1_L) equalization-pressurization, (Eq3_L) equalization-pressurization 3, (Eq2_L) equalization-pressurization 2, (TM) time out (Eq1_L) equalization-pressurization 1, (F1) Feed 1, (F2) Feed 2

The representation of the 5-columns and 15-step cycle, indicating the correlation between the columns and the cycle step scheduling known as the cycle chart is reported in Table 2.

The 15 steps are regrouped into 5 phases:

The Production phase (PHASE 1) is composed of the following sequence steps: ●●

- Two adsorption production steps (ADS1; ADS2) wherein the biogas is fed to the bottom of the column at high pressure (8 bara), the adsorption occurs, and a CH₄-rich product is obtained at the top of the column (pure biomethane).
- One adsorption reflux step (ADS3_Ref) wherein a fraction of the off-gas (rich in CO₂) leaving bottle number 3 during the BD2_Ref step pressurized to 8bara is fed to the bottom of the column. This fraction is called the recy-

cle ratio. The recycle ratio is the off-gas fraction leaving the column 3 during step 9 (BD2_Ref).

The Depressurization phase (PHASE 2) is composed of the following sequence steps:

- Two equalization depressurization steps (Eq1_H & Eq1_L), wherein the high-pressure gas present in the interstitial spaces of column 2 at the end of the adsorption phase is used to partially pressurize columns 4 and 5 which are respectively in the Equalization pressurization steps Eq2_L & Eq1_L.
- One purge provides step (PP) wherein column 2 (opened at the top and closed at the bottom) is connected to column 3 (which is in the BD2_Ref) to depressurize the column and push the impurities.

The Regeneration phase (PHASE 3) is composed of the following sequence steps:

- One equalization depressurization step (Eq3_H) wherein the gas at the intermediate pressure, present in the inter-

Table 2 The cycle chart for the 5-columns and 15-step cycle

Step	1	2	3	4	5	6	7	8
Bed1	ADS1	ADS2	ADS3_Ref	Eq1_H	Eq2_H	PP	Eq3_H	BD1
Bed2	Eq1_H	Eq2_H	PP	Eq3_H	BD1	BD2_Ref	Eq3_L	Eq2_L
Bed3	Eq3_H	BD1	BD2_Ref	Eq3_L	Eq2_L	TM	Eq1_L	F1
Bed4	Eq3_L	Eq2_L	TM	Eq1_L	F1	F2	ADS1	ADS2
Bed5	Eq1_L	F1	F2	ADS1	ADS2	ADS3_Ref	Eq1_H	Eq1_H
Step	9	10	11	12	13	14	15	
Bed1	BD2_Ref	Eq3_L	Eq2_L	TM	Eq1_L	F1	F2	
Bed2	TM	Eq1_L	F1	F2	ADS1	ADS2	ADS3_Ref	
Bed3	F2	ADS1	ADS2	ADS3_Ref	Eq1_H	Eq2_H	PP	
Bed4	ADS3_Ref	Eq1_H	Eq2_H	PP	Eq3_H	BD1	BD2_Ref	
Bed5	PP	Eq3_H	BD1	BD2_Ref	Eq3_L	Eq2_L	TM	

stitial spaces of column 3 is used to partially pressurize column number 4 from the desorption pressure (under atmospheric pressure) to a pressure greater than the atmospheric pressure.

- One blowdown step (BD1) wherein the regeneration is started. Column 3 (closed in the top and opened in the bottom) is depressurized until atmospheric pressure is reached to start the desorption of the CO₂.
- One blowdown and reflux step (BD2_Ref), wherein the regeneration is completed by feeding the column at low pressure using a vacuum pump. A fraction of the desorbed gas is recycled at the feed side of the first column (which is in the ADS3_Ref step)

The Pressurization phase (PHASE 4) is composed of the following sequence steps:

- Two equalization pressurization steps (Eq3_L, Eq2_L) wherein column 4 is partially pressurized with the gas extracted from column 3 during the Eq3_H and column 2 during the Eq2_H).
- A time-out step (T-M) in which column 4 is isolated. The valves are closed at the bottom and top. During this step, the column waits for the other bottles to finish their steps.

The Pressurization phase (PHASE 5) is composed of the following sequence steps:

- An equalization pressurization step (Eq1_L), wherein column 5 is partially pressurized with the high-pressure gas extracted from column 2 during the Eq1_H step.
- Two Pressurization steps (F1, F2), wherein the column is pressurized with the biogas feed.

3 Physical modeling

3.1 Adsorption equilibrium and kinetics

Carbon molecular sieve (CMS) adsorbents (CMS 3 K, Takeda) are known for their high kinetic selectivity between CH₄ and CO₂, allowing for these mixtures to be successfully separated by kinetic PSA. CMS adsorbents have an average pore size of 3.7 Å (kinetic diameter) (Fougerit et al. 2019). Methane with a pore size greater than CO₂ (3.8 against 3.4 Å) flows through the interstitial spaces of the CMS bed, while the CO₂ is retained by adsorbent (Fougerit et al. 2019).

Several published mathematical models are available to describe adsorption equilibrium. In this work, we have selected the multicomponent extended Langmuir model (Ruthven 1984). The main advantage of this model compared to the traditional Langmuir model lies in its ability to fit the isotherms better.

The quantity adsorbed for a gas i with 3 Langmuir sites is given by Eq. 1

$$q_{ads}^i = \frac{q_{sat1}^i b_1^i P_i}{1 + b_1^i P_i} + \frac{q_{sat2}^i b_2^i P_i}{1 + b_2^i P_i} + \frac{q_{sat3}^i b_3^i P_i}{1 + b_3^i P_i} \quad (1)$$

wherein $q_{sat1}^i, q_{sat2}^i, q_{sat3}^i$ (Ncc/g) are the saturation quantities of sites 1, 2, and 3 respectively, b_1^i, b_2^i, b_3^i are the curvature of each Langmuir site (bar⁻¹), E_1^i, E_2^i, E_3^i (J/mol) are the activation energies of component i for each Langmuir site and P_i is the partial pressure of component i (bar).

The isotherm parameters of this model for each pure compound on a given adsorbent by determined by inverse analysis of experimental data. The measured data are q_{ads}^i and P_i and the parameters to be fitted are b_1^i, b_2^i, b_3^i and $q_{sat1}^i, q_{sat2}^i, q_{sat3}^i$ for each site, acknowledging that the coefficients b_k^i depend on the temperature according to Arrhenius' law given by Eq. 2.

$$b_k^i = b_k^{i*} e^{\left[\frac{E_k^i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right]} \quad (2)$$

A good understanding of the kinetic limitations at different column scales is fundamental to design PSA kinetic based separation. The CMS has a bidisperse structure resulting in both macropores and micropores. Regarding the transport mechanism inside the micropores, several studies have been carried out and an extensive summary can be found in (Qinglin et al. 2004). Three mechanisms have been identified, and they can be described by a pore model where the resistance to diffusion is distributed inside the micropores, a barrier model where the diffusion resistance is at the micropore mouth, and a dual resistance model where the first two mechanisms are combined. Regarding the diffusion inside the micropores its dependency on the adsorbed phase concentration q^i can be described by the Darken's equation (Ruthven 1992):

$$D_{\mu,i} = D_{\mu,i,0} \frac{d \ln(P_i)}{d \ln(q^i)} \quad (3)$$

wherein $D_{\mu,i,0}$ is called the limiting diffusivity, which is the diffusivity in the Henry's law region of the isotherm and P_i the partial pressure.

(Qinglin et al. 2003) have shown that a modified dual resistance barrier gave a better representation of the experimental data. This model has been used by (Effendy et al. 2017) to study the kinetic separation of N₂ from CH₄ via a PVSA process. The purpose of this study is to identify a new process cycle for the CH₄/CO₂ separation to provide better CH₄ recovery and use of specific energy compared to a given reference cycle (as described in paragraph 2). The implementation of a more detailed kinetic model would require a further work of mathematical modeling and model validation. For this reason for this screening study, we decided to use a simplified bilinear driving force (bi-LDF) model used by (Cavenati et al. 2005; Grande and Rodrigues 2007)

The macroporous LDF constants (k_{mac}^i) were calculated using Eq. 4 which combines molecular diffusion $D_{m,i}$ (m^2/s) and Knudsen diffusion $D_{k,i}$ (m^2/s) and their values are reported in Table 5 (Cavenati et al. 2005).

$$k_{mac}^i = \frac{8D_{p,i}}{R_p^2} \cdot \frac{1}{D_{p,i}} = \tau \left(\frac{1}{D_{m,i}} + \frac{1}{D_{k,i}} \right) \cdot D_{k,i} = 9700R_p \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (4)$$

The LDF constants for the diffusion of micropores in the CMS adsorbent were calculated using Eq. 5 wherein $D_{\mu,i}$ is the micropore diffusion, and τ is the tortuosity factor (2.2 for CMS). For CH_4 , a dual resistance coefficient has been used, and kb corresponds to the barrier resistance at the micropore mouth coefficient.

$$k_{mic}^{CO2} = \frac{15D_{\mu,CO2}}{r_c^2} \cdot k_{mic}^{CH4} = \frac{1}{k_b + \frac{r_c^2}{15D_{\mu,i}}} \quad (5)$$

3.2 Column dynamic (mass, energy and momentum balances)

Assumptions The simulation of the PSA process cycle was conducted using a mathematical model (Da Silva et al. 1999; Shafeeyan et al. 2014) for a fixed bed. The main assumptions of the model are:

- The system is 1D (axial configuration).
- The adsorbent is assumed to be perfectly homogeneous. All the beads of an adsorbent are considered to be identical (either a sphere or a cylinder).
- The porosities are constant, and the solids are perfectly rigid.
- Local thermal equilibrium is assumed, i.e., the gas temperature is equal to the temperature of the beads.
- Gases are considered ideal gases, and the gaseous mixture is supposed to be ideal.

3.3 Mass conservation equations

The mass balance for each component inside a column is described through Eq. 6. This expression respectively takes into account (i) the dispersion in the column, (ii) the gas convection, (iii) the accumulation inside the adsorbent, and (iv) the accumulation in the gas phase.

$$-Dl\epsilon \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z}(uC_i) + (1 - \epsilon)S_i = -\epsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (6)$$

wherein c_i (mol/m^3) is the gas concentration of component i in the column, Dl (m^2/s) is the axial dispersion coefficient, u (m/s) is the superficial velocity, ϵ is the voidage of the adsorbent bed, and S_i is the source term describing the mass

transfer between the scale of the column and the scale of the bed.

The expression of S_i is as follows:

$$S_i = -\epsilon \frac{\partial C_{pi}}{\partial t} + \rho_{gr} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t}; \rho_{gr} k_{mic}^i \left(q_i^* - \bar{q}_i \right) + \epsilon_p \frac{\partial C_{pi}}{\partial t} = k_{mic}^i (C_i - C_{p,i}) \quad (7)$$

wherein ϵ_p is the porosity of the adsorbent particle, ρ_{gr} is the density of the grain C_{pi} is the average concentration in the macropores, $\bar{q}_i$ is the adsorbed quantity integrated both on the volume of the crystal and the particle of adsorbent, and q_i^* is the adsorbed quantity in the equilibrium.

3.4 Energy conservation equation

The thermal balance in the column is given by Eq. 8. This equation respectively considers the heat accumulation in the solid, the heat effect due to compression, the heat convection in the gas phase, the heat conduction in the solid, the heat effects due to adsorption, and the heat transfer rate through the wall.

$$(\rho C)_{tot} \frac{\partial T}{\partial t} - \epsilon \frac{dP}{dt} + \rho_g C_{pg} u \frac{\partial T}{\partial z} - \epsilon \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \rho_{bed} \sum \Delta H_i \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + \frac{2h_w}{R_{bed}} (T_w - T) \quad (8)$$

wherein λ ($W/K.m$) is the thermal conductivity of the solid, ρ_{bed} (kg/m^3) is the packed density of the bed, h_w ($W/m^2 K$) is the convective heat transfer coefficient at the wall, T_w (K) is the temperature of the wall, R_{bed} (m) is the radius of the bed, ΔH_i (kJ/mol) is the heat of adsorption of component i , C_{pg} is the calorific capacity of the gas, C_{ps} is the calorific capacity of the solid ($kJ/mol K$), and $(\rho C)_{tot}$ is the total thermal capacity.

3.5 Momentum conservation equation

The flow velocity of a gas in a porous medium generally depends on the pressure drop. For a laminar flow with a Reynolds number less than 1, the velocity is proportional to the pressure gradient (Darcy's law). For faster flows, a non-linear Darcy's law of order 2 can be used.

The linear pressure drop in a porous media of homogeneous and fixed spherical particles is expressed through Ergun's law:

$$\Delta P = \frac{150\mu(1 - \epsilon)^2}{d_p^2 \epsilon^3} u + \frac{1.75\rho(1 - \epsilon)}{d_p \epsilon^3} u^2 \quad (9)$$

wherein ε is the porosity of the bed, ρ is the density of the gas (kg/m^3), d_p is the diameter of the grains (m), u is the superficial velocity (m/s), μ is the dynamical viscosity (Pa.s) of the fluid (kg/m/s), and ΔP is the linear pressure drop (Pa/m).

3.6 Boundary conditions at each step

To solve the system of partial differential equations detailed above, the boundary conditions are needed. They are summarized in Table 3.

For the gas concentration C_i and the temperature T , two types of boundary conditions are used at the bottom and the top of the column: either they are imposed for the incoming flow, or they verify the zero-derivative condition for the outgoing flow.

$$C_i] = \text{known}; T] = \text{known} : \text{incoming flow} \quad (10)$$

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0; \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0 : \text{outgoing flow} \quad (11)$$

For the total pressure, two types of boundary conditions are used, either the pressure is imposed (for example, $P = 8$ bara during the adsorption step) or the pressure verifies the zero-derivative condition when the column is closed.

$$\left. \frac{\partial P}{\partial z} \right] = 0 : \text{Column closed} \quad (12)$$

$$P] = \text{known} : \text{Imposed pressure} \quad (13)$$

The mass flow rate can be fixed using the valve

$$|\rho_g u A| = \text{Known}^1 \quad (14)$$

Table 3 Boundary conditions

	Bottom of the column ($z=0$)	Top of the column ($z=L$)
ADS1 & ADS2	$C_i = \frac{y_{feed,i} P}{RT}$ $T = T_{feed}$ $P = 8 \text{ bara}$	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$ $\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$ $P = (\text{valvecvReg.})$
ADS3_Ref	$C_i = \frac{\text{Ratio}_{\text{recy}} y_{BD2ref,i} P}{RT}$ $T = T_{feed}$ $P = 8 \text{ bara}$	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$ $\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$ $P = (\text{valvecvReg.})$
Eq1_H & Eq2_H & Eq3_H & PP	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$ $\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$ $\left. \frac{\partial P}{\partial z} \right] = 0$	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$ $\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$ $P = (\text{valvecvReg.})$
BD1	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$ $\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$ $P = 1.013 \text{ bara}$	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$ $\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$ $\left. \frac{\partial P}{\partial z} \right] = 0$
BD2-ref	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$ $\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$ $P = 0.5 \text{ bara}$	$C_i = \frac{y_{pp,i} P}{RT}$ $T = T_{pp}$ $P = (\text{valvecvReg.})$
TM	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$ $\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$ $\left. \frac{\partial P}{\partial z} \right] = 0$	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$ $\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$ $\left. \frac{\partial P}{\partial z} \right] = 0$
Eq1_H & Eq2_H & Eq2_H	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$ $\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$ $\left. \frac{\partial P}{\partial z} \right] = 0$	$C_i = \frac{y_{Eq_H,i} P}{RT}$ $T = T_{Eq_H}$ $P = (\text{valvecvReg.})$
F1&F2	$C_i = \frac{y_{feed,i} P}{RT}$ $T = T_{feed}$ $P = 8 \text{ bara}$	$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] = 0$ $\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right] = 0$ $\left. \frac{\partial P}{\partial z} \right] = 0$

3.7 Computational simulation

A non-isothermal dynamic model was developed in FORTRAN to simulate the VPSA cycle to evaluate the performance of the process in terms of purity and biomethane recovery. The partial differential equations (PDE) of the system, as described in the next section, are discretized by the finite difference method. The DLSODE (Double precision Livermore Solver for Ordinary Differential Equation) FORTRAN subroutine from the package solver (Radhakrishnan and Hindmarsh 1993) is used to solve the system.

4 Results and discussion

4.1 Adsorption equilibrium and kinetics parameters of pure gases

The adsorption isotherms of the used CMS adsorbent were measured experimentally utilizing an in-house test bench based on the piezometric/volumetric method. The excess adsorption isotherm is obtained.

This method consists of expanding the known quantities of gas into a volume containing the adsorbent to be analyzed

and accurately measuring the different pressures in the system. A mass balance between the injected quantity of molecules and the quantity of molecules in the gas phase after adsorption is used to determine the quantity of adsorbed molecules.

The adsorption equilibrium of pure CO₂ and pure CH₄ at three different temperatures (298 K, 323 K and 343 K) are shown in Fig. 3. Symbols correspond to the experimental points, and solid lines represent the curve fitted from the Langmuir 3-site model. The three selected temperatures allow us (i) to cover the process temperature range and (ii) to have more precise values of the 3-site Langmuir model parameters.

The results also show that the 3-site Langmuir model allows us to describe the adsorption equilibrium well, and this model has the advantage of having an extension to predict the behavior of other components using single gas data. The fitted values of the model parameters are reported in Table 4 (note that the reference temperature $T^* = 293$ K). However, the measured equilibria tell us that the adsorbent exhibits a low selectivity for CO₂ regardless of the temperature. For example, at 10 bar and 343 K, the equilibrium is 63 and 44 Ncc/g adsorbent for CO₂ and CH₄, respectively. Clearly, this adsorbent cannot be used in an

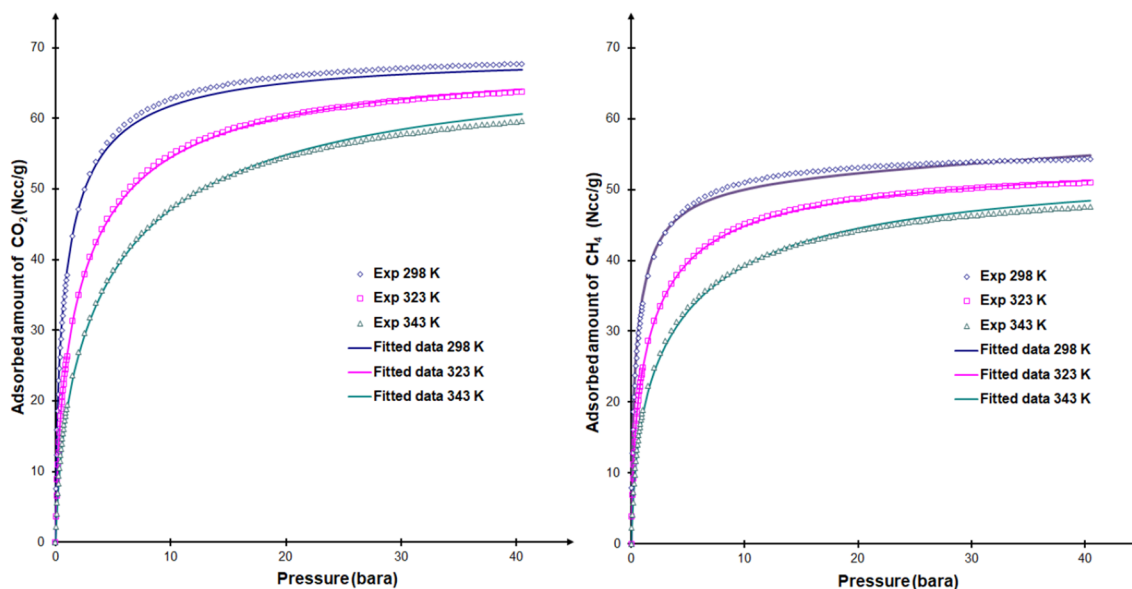


Fig. 3 Adsorption equilibrium (*excess values*) of carbon dioxide (**a**) and methane (**b**) at 298 K, 323 K, and 343 K (symbol: *experimental data*; solid line: *fitted data*)

Table 4 Fitted parameters of the 3-site Langmuir model

	q_{s1} (Ncm ³ /g)	b^*_1 (1/bar)	E_1 (J/mol)	q_{s2} (Ncm ³ /g)	b^*_2 (1/bar)	E_2 (J/mol)	q_{s3} (Ncm ³ /g)	b^*_3 (1/bar)	E_3 (J/mol)
CO ₂	20.0	14.31	35,750	40.0	1.08	30,762	9.0	0.25	27,436
CH ₄	20.0	15.32	33,256	30.0	1.32	31,593	19.0	0.015	29,107

($T^* = 293$ K)

Table 5 Calculated kinetic parameters (original data from(Cavenati et al. 2005))

	$\frac{D_{p,i}}{R_p^2}$	$k_{b,i}(1/s)$	$k_{mic}^i(1/s)$	$k_{mac}^i(1/s)$
CH ₄	3.07	6.9E – 6	1.85E – 05	24.5
CO ₂	3.41	–	1.20E – 02	27.3

equilibrium-controlled PSA to separate these gases due to the poor selectivity (1.4), at 10 bar and 343 K.

A good understanding of kinetic limitations at different column scales is fundamental to the design of PSA

$$Specificenergy\left(\frac{kWh}{Nm^3Methane}\right) = \frac{Duration_{cycle} * \left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right) RT \frac{Q}{\delta} \left[\left(\frac{Ph}{Pl}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1\right]}{CH_4product} \quad (18)$$

kinetic-based separation, i.e., an analysis of mass transfer mechanisms in macropores and micropores is necessary. These phenomena are complex because they are based on different mechanisms involving physical and geometric properties of the system, such as pore size or adsorbate concentration. To that purpose, the macropore k_{mac}^i and micropore k_{mic}^i diffusion constants (Eqs. 3 and 4) were calculated and are reported in Table 5.

4.2 Cycle simulation and optimization

To evaluate and optimize the process performance in terms of purity and CH₄ recovery, four indicators were defined from the simulations of the 5-bed VPSA unit to assess the VPSA performances. These indicators are (i) CH₄ recovery, (ii) CH₄ purity, (iii) productivity, and (iv) specific energy consumption.

- In our case, for the pre-cleaned biogas (40% CO₂ and 60% CH₄), these criteria are defined as follows: Methane recovery is the ratio between the quantity of CH₄ produced during the production phase and the quantity of CH₄ used as feed during the adsorption and pressurization steps.

$$Methanerecovery(\%) = \frac{CH_4product}{CH_4Feed} \quad (15)$$

- Methane purity is calculated as the ratio between the quantity of CH₄ produced to the total quantity of the product (considering CH₄ and CO₂).

$$MethanePurityCH_4(\%) = \frac{CH_4product}{CH_4product + CO_2product} \quad (16)$$

- Methane productivity is the amount of CH₄ produced per volume of adsorbent per unit of time.

$$ProductivityCH_4\left(\frac{Nm^3}{h * m^3}\right) = \frac{CH_4productperhour}{Adsorbentvolume} \quad (17)$$

- The specific energy consumption is a key parameter for evaluating the economic performance of a VPSA process. It is composed of three terms: the compression energy, the energy consumed by the vacuum pump, and the energy required to recycle pressurization during the regeneration steps.

wherein $\gamma = \frac{C_p}{C_v} \approx 1.4$, δ the mechanical efficiency of the machine (compressor/pump), Q the flow rate, and Ph and Pl the high and low-pressure levels, respectively.

Among the four performance indicators listed above, it is necessary to identify which are used as controlled parameters during the simulation and which are used for evaluating and optimizing the process. The feed flow rate is monitored and adjusted during the simulation to reach the target CH₄ purity (97%). Therefore, the purity is the (only) controlled indicator. The three others, CH₄ recovery, specific energy consumption and CH₄ productivity, are considered as output variables to be used for process optimization. The aim is to maximize the biomethane recovery, minimize the specific

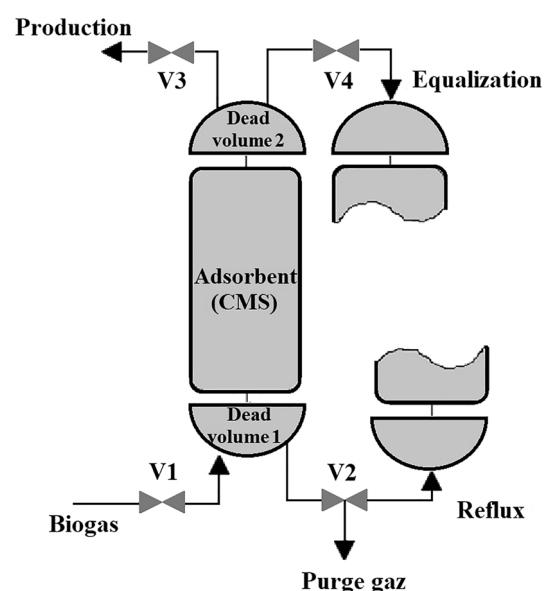


Fig. 4 Scheme of the different VPSA column connections

Table 6 Input simulation data

Bed length (m)	2.4
Adsorbent volume (m ³)	3.6
Dead volume 1 (%)	15
Dead volume 2 (%)	8
Adsorbent	CMS
Composition (CO ₂ /CH ₄) moles (%)	40/60
Adsorption pressure (bara)	8
Desorption pressure (bara)	0.5 bara
Number of columns	5
Target purity (%)	97%
Total cycle duration (s)	725
Bed porosity (–)	0.33
Pellets porosity (–)	0.46
Heat capacity(J/kg/K)	880
Bed Density (kg/m ³)	715

energy consumption and obtain CH₄ productivity suitable for an industrial application.

Figure 4 depicts the different column connections taken into consideration in the simulation. Valve V1 connects the column to the feed, valve V2 (3-ways) ensures the purging of the column and the recycling of part of the off-gas, and valve V4 allows the connection between columns during the balancing steps. Valve V3 is open during the production step. It is important to point out that the valve flow coefficient (CV) of each valve, which defines its ability to pass the gas flow, is controlled for each step.

The main operating parameters and column properties are shown in Table 6. The dead volumes 1 and 2 present the void part of the adsorber column, which are necessary for gas distribution. These void volumes don't correspond to the

different porosities (bed, pellet, particle). They are used for representing real adsorber; otherwise, the performances of the unit are overestimated. These dead volumes are reported as a percentage of the adsorbent volume.

The parametric study of the effect of the recycle ratio on the CH₄ recovery, as well as the criteria of performance obtained with the reference cycle for a fixed purity (97%) are reported in Table 7. The simulation results of the reference cycle showed that 26% of the methane was lost during the two blowdown steps. The first simulation with the new configuration was performed without considering any recycling of purge gas in the adsorption step (ADS3_Ref). This configuration allowed us to recover 6% more CH₄ than in the reference cycle. Nevertheless, CH₄ losses remained important during the blowdown steps, especially the second one.

A 2% gain in CH₄ recovery was obtained for each additional recycled 10% fraction. At the same time, the specific energy consumption and CH₄ productivity (and biogas flow rate) decreased. Recycling the purge gas at the end of the adsorption phase leads to a decrease in productivity (see Fig. 5) as the recycling gas replaces the feed flowrate. The optimal recycle ratios offer good compromises between CH₄ recovery and productivity while keeping a low enough specific energy consumption (at the most 0.35kWh/Nm³) and a large biogas flow rate (at least 500Nm³/h) within the range from 50 to 70%. Thus the CH₄ recovery ranges from 89.4 to 93.5% and the CH₄ productivity from 20.6 to 18.7Nm³/(h.m³).

We then investigated the impact of this recycle ratio on different features of the cycle (pressure, temperature, adsorbed amount of CH₄ and CO₂). A comparison is performed between cycles with and without recycle. The chosen recycling ratio is 60% since it meets the desired

Table 7 Effect of the recycling ratio on CH₄ recovery for 97% CH₄ purity with the optimized cycle, and comparison with the reference cycle

Run #	P _{ads} (bara)	P _{des} (bara)	Cycle duration(s)	Recycle ratio (%)	Methane purity (%)	Methane recovery (%)	Productivity (Nm ³ /(h.m ³))	Biogas flow-rate (Nm ³ /h)	Specific energy consumption (kWh/Nm ³)
Reference cycle									
1	8	0.5	680	0	97	74.3	32.9	701	0.31
New cycle									
2	8	0.5	725	0	97	80.0	22.3	971	0.48
3	8	0.5	725	10	97	81.1	21.9	906	0.45
4	8	0.5	725	20	97	83.0	21.5	846	0.42
5	8	0.5	725	30	97	84.8	21.3	790	0.41
6	8	0.5	725	40	97	87.3	21.0	730	0.38
7	8	0.5	725	50	97	89.4	20.6	669	0.36
8	8	0.5	725	60	97	91.5	19.9	599	0.33
9	8	0.5	725	70	97	93.5	18.7	513	0.31
10	8	0.5	725	80	97	95.0	16.0	396	0.28

Fig. 5 Evolution of the methane recovery and productivity with the recycling ratio

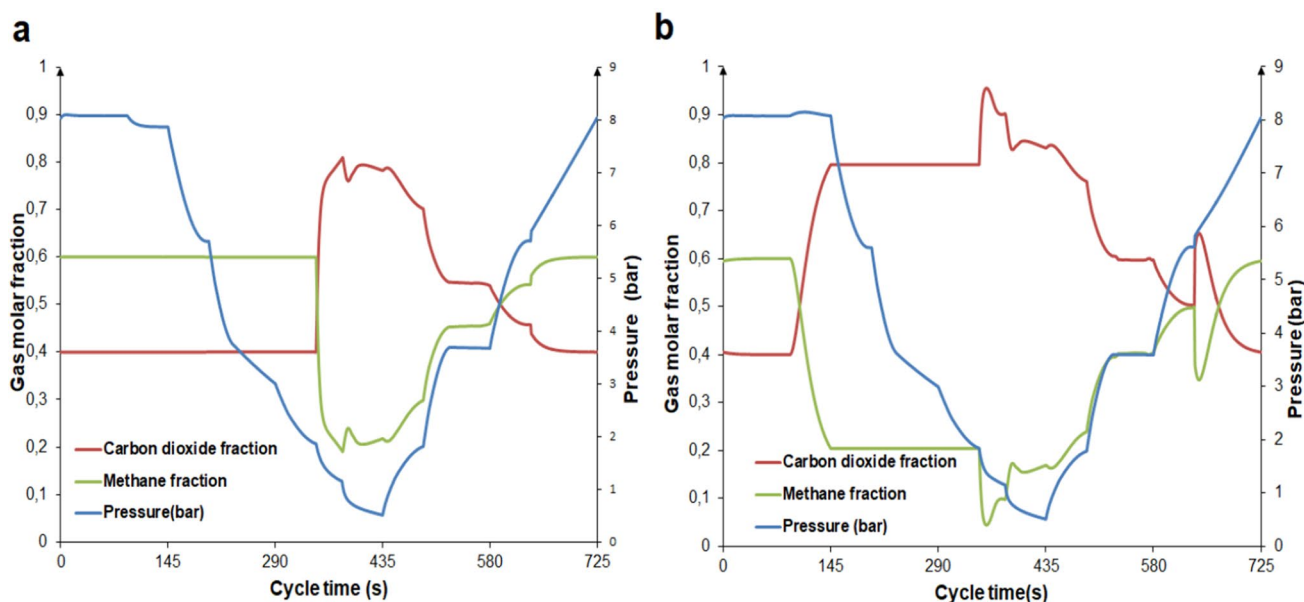
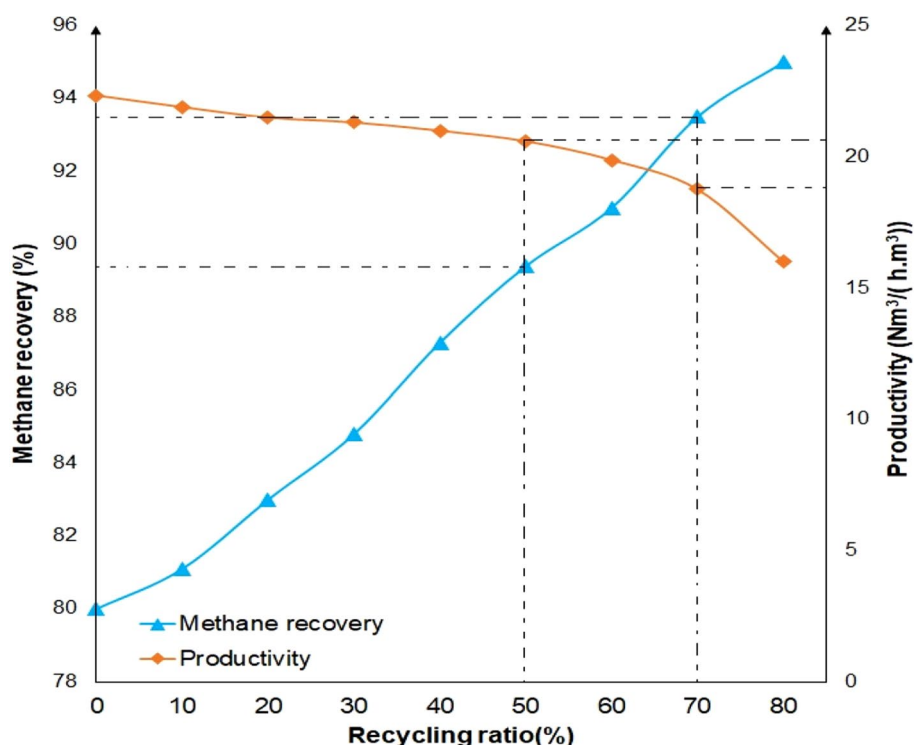


Fig. 6 Pressure profile and gas molar fraction at the bottom of the column: **a** without recycling **b** with 60% recycling

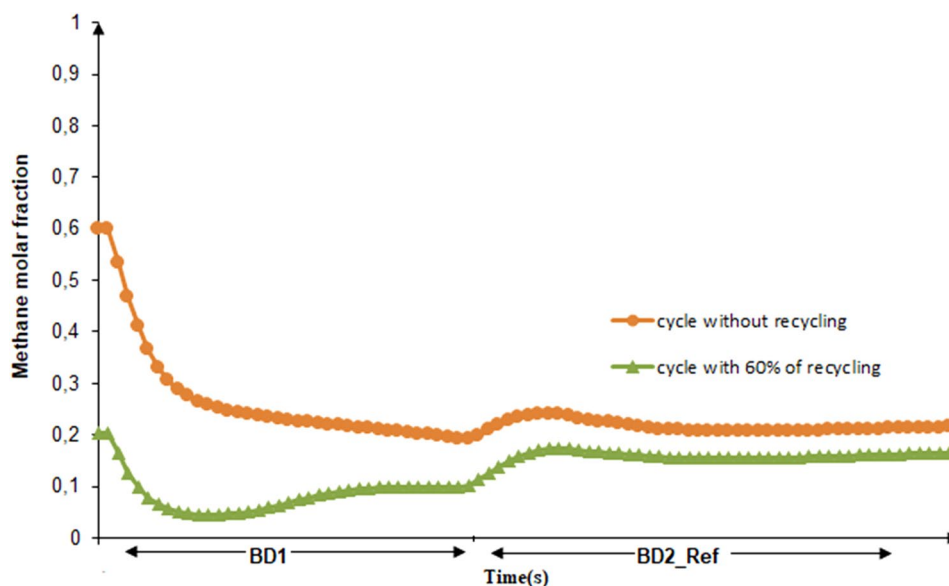
performance. Visualizing the cycle features will help us to explain the methane recovery improvement.

Figure 6a, b show the pressure profile and the mole fractions of CO_2 and CH_4 in the gas phase at the bottom of the column without and with recycling, respectively. The pressure profile is the same for both cases, which is consistent as the pressure is a controlled parameter. During the second

purge step BD2_Ref, a vacuum pump is used to evacuate the CO_2 . The pressure was reduced to 0.5 bara to create the condition for gas desorption. The molar fraction of CH_4 at the bottom of the column at the end of the ADS3 stage dropped by 40% due to the recycling of the purge gas.

The benefits of recycling the purge gas can be observed in Fig. 7. At the beginning of the blowdown step (BD1), the

Fig. 7 Methane molar fraction at the bottom of the column during purge steps (BD1 and BD2_Ref)



fraction of CH_4 at the bottom of the column is 40% lower when the recycling is implemented. This difference declines progressively down to 12% at the beginning of BD2_Ref. By recycling 60% of the off-gas (rich in CO_2), the CO_2 pushes the CH_4 already adsorbed upwards during the ADS3_Ref stage. The total loss of CH_4 occurs during these two blow-down steps. It is clear that decreasing the CH_4 composition in these two streams improves its recovery.

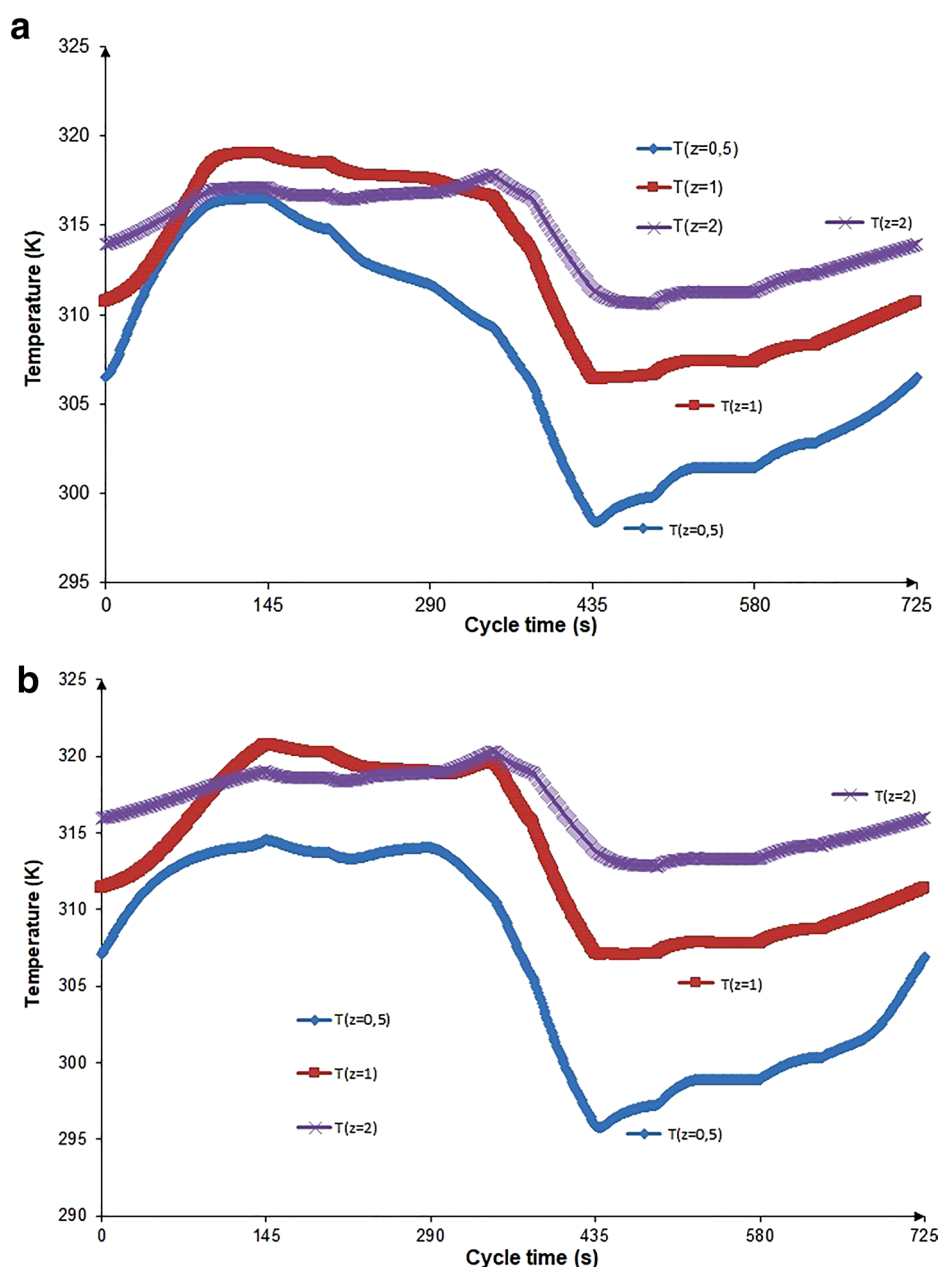
The temperature profiles at three different axial positions in the column ($z = 0.5, 1$, and 2 m) without and with recycling are shown in Fig. 8a, b, respectively. The temperature variations are similar at the top of the column regardless of the configuration. During the adsorption steps, the temperature increased by 15 K from the initial value, especially around $z = 1$ m ($z/l = 0.4$), which corresponds to the maximum adsorbed amount of CO_2 . As expected, the temperature decreased during the regeneration steps. The highest temperature level is higher when the recycler is operating since the CO_2 adsorbed amount is more important.

Figure 9a, b present the adsorbed amount of CH_4 at the end of each step as a function of the axial position without or with recycling, respectively. The increase of CH_4 adsorbed in the CMS in the axial position reflects the composition of the gas in the column, which is increasingly purer. The CH_4 profiles are quite similar, depending on the configuration. The maximum amount of CH_4 adsorbed is higher with recycling (20.4 Ncc/g instead of

119.5 Ncc/g). The main difference between the adsorbed amount of CH_4 is observed in the first lower section of the column. The unexpected result is the absence of variation of CH_4 adsorbed between steps. At cyclic steady state, the CH_4 already adsorbed on the CMS is not desorbed during the generation step. Additional simulations (see supplementary material) were performed using a lower desorption pressure level (0.1 bara). The impact of this operating parameter was not significant. As we will see in the next section, only the amount of adsorbed CO_2 varies from one step to the other. This result was already reported by (Santos et al. 2011) under similar situation (VPSA process and use of CMS for biogas upgrading). However, the adsorbed quantity is 10 times higher in our study since the feed velocity level is 20 times lower (0.1 cm/s instead of 2.3 cm/s).

Figure 9c, d show the amount of CO_2 adsorbed at the end of each step without and with recycling, respectively. It is clear that the adsorption profile of CO_2 is reverse with that of CH_4 . The highest values of adsorbed CO_2 are found at the bottom of the column. Unlike CH_4 , the variations in the amount of CO_2 adsorbed between steps are significant, reflecting the greater kinetic ability of this component to adsorb and desorb with this adsorbent. We can also note that the implementation of recycling increases the variations of adsorbed quantities along the column and from one stage to another. It is during the ADS3_Ref step that the CO_2 adsorbed amount at the bottom of the column is at

Fig. 8 Temperature profile at three different axial positions **a** without recycling and **b** with 60% recycling



its maximum. This value is 12Ncc/g higher with recycling, which justifies the lower quantity of CH_4 adsorbed at the bottom of the column (see Fig. 9a). On the other hand, it can be seen that at the end of the purge stages (BD2_ref), the quantity of CO_2 adsorbed is slightly higher with recycling (difference of +2.2Ncc/g), which means that the CMS desorbs less CO_2 . With the same desorption capacity, a slightly longer purge time is required to desorb the additional amount of adsorbed CO_2 (12Ncc/g).

5 Conclusion

In this work, we have considered the effect of VPSA cycle arrangement for biomethane production. The resulting VPSA unit composed of five columns is proposed as the best solution. It includes one recycle and three equalization steps for improving the biogas upgrade with a CH_4 purity target of 97%. Their performances are better than those obtained with a reference cycle composed of four columns and eight steps. However, the assumption of constant micropore diffusivities

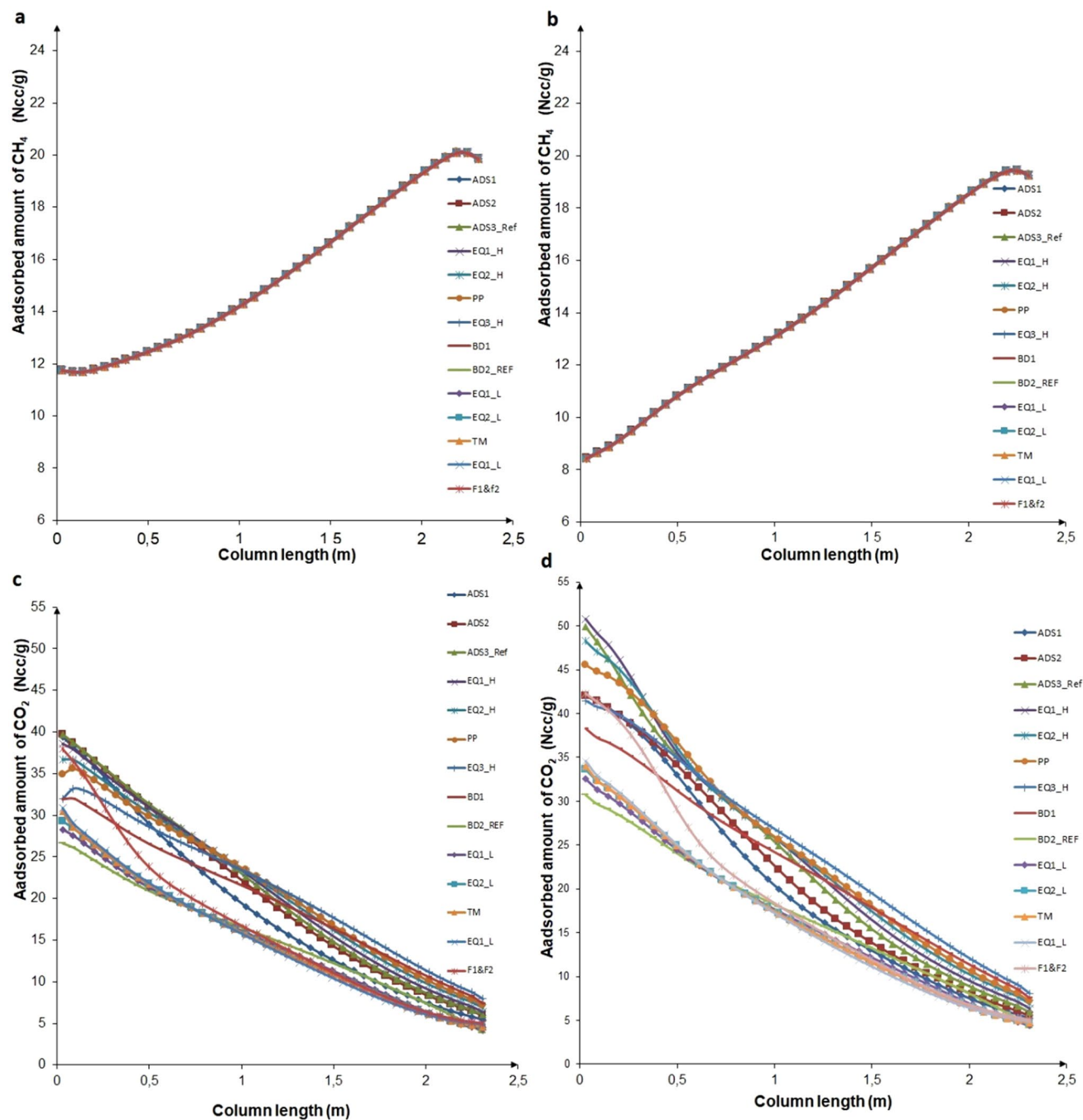


Fig. 9 Adsorbed amount of CH_4 and CO_2 at the end of each step as a function of the axial position without or with recycling: **a** CH_4 adsorbed amount without recycling, **b** CH_4 adsorbed amount with

60% recycling, **c** CO_2 adsorbed amount without recycling, and **d** CO_2 adsorbed amount with 60% recycling

used for this simulation study as a first approximation for the cycle screening study needs to be revisited at a further stage with the more detailed model as described in paragraph 3.1.

The initial analysis of the simulation results of the cycle without recycling showed that 20% of the CH_4 was lost during the purge steps, especially the second one. To minimize

loss, a partial modification of the cycle configuration, by including a recycle step, was adopted. Part of the purge gas (rich in CO_2) flowing from the second purge step BD2_Ref was pressurized and injected at the bottom of the column in the last production period ADS3_Ref.

A series of simulations with different recycle ratio values were conducted to evaluate the impact of the recycling. Results indicate that it is indeed possible to increase the VPSA unit performance. This modification was very profitable since a 2% gain in CH₄ recovery was obtained for each additional 10% recycled fraction. However, this recycling led to a decrease in productivity since the recycled gas substitutes the feed flow rate.

The trade-off between sufficient CH₄ recovery (> 91.5%), specific energy consumption lower than 0.35 kWh/Nm³ and acceptable productivity is reached for a 60% recycling of the second purge of the cycle. The main configuration characteristics of the optimized cycle (5 columns, 3 equalization steps, recycling of at least half of the second purge) are a priori acceptable in an industrial application.

Acknowledgements The authors are grateful to Air Liquide for financial support.

References

- Augelletti, R., Conti, M., Annesini, M.C.: Pressure swing adsorption for biogas upgrading. A new process configuration for the separation of biomethane and carbon dioxide. *J. Clean. Prod.* **140**, 1390–1398 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.013>
- Canevesi, R.L.S., Andreassen, K.A., Silva, E.A., Borba, C.E., Grande, C.A.: Evaluation of simplified pressure swing adsorption cycles for bio-methane production. *Adsorption*. **25**, 783–793 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00049-x>
- Cavenati, S., Grande, C.A., Rodrigues, A.E.: Upgrade of methane from landfill gas by pressure swing adsorption. *Energy Fuels*. **19**, 2545–2555 (2005). <https://doi.org/10.1021/ef050072h>
- Cavenati, S., Grande, C., Rodrigues, A.: Separation of CH₄/CO₂/N₂ mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas. *Chem. Eng. Sci.* **61**, 3893–3906 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.01.023>
- Da Silva, F.A., Silva, J.A., Rodrigues, A.E.: A general package for the simulation of cyclic adsorption processes. *Adsorption*. **5**, 229–244 (1999). <https://doi.org/10.1023/A:1008974908427>
- Effendy, S., Xu, C., Farooq, S.: Optimization of a pressure swing adsorption process for nitrogen rejection from natural gas. *Ind. Eng. Chem. Res.* **56**, 5417–5431 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00513>
- Erden, L., Ebner, A.D., Ritter, J.A.: Separation of landfill gas CH₄ from N₂ using pressure vacuum swing adsorption cycles with heavy reflux. *Energy Fuels*. **32**, 3488–3498 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03534>
- Fougerit, V., Pozzobon, V., Pareau, D., Théoleyre, M.-A., Stambouli, M.: Experimental and numerical investigation binary mixture mass transfer in a gas–liquid membrane contactor. *J. Membr. Sci.* **572**, 1–11 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.042>
- Grande, C.A., Blom, R.: Utilization of dual-PSA technology for natural gas upgrading and integrated CO₂ capture. *Energy Procedia*. **26**, 2–14 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.06.004>
- Grande, C.A., Rodrigues, A.E.: Biogas to fuel by vacuum pressure swing Adsorption I. Behavior of equilibrium and kinetic-based adsorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 4595–4605 (2007). <https://doi.org/10.1021/ie061341+>
- Khunpolgrang, J., Yosantea, S., Kongnoo, A., Phalakornkule, C.: Alternative PSA process cycle with combined vacuum regeneration and nitrogen purging for CH₄/CO₂ separation. *Fuel* **140**, 171–177 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.100>
- Knaebel, K.S.: Multi-stage adsorption system for gas mixture separation, <https://patents.google.com/patent/US8211211B1/en?q=Knaebel%2c+K.+S.+Multi-Stage+Adsorption+System+for+Gas+Mixture+Separation.+Patent+US8211211+B1%2c+2012.> (2012)
- Olajossy, A., Gawdzik, A., Budner, Z., Dula, J.: Methane separation from coal mine methane gas by vacuum pressure swing adsorption. *Chem. Eng. Res. Des.* **81**, 474–482 (2003). <https://doi.org/10.1205/026387603765173736>
- Poulléau, J.: Caractérisation des BIOGAZ Bibliographie Mesures sur sites. 82 (2002)
- Qinglin, H., Farooq, S., Karimi, I.: Binary and ternary adsorption kinetics of gases in carbon molecular sieves. *Langmuir* (2003). <https://doi.org/10.1021/la0270791>
- Qinglin, H., Farooq, S., Karimi, I.A.: Prediction of binary gas diffusion in carbon molecular sieves at high pressure. *AIChE J.* **50**, 351–367 (2004). <https://doi.org/10.1002/aic.10032>
- Radhakrishnan, K.: Description and Use of LSODE, the Livermore Solver for Ordinary Differential Equations. 124
- Rasi, S.: Biogas composition and upgrading to biomethane. (2009)
- Rasi, S., Veijanen, A., Rintala, J.: Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy*. **32**, 1375–1380 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.10.018>
- Reinhold, H.E., D’Amico, J.S., Knaebel, K.S.: Natural gas enrichment process, <https://patents.google.com/patent/US5536300A/en>, (1996)
- Rocha, L.A.M., Andreassen, K.A., Grande, C.A.: Separation of CO₂/CH₄ using carbon molecular sieve (CMS) at low and high pressure. *Chem. Eng. Sci.* **164**, 148–157 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.01.071>
- Ruthven, D.M.: Principles of adsorption and adsorption processes. Wiley, Hoboken (1984)
- Ruthven, D.M.: Diffusion of oxygen and nitrogen in carbon molecular sieve. *Chem. Eng. Sci.* **47**, 4305–4308 (1992). [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(92\)85108-N](https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)85108-N)
- Ryckeboosch, E., Drouillon, M., Vervaeen, H.: Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass Bioenerg.* **35**, 1633–1645 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.033>
- Santos, M.S., Grande, C.A., Rodrigues, A.E.: New cycle configuration to enhance performance of kinetic PSA processes. *Chem. Eng. Sci.* **66**, 1590–1599 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.12.032>
- Shafeyan, M.S., Wan Daud, W.M.A., Shamiri, A.: A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. *Chem. Eng. Res. Design.* **92**, 961–988 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.08.018>
- Sircar, S.: Pressure swing adsorption. *Appl. Catal.* (2002). <https://doi.org/10.1021/ie0109758>
- Voss, C.: Applications of pressure swing adsorption technology. *Adsorption*. **11**, 527–529 (2005). <https://doi.org/10.1007/s10450-005-5979-3>
- Warren, K.: A techno-economic comparison of biogas upgrading technologies in Europe. (2012)

Publisher’s Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Biomethane production by adsorption technology: New cycle development, adsorbent selection and process optimization

Najib Chouikhi^{1, 2} · Federico Brandani² · Pluton Pullumbi² · Patrick Perre^{1,3} · François Puel¹

Supplementary Material

Reference cycle description

The reference cycle considered in this study is well studied in CO₂ capture and is a four column and an 8-step cycle. The sequence of the steps of the cycle for a single bed is reported in Figure 1.

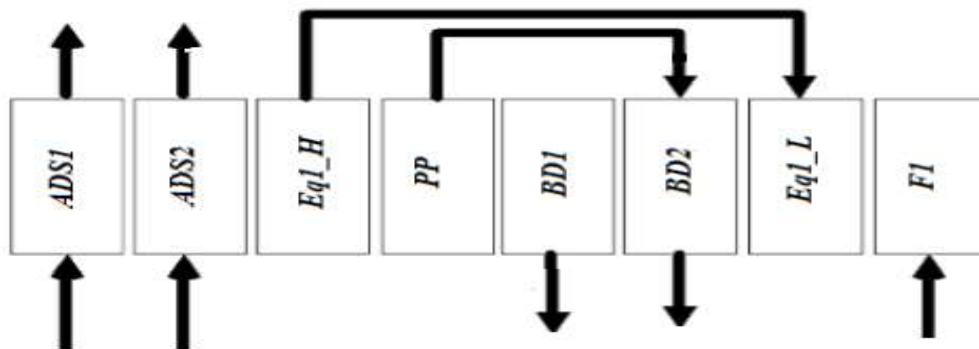


Figure 1 Reference cycle representation based on single bed sequence of 8 steps

(ADS1) Adsorption1, (ADS2) Adsorption2, (Eq1_H) equalization-depressurization, (PP) purge provide, (BD) Blowdown, (Eq1_L) equalization-pressurization, (F) Feed.

The 8 steps are regrouped into 4 phases:

The Production phase (PHASE 1) is composed of:

- Two adsorption production steps (ADS1; ADS2) wherein the biogas is fed to the bottom of the column at high pressure (8 bara), the adsorption occurs, and a CH₄-rich product is obtained at the top of the column (pure biomethane).

Affiliations

Francois Puel

francois.puel@centralesupelec.fr



¹ LGPM, Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, CentraleSupélec, Université Paris-Saclay, 3 rue Joliot-Curie, 91192 Gif-sur-Yvette, France

² Air Liquide, Paris Innovation Campus. 1, chemin de la Porte des Loges, 78350 Les Loges en Josas, France

³ LGPM, Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, CentraleSupélec, Université Paris-Saclay, SFR Condorcet FR CNRS 3417, Centre Européen de Biotechnologie et de Bioéconomie (CEBB), 3 rue des Rouges Terres 51110 Pomacle, France

The Depressurization phase (PHASE 2) is composed of the following sequence steps:

- One equalization depressurization step (Eq1_H), wherein the high-pressure gas present in the interstitial spaces of column 2 at the end of the adsorption phase is used to partially pressurize columns 4 which is in the Equalization pressurization step Eq1_L.
- One purge provides step (PP) wherein column 2 (opened at the top and closed at the bottom) is connected to column 3 (which is in the BD2) to depressurize the column and push the impurities.

The Regeneration phase (PHASE 3) is composed of the following sequence steps:

- One blowdown step (BD1) wherein the regeneration is started. Column 3 (closed in the top and opened in the bottom) is depressurized until atmospheric pressure to start the desorption of the CO₂.
- One blowdown step (BD2), wherein the regeneration is completed by feeding the column at low pressure using a vacuum pump.

The Pressurization phase (PHASE 4) is composed of the following sequence steps:

- An equalization pressurization step (Eq1_L), wherein column 4 is partially pressurized with the high-pressure gas extracted from column 2 during the Eq1_H step.
- One pressurization step (F1), wherein the column is pressurized with the biogas feed.

The simulation results of the reference (Table 1) cycle showed that 26% of the methane was lost during the two blowdown steps.

Table 1 Simulation results of the reference cycle

Run #	P _{ads} (bara)	P _{des} (bara)	Cycle duration(s)	Recycle ratio (%)	Methane Purity (%)	Methane Recovery (%)	Productivity (Nm ³ /(h.m ³))	Biogas flowrate (Nm ³ /h)	Specific energy consumption (kWh/Nm ³)
1	8	0.5	680	0	97	74.3	32	701	0.31

Figure 2 shows the pressure profile and the mole fractions of CO₂ and CH₄ in the gas phase at the bottom of the column. The adsorption pressure remains constant at 8 bara during the adsorption steps (ADS1 and ADS2) which is consistent as the pressure is a controlled parameter. During the second purge step BD2, a vacuum pump is used to evacuate the CO₂. The pressure was reduced to 0.5 bara to create the condition for gas desorption. The molar fraction of methane at the bottom of the column remains constant during the first four steps. This fraction drops from 60% to 15% at the end of BD1. During the BD2 step, the methane fraction at the bottom of the column increases to 0.42, which means that at the end of the BD2, 42% of the purge gas is methane. This explains the low CH₄ recovery level of the process.

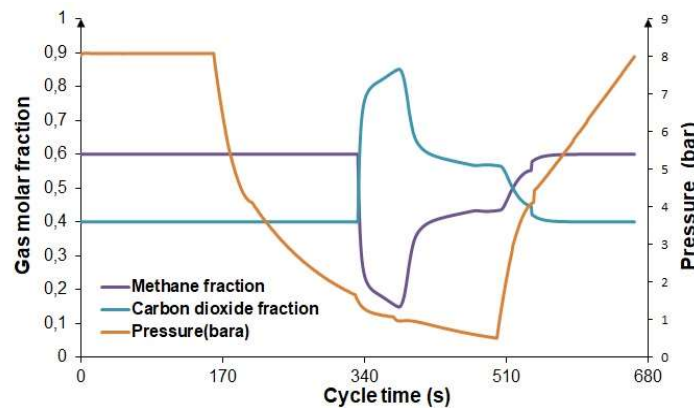


Figure 2 Pressure profile and gas molar fraction at the bottom of the column

Figures 3a and 3b presents respectively the adsorbed amount of CH₄ and CO₂ at the end of each step as a function of the axial position. The increase of CH₄ adsorbed in the CMS in the axial position reflects the composition of the gas in the column, which is increasingly purer. The adsorbed quantities of methane at the end of each step are similar over the entire height of the column. This unexpected profile means that once the cyclic equilibrium state is reached, the already adsorbed methane does not desorb during the purge phase. The adsorption profile of CO₂ is reverse with that of CH₄. The highest values of adsorbed CO₂ are found at the bottom of the column. Unlike CH₄, the variations in the amount of CO₂ adsorbed between steps are significant, reflecting the greater kinetic ability of this component to adsorb and desorb with this adsorbent.

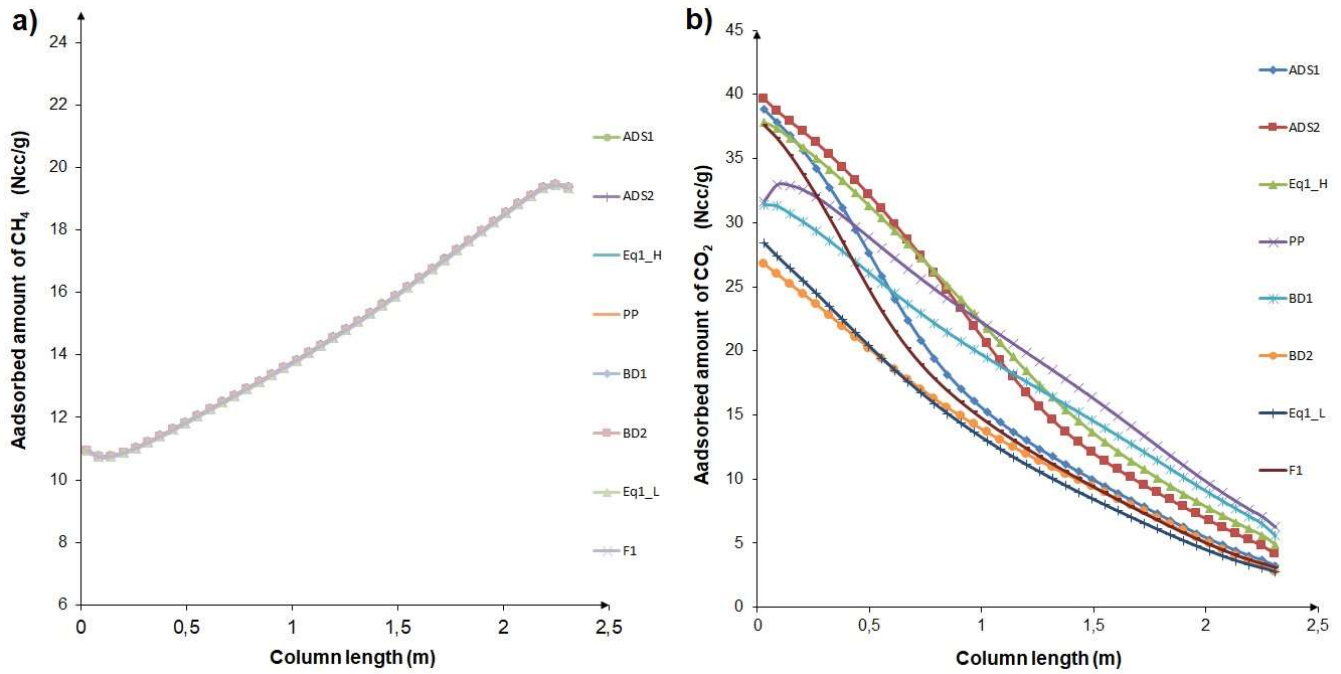


Figure 3 Adsorbed amount of CH₄ and CO₂ at the end of each step as a function of the axial position with the reference cycle
a) CH₄ adsorbed amount, b) CO₂ adsorbed amount

Case with low desorption pressure ($P_{des} = 0.1 \text{ bara}$) for the new cycle

A new cycle with 5 columns and 15 steps is discussed in the article. Additional simulations (see Table 2) were performed using a lower desorption pressure level (0.1 bara) for the BD2_ref step to see its impact on the adsorbed methane quantity profile.

The impact of this operating parameter was not significant on the adsorbed amount of methane profile at the end of each step (see Figure 4), only the maximum amount of methane adsorbed was decreased to 17.3 Ncc/g. This means that even with a desorption pressure of 0.1 bara the desorption of methane from the CMS is not greatly improved. Finally, it should be noted that the diminution of the desorption pressure significantly increases the methane recovery rate to 97%. This is also accompanied by an increase in the specific energy of biomethane production (0.56 kWh/Nm³).

Table 2 Simulation results of the new cycle (case with $P_{des} = 0.1 \text{ bara}$)

Run #	P_{ads} (bara)	P_{des} (bara)	Cycle duration(s)	Recycle ratio (%)	Methane Purity (%)	Methane Recovery (%)	Productivity (Nm ³ /(h.m ³))	Biogas flowrate (Nm ³ /h)	Specific energy consumption (kWh/Nm ³)
New Cycle									
11	8	0.1	725	60	97	97.0	22.3	971	0.56

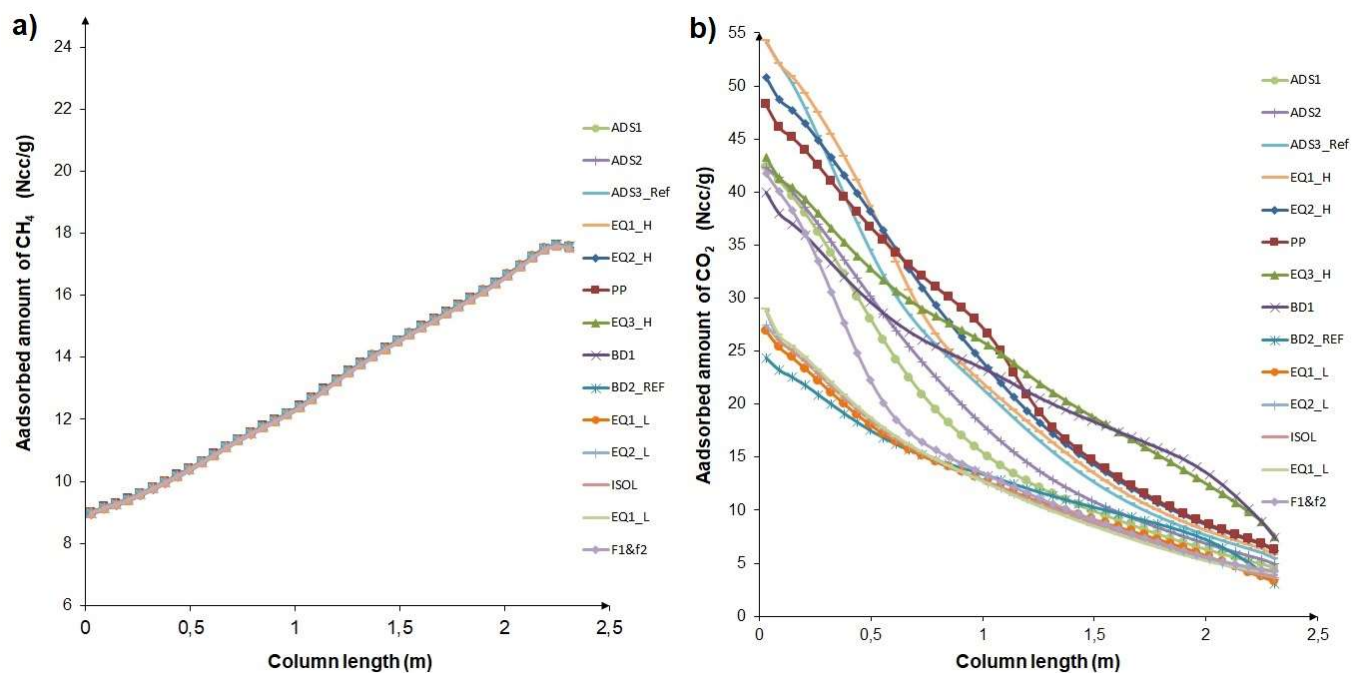


Figure 4 Adsorbed amount of CH_4 and CO_2 at the end of each step as a function of the axial position with 60% recycling and $P_{\text{des}}=0.1 \text{ bara}$ a) CH_4 adsorbed amount with 60% recycling, b) CO_2 adsorbed amount with 60% recycling

Titre : Production de biométhane à partir de biogaz par technologie de séparation par adsorption PSA : optimisation numérique par approche multi-échelle

Mots clés : *Biométhane, Biogaz, Adsorption ; Procédé PSA, Tamis moléculaire de carbone (CMS), Modélisation, Simulation de procédé.*

Résumé : A mesure que l'intérêt mondial pour les énergies renouvelables s'intensifie, la production de biogaz ne cesse de croître, car elle est une source renouvelable et propre. La technologie de séparation par adsorption modulée en pression (Pressure Swing Adsorption ou PSA) se présente alors comme une des technologies intéressantes permettant la valorisation du biogaz en biométhane. La grande flexibilité du procédé PSA est liée en une certaine manière à sa complexité avec plusieurs paramètres de design et opératoires contrôlant les performances de l'unité de séparation. L'identification de ces paramètres par une approche expérimentale est pratiquement impossible et une phase d'étude numérique est primordiale pour dimensionner l'unité, concevoir le cycle de pression et déterminer les conditions optimales de fonctionnement, avant tout essai expérimental. L'objectif général de la thèse a été centré sur le développement d'outils de simulation d'un procédé de purification de biométhane par technologie PSA.

Dans un premier temps, une simulation basée sur une modélisation dynamique monodimensionnelle non isotherme a été mise en place. Elle fait appel à un modèle cinétique d'adsorption de double force motrice (bi-LDF) pour décrire les échanges de matière intragranulaires. Le choix de l'adsorbant s'est porté sur un tamis moléculaire de carbone (CMS-3K) permettant d'assurer une grande sélectivité cinétique du dioxyde de carbone vis à vis du méthane (CH_4). Le cycle PSA a été optimisé pour obtenir une récupération du CH_4 de 92 % avec une consommation d'énergie spécifique modérée

de 0,35 kWh/Nm³, tout en respectant les spécifications de pureté d'injection dans le réseau national (97 % de CH_4). Les performances obtenues sont ainsi compatibles avec une exploitation industrielle. Ce cycle est composé de cinq colonnes et de quinze étapes incluant trois équilibrages et un recyclage de gaz de purge.

Le développement d'un modèle numérique multidimensionnel (3D) et multi-échelle (colonne/grain/cristal) permettrait d'estimer les limites des hypothèses et des corrélations utilisées dans les simulateurs usuels. La première étape consiste à simuler l'écoulement du gaz dans un lit d'adsorbant ayant un empilement la plus réaliste possible. Ainsi, lors de la seconde partie du travail de thèse, un lit constitué de billes inertes a été généré numériquement par calcul DEM (modélisation par éléments discrets) pour une colonne de taille de laboratoire. L'emploi d'OpenFOAM (logiciel CFD) a permis de calculer l'écoulement tridimensionnel d'un traceur dans la colonne. En parallèle une étude expérimentale du front de percée a été menée pour un lit de mêmes dimensions et caractéristiques. Les temps de percée et les coefficients de dispersion-diffusion calculés et mesurés sont similaires. Cependant la simulation présente quelques divergences de la concentration du traceur localement dans la colonne, en raison de difficultés de maillage. L'étape suivante consistera à prendre en compte des interactions grain-fluide en considérant des grains poreux d'adsorbant.

Title : Biomethane production from biogas by PSA adsorption separation technology: numerical optimization by multiscale approach

Keywords : *Biomethane, Biogas, Pressure swing adsorption PSA, Carbon molecular sieve (CMS) , Modelling, Process simulation,*

Abstract : As global interest in renewable energy intensifies, biogas production continues to grow as a clean, renewable source. Pressure Swing Adsorption (PSA) is considered as one of the most interesting technologies for the valorization of biogas into biomethane. The great flexibility of the PSA process is linked in some way to its complexity with several design and operating parameters which control the performance of the separation unit. The identification of these parameters by an experimental approach is practically impossible. A numerical study stage is essential for sizing the unit, designing the pressure cycle and identifying the optimal operating conditions before any experimental test. The general objective of the thesis was focused on the development of simulation tools for a biomethane purification process using PSA technology.

In a first stage, a simulation based on one-dimensional non-isothermal dynamic model, where the intragranular mass transfer kinetics was modelled using a double driving force (bi-LDF) approximation, was implemented. A carbon molecular sieve (CMS-3K) was selected. This adsorbent ensures a high kinetic selectivity of carbon dioxide with respect to methane (CH_4). The optimized cycle, composed of five columns and fifteen steps including three equalization steps and a purge gas recycling allowed a CH_4 recovery

of 92% with a moderate specific energy consumption of 0.35 kWh/Nm³, at the same time respecting the grid injection specifications (97% CH_4 purity). The performance obtained is thus compatible with industrial operation.

The development of a multidimensional (3D) and multi-scale (column/grain/crystal) numerical model would serve to evaluate the limits of the assumptions and correlations used in usual simulators. The first step consists in simulating the gas flow in an adsorbent bed having a realistic stacking. Thus, an inert packed bed was numerically generated by DEM calculation (discrete element modeling) for a column of laboratory size. The use of OpenFOAM (CFD software) allowed to calculate the three-dimensional tracer gas flow in the column. In parallel an experimental study of the breakthrough curves was carried out using a bed having the same dimensions and characteristics. The breakthrough times and the dispersion-diffusion coefficients calculated and measured were similar. However the simulation showed some divergences in the concentration of the tracer locally in the column, due to difficulties in meshing. The next step will consist in taking into account grain-fluid interactions by considering porous adsorbent grains.

Université Paris-Saclay

Espace Technologique / Immeuble Discovery

Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France